



HAL
open science

Machine thermique nano-électro-mécanique

Alexis Descombin

► **To cite this version:**

Alexis Descombin. Machine thermique nano-électro-mécanique. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1193 . tel-02387011

HAL Id: tel-02387011

<https://theses.hal.science/tel-02387011v1>

Submitted on 29 Nov 2019

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.



Université Claude Bernard  Lyon 1

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Opérée au sein de :

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 52
Physique et Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 18/10/2019, par :

Alexis Descombin

Machine thermique nano-électro-mécanique

Devant le jury composé de :

Mme JOURNET Catherine	Présidente
Mr COLLIN Eddy	Rapporteur
Mr LEGRAND Bernard	Rapporteur
Mme SALANCON Evelyne	Examinatrice
Mr AYARI Anthony	Directeur de thèse
Mr PERISANU Sorin	Invité

Table des matières

Introduction générale	vii
1 Introduction	1
1.1 Contexte et motivations	1
1.2 Les systèmes nano-électromécaniques	1
1.2.1 Les oscillateurs mécaniques	1
1.2.2 Les avantages des NEMS et leurs applications	4
1.3 Le facteur de qualité mécanique	4
1.3.1 Généralités sur le facteur de qualité	4
1.3.1.1 Facteur de qualité et amortissement	4
1.3.1.2 Réponse temporelle et réponse fréquentielle	6
1.3.1.3 Définition du facteur de qualité	7
1.3.1.4 Canaux de dissipation multiples	8
1.3.2 Atteindre un facteur de qualité élevé	9
1.3.2.1 Des températures cryogéniques	9
1.3.2.2 L'ingénierie de contact et de contrainte	9
1.3.2.3 Les pinces optiques	11
1.4 Les machines thermiques	12
1.4.1 Généralités sur les machines thermiques et la thermodynamique	12
1.4.1.1 Les différentes machines thermiques	12
1.4.1.2 Le rendement des machines thermiques	13
1.4.1.3 Les machines thermiques en pratique	16
1.4.2 Des machines thermiques innovantes	18
1.4.2.1 Miniaturisation des machines thermiques	18
1.4.2.2 Machines continues	19
2 Contrôle en tension de facteurs de qualité de nanotubes de carbone	29
2.1 Introduction	29
2.2 Emission de champ	29
2.2.1 Introduction historique	29
2.2.2 Arracher des électrons à un métal	30
2.2.3 Modèle d'émission de champ	31
2.2.3.1 A température nulle	31
2.2.3.2 Facteur d'amplification	32
2.2.3.3 A température non nulle	34
2.3 Présentation du système expérimental	35
2.3.1 Croissance des échantillons	35
2.3.1.1 Fabrication d'une pointe	35
2.3.1.2 Nettoyage et préparation de la pointe	36
2.3.1.3 Croissance <i>in situ</i>	39

2.3.2	Mesure de résonance mécanique	41
2.4	Mécanique d'un nanotube de carbone en vibration	44
2.4.1	Mécanique d'une tige en vibration	44
2.4.1.1	Equation du mouvement	44
2.4.1.2	Résolution et conditions de bord	46
2.4.1.3	Ajustement de la fréquence de résonance : le tuning	48
2.4.2	Dissipation d'énergie dans les résonateurs mécaniques	50
2.4.2.1	Dissipation visqueuse	50
2.4.2.2	Dissipation viscoélastique	51
2.4.2.3	Viscoélasticité dans un nanotube de carbone	54
2.5	Facteurs de qualité de nanotubes de carbone sous tension à température ambiante	57
2.5.1	Choix du modèle de dissipation	57
2.5.1.1	Dilution	57
2.5.1.2	Dissipation viscoélastique	58
2.5.1.3	Ancrage mou	59
2.5.1.4	Ancrage ajustable en tension	60
2.5.2	Algorithmes d'ajustement	61
2.5.2.1	Modèle de dilution et principe de l'algorithme	61
2.5.2.2	Viscoélasticité	62
2.5.2.3	Viscoélasticité et ancrage mou	62
2.5.2.4	Modèle final : Viscoélasticité et ancrage mou ajustable en tension	63
2.6	Résultats	63
2.6.1	Comparaison des modèles	63
2.6.2	Application du modèle à l'ensemble des échantillons	65
2.6.3	Déformée des nanotubes	67
2.6.4	Rupture de l'ancrage	72
2.6.5	Bruit de force et longueur	73
2.7	Discussion	75
2.7.1	Approximations	75
2.7.2	Dissipation à l'ancrage	76
2.7.3	Auto oscillations	78
2.7.3.1	Principe d'auto oscillation	79
2.7.3.2	Auto oscillations dans un nanotube de carbone en émission de champ	80
2.7.3.3	Estimation du critère ωRC	82
2.8	Conclusion	82
3	Machine thermique mécanique stochastique	87
3.1	Introduction	87
3.2	Cycle de Carnot	87
3.3	Théorie de la thermodynamique stochastique	89
3.3.1	Travail et chaleur	89
3.3.2	Transformations thermodynamiques	92
3.3.2.1	Transformation isotherme	92
3.3.2.2	Transformation adiabatique	92
3.4	Fabrication des échantillons	93
3.4.1	Perturbation de la fréquence de résonance	94
3.4.2	Réalisation expérimentale	97
3.5	Dispositif expérimental	100
3.5.1	Détection optique	100

3.5.2	Mesures basse fréquence	101
3.5.3	Mesures haute fréquence	103
3.5.3.1	Circuit électrique	103
3.5.3.2	Fréquence et largeur de la résonance	105
3.5.3.3	Effet de chauffage	107
3.6	Réglages du détecteur synchrone	112
3.6.1	Rappels sur la détection synchrone	112
3.6.2	Bande passante et échantillonnage	115
3.6.3	Correction du filtre	116
3.6.3.1	Théorie	116
3.6.3.2	Mesure de la fonction de réponse	117
3.7	Réalisation d'un cycle de Carnot	117
3.7.1	Paramètres pertinents	117
3.7.2	Mise en équation du cycle de Carnot	118
3.7.3	Valeur attendues de travail et de chaleur	120
3.7.3.1	Transformation 1 → 2 : détente isotherme	120
3.7.3.2	Transformation 2 → 3 : détente adiabatique	120
3.7.3.3	Transformation 3 → 4 : compression isotherme	121
3.7.3.4	Transformation 4 → 1 : compression adiabatique	121
3.7.4	Valeur attendue de rendement	121
3.7.5	Choix des paramètres	122
3.7.6	Rampes de tension	123
3.8	Mesure des grandeurs thermodynamiques	125
3.8.1	Discretisation sur une branche	125
3.8.2	Impact du bruit	126
3.9	Moyennage du signal	128
3.9.1	Reproduction des données d'une rampe	128
3.9.2	Statistique sur plusieurs rampes	133
3.10	Réalisation expérimentale	134
3.10.1	Mesures statiques	136
3.10.2	Mesures dynamiques	138
3.10.2.1	Rampes isothermes	138
3.10.2.2	Cycle complet	141
3.10.2.3	Discussion	145
3.11	Conclusion	150
4	Machine thermique électrique	155
4.1	Introduction	155
4.2	Oscillations de Gundlach	156
4.2.1	A température nulle	157
4.2.2	A température non nulle	159
4.3	Simulation des oscillations de Gundlach	160
4.3.1	Détails sur l'algorithme	160
4.3.2	Effet de la température	161
4.3.3	Reproduction de résultats expérimentaux	163
4.4	Machine thermique électrique	164
4.4.1	Densité de courant	165
4.4.2	Flux de chaleur	167
4.4.3	Rendement	168
4.5	Résultats de simulation	168
4.5.1	Premier cas d'étude	168
4.5.2	Influence de la distance et du travail de sortie	170

4.5.2.1	$\phi_C(1, 95eV) < \phi_H(2, 5eV)$	170
4.5.2.2	$\phi_C(2, 5eV) > \phi_H(1, 95eV)$	172
4.5.2.3	$\phi_C(1, 95eV) < \phi_H(3, 5eV)$	174
4.5.2.4	$\phi_C(2, 95eV) < \phi_H(3, 5eV)$	174
4.5.2.5	$\phi_C(1, 95eV) = \phi_H(1, 95eV)$	175
4.5.2.6	Conclusion	175
4.5.3	Influence de la température	175
4.5.3.1	$\phi_C = 1, 95eV; \phi_H = 2, 5eV$; grande distance (5nm) . . .	176
4.5.3.2	$\phi_C = 2, 5eV; \phi_H = 1, 95eV$; grande distance (5nm) . . .	178
4.5.3.3	$\phi_C = 1, 95eV; \phi_H = 3, 5eV$; grande distance (5,68nm) .	178
4.5.3.4	$\phi_C = 1, 95eV; \phi_H = 2, 5eV$; petite distance (3,22nm) .	179
4.5.3.5	$\phi_C = 1, 95eV; \phi_H = 1, 95eV$; petite distance (3,22nm) .	180
4.5.3.6	$\phi_C = 1, 95eV; \phi_H = 1, 95eV$; grande distance (5 nm) .	180
4.5.3.7	Conclusion	181
4.5.4	Optimisation des résultats	181
4.6	Discussion	183
4.6.1	Courant thermoïonique	183
4.6.1.1	Densité de courant et flux de chaleur thermionique	184
4.6.1.2	Impact sur les résultats	186
4.6.2	Transfert thermique radiatif	188
4.7	Conclusion	189
Conclusion générale		195
Annexes		197
Annexe A Compléments sur le calcul de la densité de courant J		197
A.1	Intégration dans l'espace des énergies	197
A.2	Calcul à température non nulle	198
Annexe B Erreur sur un ajustement a N parametres		201
B.1	Méthode des moindres carrés avec poids	201
B.2	Coordonnées sphériques en dimension N	202
B.3	Angle solide en dimension N	203
B.4	Distribution de $\Delta\chi^2$	204
B.5	Erreur sur les paramètres	205
B.6	Généralisation aux autres paramètres	209
B.7	Changement des paramètres	210
Annexe C La physique du bruit		211
C.1	Les phénomènes aléatoires	211
C.2	Ergodicité	211
C.3	Distribution statistique	214
C.4	Théorème central limite	215
C.5	Bruit Blanc	218
C.5.1	Généralités	218
C.5.2	Exemples de bruits blanc gaussiens	219
C.5.2.1	Le bruit Johnson	219
C.5.2.2	Le mouvement brownien	219
C.5.2.3	Le bruit de grenaille	220
C.6	Le théorème de fluctuation dissipation	220
C.7	Le calcul stochastique	222

Introduction générale

L'objectif de cette thèse est l'étude des échanges et de la dissipation d'énergie aux échelles mésoscopiques, à travers l'étude de nanotubes, de nanofils ou de pointes taillées. Notre intérêt pour la dissipation d'énergie nous portera vers les NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) et leur facteur de qualité. Pour étudier les échanges d'énergie nous nous intéresserons à la thermodynamique aux petites échelles et notamment aux machines thermiques qui exploitent les échanges d'énergie pour extraire un travail utile (mécanique, électrique...).

Le premier chapitre de ce manuscrit s'intéresse à l'état de l'art pour les différents thèmes abordés dans cette thèse ainsi qu'à l'introduction de certains concepts. Le second chapitre se concentrera sur la dissipation d'énergie et plus particulièrement sur le facteur de qualité de nanotubes de carbone mono-paroi à température ambiante et sur la façon de l'augmenter par application d'une tension électrique. Le troisième chapitre s'intéresse aux machines thermiques stochastiques (cyclique) et à la réalisation de l'une d'entre elles à base de nanofil vibrant sous ultra haut vide. Le but dans un premier temps est de réaliser un cycle de Carnot permettant d'atteindre le rendement du même nom. Le quatrième et dernier chapitre s'intéresse aux machines thermiques continues et étudie un prototype de machine thermique électrique basé sur des effets de résonance d'effet tunnel qui pourrait être une amélioration du principe des machines thermoïoniques.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte et motivations

Les nanotechnologies font partie depuis plusieurs années des technologies clés établies par la commission européenne et celle-ci met l'accent sur leur développement et leur compétitivité dans un projet dénommé Horizon 2020 [1]. Certains ont très tôt mesuré l'impact potentiel de ces nanotechnologies comme R. Feynman, célèbre physicien du 20ème siècle, lors de son discours "*Plenty of Room at the bottom*" [2]. Les nanotechnologies et la nanoscience en général traitent de structures à peine visibles au microscope optique mais pourtant bien plus grosses que des atomes ou des molécules. Elles contiennent donc trop de matière pour être appréhendées par la physique quantique mais les effets quantiques y sont visibles et le système n'est pas simplement gouverné par les lois macroscopiques. Le domaine d'étude est celui de la physique mésoscopique, à mi chemin entre la physique microscopique et la physique macroscopique. C'est à l'échelle mésoscopique que peuvent apparaître de nouveaux comportements issus des propriétés des systèmes collectifs [3]. L'exploitation des nanotechnologies dépend de la compréhension de ces propriétés.

L'étude des nanotechnologies, et notamment celle des NEMS, a découlé naturellement de la réussite des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems). Ce champ d'étude a été développé suite à la volonté de réduire la taille des composants électroniques pour des problèmes d'encombrement. En effet depuis quelques décennies la densité de transistor dans un micro-processeur augmente quasi exponentiellement (Loi de Moore, voir figure 1.1). Les MEMS et les NEMS s'intéressent au couplage entre les propriétés électroniques et les propriétés mécaniques des systèmes, notamment les phénomènes de résonance, pour créer de nouveaux composants. Les MEMS, dont les applications les plus citées sont les dispositifs piézoélectriques à jet d'encre pour les imprimantes ou les accéléromètres se sont pleinement répandus dans l'industrie. En revanche l'étude des NEMS est encore majoritairement exclusive aux laboratoires de recherche. Une introduction à ce domaine peut être trouvée dans ces différentes sources : [4, 5, 6].

1.2 Les systèmes nano-électromécaniques

1.2.1 Les oscillateurs mécaniques

Un objet écarté de sa position d'équilibre puis relâché qui effectue des va-et-vient autour de cette position est un oscillateur. Les oscillateurs mécaniques sont une brique de base dans la modélisation de problèmes physiques, et pour cause les systèmes oscillants autour de

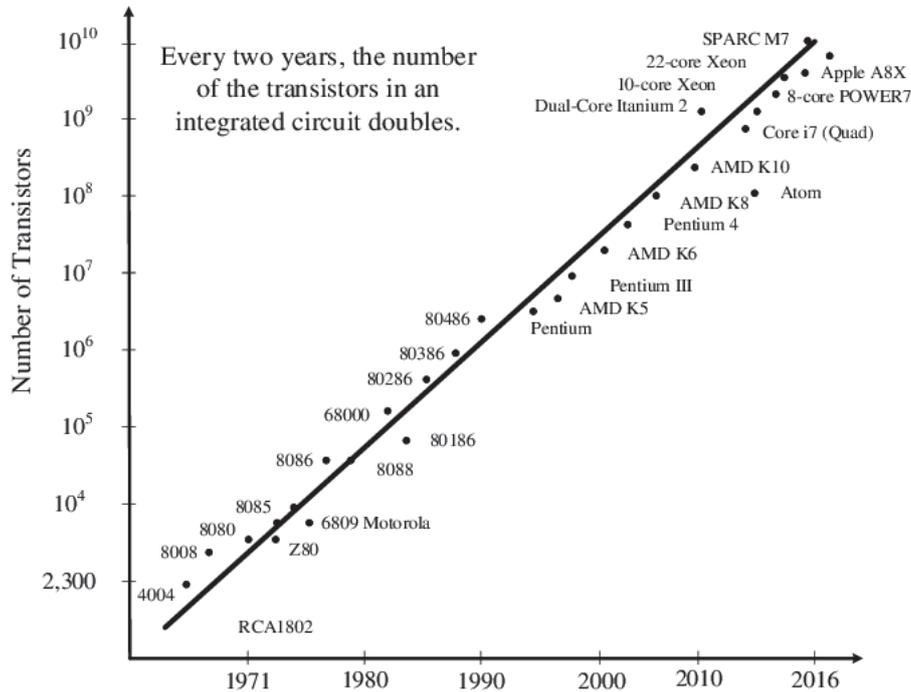


Figure 1.1 – Nombre de transistor par microprocesseur en fonction de l’année d’introduction sur le marché.

nous sont nombreux : le mouvement du pendule d’une horloge, le tangage ou le roulis d’un bateau dû aux vagues, les vagues elles même, le mouvement d’une balançoire, les cordes d’un instrument, le battement d’un cœur... Un tel système est en général caractérisé par une fréquence, appelée fréquence de résonance, à laquelle il est plus enclin à vibrer. Cette fréquence est liée à la forme géométrique de l’objet et à des propriétés physiques telles que la densité.

Outre leur omniprésence qui nous a amené à apprendre à les modéliser pour les comprendre en partant de l’élémentaire système masse+ressort, les oscillateurs mécaniques représentent une interface avec la nature. L’étude d’un oscillateur (sa fréquence de résonance, son amplitude de vibration...) et de la modification de son comportement via son interaction avec l’environnement extérieur nous donne accès à la mesure de phénomènes physiques qui pourraient être difficilement accessibles autrement, que ce soit à cause de leur nature ou de l’échelle à laquelle ils s’appliquent. Par exemple en 1798, H. Cavendish mesura la déflexion statique d’un pendule de torsion, constitué de sphères en plomb positionnées aux deux extrémités d’un bras horizontal de deux mètres, due à la force gravitationnelle exercée par d’autres sphères en plomb placées à proximité [7], il déduisit de ces résultats la densité de la Terre. Cette expérience historique revient en fait à déterminer la constante gravitationnelle G avec une erreur de l’ordre de 1%. Foucault montra en 1851, grâce au changement de plan d’oscillation d’un pendule de deux mètres, que la Terre tourne sur elle-même [8]. En 1929 E. Rüchardt mesura le ratio des capacités thermiques noté $\gamma = C_P/C_V$ avec C_P la capacité thermique isobare et C_V la capacité thermique isochore. Pour cela il utilisa une balle rebondissant sur un coussin de gaz [9]. En 1935, A.D. Misener observa une anomalie dans l’amortissement d’un pendule de torsion centimétrique plongé dans de l’Hélium à très basse température préfigurant sa superfluidité [10].

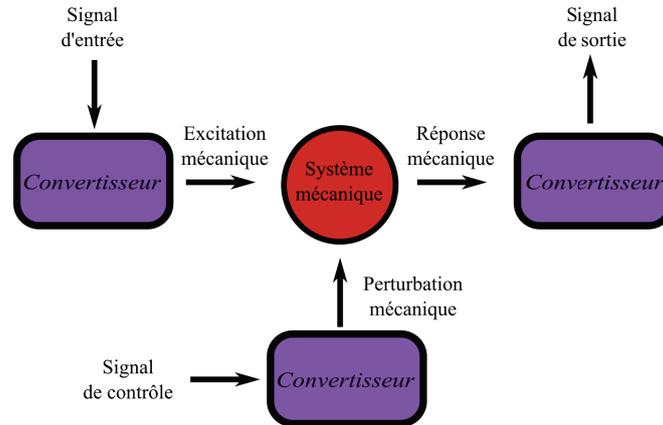


Figure 1.2 – Schéma du principe général d'un NEMS

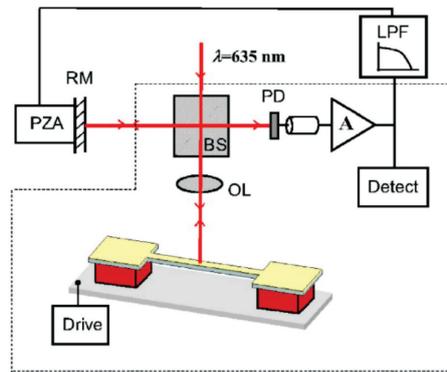


Figure 1.3 – Exemple de NEMS [11] : un nanofil de silicium doublement encastré est monté sur une plaque. On peut faire vibrer cette plaque, typiquement avec un moteur piézoélectrique pour exciter la résonance du nanofil. Un interféromètre optique permet de détecter la vibration qui est ensuite convertie en signal électrique par une photodiode.

Un NEMS est un oscillateur mécanique à l'échelle mésoscopique pour lequel l'interface avec l'extérieur est gérée par des phénomènes électriques. La figure 1.2 illustre le concept général d'un NEMS : un signal électrique est traduit en excitation mécanique pour notre résonateur mésoscopique (dans le cas où l'on veut exciter le système, sinon cette étape est optionnelle) puis la réponse mécanique est transformée en signal électrique pour être mesurée. Il est également possible d'appliquer toute une variété de perturbations mécaniques pour modifier la résonance de l'oscillateur. La figure 1.3 montre un exemple de ce genre de système. Dans ce cas le système mécanique est un nanofil de silicium doublement encastré. Un signal électrique permet d'exciter la résonance via par exemple un moteur piézoélectrique monté sur une plaque en dessous du système. Un interféromètre optique permet une détection précise du mouvement qui est converti en signal électrique avec une photodiode [11].

1.2.2 Les avantages des NEMS et leurs applications

Les NEMS ont de nombreux avantages. Dans un système mécanique, typiquement un système masse ressort, la fréquence de résonance peut s'exprimer comme $2\pi f_0 = \sqrt{k/m}$ avec k la raideur du ressort et m la masse de l'oscillateur. Il s'avère que la vibration d'un NEMS peut mathématiquement s'apparenter à un système masse ressort avec une masse et une raideur effectives [12]. Les NEMS ayant de faibles masses (jusqu'à 10^{-18} grammes), ils peuvent atteindre de hautes fréquences de résonance, et donc des temps de réponse rapides, sans la nécessité d'être très rigides.

Une autre caractéristique est qu'ils dissipent peu d'énergie, ce qui est dû à leur facteur de qualité élevé (bien plus élevé que ceux des circuits électriques [6]). En conséquence ils sont extrêmement sensibles aux mécanismes de dissipation externe, ce qui est crucial pour un grand nombre de capteurs. En outre, le bruit thermomécanique y est réduit (ce bruit étant l'équivalent du bruit Johnson pour les circuits électrique, *i.e* des fluctuations de tension/position dues à l'interaction avec un bain thermique) car il est inversement proportionnel au facteur de qualité. Les variations aléatoires de position y sont fortement réduites, en faisant de bons candidats pour des capteurs de force ultra sensibles [13, 14]. La combinaison d'un bon facteur de qualité et d'une fréquence de résonance élevée en font également de bons candidats pour le traitement du signal [15].

Leur très faible masse les rend également extrêmement sensibles à un ajout d'une quantité infime de matière, en faisant d'exceptionnels capteurs de masse pouvant détecter des yoctogrammes ($10^{-24}g$) [16, 17, 18].

Du fait de leur très petite taille leur réponse spatiale est très localisée. De plus leur design peut être étudié de façon à ce que l'élément vibrant ne soit sensible qu'à des forces dans une direction spécifique. Cet aspect a largement été développé dans la création de sondes pour la microscopie notamment avec la microscopie à force atomique [19, 20].

Enfin les NEMS consomment très peu de puissance. La puissance fondamentale requise est dictée par le rapport entre l'énergie thermique $k_B T$ et le temps de réponse de l'oscillateur Q/ω_0 avec ω_0 la fréquence de résonance f_0 multipliée par 2π . A température ambiante, c'est à dire $300K$, la vibration d'un NEMS est noyée dans le bruit thermomécanique seulement s'il est alimenté avec une puissance d'un attowatt ($10^{-18}W$). En l'alimentant avec un picowatt ($10^{-12}W$) on peut alors espérer un rapport signal sur bruit de 10^6 . Ainsi l'opération d'un million de NEMS dans ces conditions ne consommerait qu'un microwatt ($10^{-6}W$), ce qui reste quatre ordres de grandeur inférieur au coût d'opération d'un processeur électronique conventionnel (comportant quelques dizaines de millions de transistors).

La table 1.1 présente un résumé pour différentes structures et leur sensibilité en force associée.

1.3 Le facteur de qualité mécanique

1.3.1 Généralités sur le facteur de qualité

1.3.1.1 Facteur de qualité et amortissement

Le facteur de qualité est une grandeur en mécanique qui est liée à la dissipation d'un système oscillant. Prenons le cas d'un système masse ressort. On obtient l'équation d'un tel système avec la seconde loi de Newton appliquée à la masse m en déplacement selon un axe \vec{x} :

1.3. LE FACTEUR DE QUALITÉ MÉCANIQUE

Structure	m_{eff}	Fréquence	Q	Sensibilité en force	Référence
Miroir millimétrique	100 mg	1 MHz	10000	$100 \text{ fN}/\sqrt{\text{Hz}}$	[21]
Levier micrométrique d'AFM	10 ng	50 kHz	50000	$1 \text{ fN}/\sqrt{\text{Hz}}$	[22]
Nanofil	100 fg	100 kHz	5000	$10 \text{ aN}/\sqrt{\text{Hz}}$	[23]
Nanotube	10 ag	5 MHz	50000	$10 \text{ zN}/\sqrt{\text{Hz}}$	[14]
Ion	15 yg	800 kHz	-	$400 \text{ yN}/\sqrt{\text{Hz}}$	[24]

Table 1.1 – Sensibilité en force de quelques résonateurs mécaniques (femto : 10^{-15} , atto : 10^{-18} , zepto : 10^{-21} , yocto : 10^{-24}).

$$m\ddot{x} + kx = 0 \tag{1.1}$$

Avec k la constante de raideur du ressort. Si on suppose qu'à $t = 0$ la masse était déplacée d'une distance x_0 par rapport à sa position d'équilibre en $x = 0$ alors cette équation admet pour solution $x(t) = \Re(x_0 \exp(i\omega_0 t)) = x_0 \cos(\omega_0 t)$ avec $k = m\omega_0^2$. La masse va osciller indéfiniment autour de sa position d'équilibre avec une amplitude absolue $2x_0$ et avec une pulsation ω_0 , l'énergie du système se conserve. Pour modéliser plus fidèlement ce qu'il se produit quand on fait l'expérience on introduit en général une force supplémentaire. Le rôle de cette force est de modéliser la dissipation d'énergie du système. A cause des frottements avec le milieu extérieur (avec l'air environnant, avec le support sur lequel repose la masse...), le système perd de l'énergie. On introduit donc une force de dissipation visqueuse avec un coefficient constant, et cette force est proportionnelle à la vitesse de déplacement de la masse (dans un milieu visqueux, à résistance égale il est plus coûteux de se déplacer plus vite).

$$m\ddot{x} + m\gamma_0\dot{x} + kx = 0 \tag{1.2}$$

Pour résoudre cette équation on cherche des solutions sous la forme $A \exp(rt)$, comme pour l'équation précédente. On aboutit à la résolution d'un polynôme caractéristique de second ordre :

$$r^2 + \gamma_0 r + \omega_0^2 = 0 \tag{1.3}$$

La variété des solutions obtenues dépend du signe du discriminant $\Delta = \gamma_0^2 - 4\omega_0^2$. Le cas qui nous intéresse le plus est celui du faible amortissement car les systèmes que nous étudierons par la suite sont sous vide, le frottement y est donc faible. Dans ce cas $\Delta = \gamma_0^2 - 4\omega_0^2 < 0$ et les solutions sont complexes. La partie réelle vaut :

$$x(t) = A \exp\left(-\frac{\gamma_0}{2}t\right) \cos(\omega_1 t + \phi) \tag{1.4}$$

Ou A et ϕ sont deux constantes déterminées par la position initiale et la vitesse initiale. On a $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma_0^2/4}$. On note généralement $\gamma_0 = \omega_0/Q$. Dans ce cas :

$$x(t) = A \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q}t\right) \cos(\omega_1 t + \phi) \tag{1.5}$$

On a toujours un système oscillant mais les oscillations diminuent jusqu'à ce que le système n'ait plus d'énergie. La vitesse à laquelle le système dissipe son énergie est lié à Q . Plus celui-ci est grand plus les oscillations diminuent lentement et moins l'oscillateur dissipe d'énergie.

1.3.1.2 Réponse temporelle et réponse fréquentielle

On veut maintenant faire le lien entre l'évolution temporelle de la réponse de l'oscillateur et sa réponse fréquentielle. Pour cela on reprend l'équation (1.2) et on soumet le système à une quelconque force $f(t)$ normalisée à la masse de l'oscillateur. Le passage dans l'espace de Fourier nous donne¹ :

$$-\omega^2 F\{x\} + i\omega\gamma_0 F\{x\} + \omega_0^2 F\{x\} = F\{f(t)\} \quad (1.6)$$

Où $F\{h\}$ est la transformée de Fourier d'une fonction $h(t)$. On définit une fonction de réponse :

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma_0\omega} \quad (1.7)$$

En outre le polynôme caractéristique est maintenant $P(i\omega) = -\omega^2 + i\gamma_0\omega + \omega_0^2$ et il admet deux solutions $\omega = i\gamma_0/2 \pm \omega_1$ avec $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma_0^2/4}$ ce qui correspond évidemment à l'étude précédente. Partant de l'expression de ω_1^2 on peut réécrire :

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \frac{i}{2\omega_1} \left[\frac{1}{i(\omega + \omega_1) + \frac{\gamma_0}{2}} + \frac{1}{i(\omega - \omega_1) + \frac{\gamma_0}{2}} \right] \\ &= \frac{i}{2\omega_1} F \left\{ [\exp(-i\omega_1 t) - \exp(i\omega_1 t)] H(t) \exp(-\frac{\gamma_0}{2} t) \right\} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Avec $H(t)$ la fonction Heaviside qui est la fonction marche ; elle vaut 1 pour $t \geq 0$ et 0 sinon. On en déduit que :

$$\chi(t) = \frac{1}{\omega_1} \sin(\omega_1 t) \exp(-\frac{\gamma_0}{2} t) \quad , t \geq 0 \quad (1.9)$$

La réponse temporelle de l'oscillateur est donnée par $x(t) = \chi(t) \star f(t)$ ou \star dénote le produit de convolution. Prenons $f(t) = \delta(t)$, δ étant la distribution de Dirac. Cela revient à étudier la relaxation du système après une excitation unitaire à $t = 0$. Temporellement on retrouve la même solution que le cas précédent si on prend comme conditions initiales un déplacement nul et une vitesse unitaire c'est à dire :

$$x(t) = \frac{1}{\omega_1} \sin(\omega_1 t) \exp(-\frac{\gamma_0}{2} t) \quad (1.10)$$

On comprend alors mieux le rôle de $H(t)$ dans l'équation (1.8) qui est d'assurer la causalité. $\chi(t)$ étant la réponse du système à une excitation unitaire survenue à $t = 0$, elle ne peut être définie pour des temps antérieurs.

1. On utilise pour la transformée de Fourier la convention suivante : $F\{x\}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \exp(-i\omega t) dt$.

Dans le domaine fréquentiel le module de $\chi(\omega)$ qui dicte l'amplitude de la réponse est une Lorentzienne de largeur $\gamma_0 = \omega_0/Q$. Il est donc totalement équivalent de parler de décroissance exponentielle d'oscillations sinusoïdales avec un temps caractéristique de $2/\gamma_0$ ou de réponse fréquentielle Lorentzienne avec une largeur γ_0 car on passe de l'un à l'autre par transformée de Fourier.

1.3.1.3 Définition du facteur de qualité

Il existe deux définitions courantes du facteur de qualité. La première que nous avons déjà évoqué sans vraiment l'expliquer utilise les grandeurs du domaine fréquentiel. Elle stipule que $Q = \omega_0/\gamma_0$, quand on a la réponse Lorentzienne le facteur de qualité est donc obtenu en divisant la fréquence centrale par la largeur. L'autre définition fait le lien entre l'énergie stockée dans l'oscillateur W et l'énergie dissipée par cycle d'oscillation ΔW : $Q = 2\pi W/\Delta W$. Le lien entre ces deux définitions n'est pas vraiment trivial puisque, bien qu'équivalentes, ces deux définitions ne peuvent pas se comparer telles quelles (terme à terme). Pour éclaircir cela nous revenons à l'équation de l'oscillateur et nous raisonnons énergétiquement. Supposons un oscillateur harmonique amorti forcé à sa fréquence de résonance :

$$m\ddot{x} + m\gamma_0\dot{x} + kx = F_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.11)$$

Le système va répondre à l'excitation à la fréquence de résonance avec une amplitude x_0 et un déphasage ϕ : $x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t - \phi)$. La force dissipative dans ce système est la force de frottement. L'énergie dissipée par cycle d'oscillation de durée T est (un travail étant par définition le produit de la force par le déplacement) :

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_0^T m\gamma_0 v dx \\ &= \int_0^T m\gamma_0 v^2 dt \\ &= \int_0^{2\pi/\omega_0} m\gamma_0 x_0^2 \omega_0^2 \sin^2(\omega_0 t - \phi) dt \\ &= mx_0^2 \pi \gamma_0 \omega_0 \end{aligned} \quad (1.12)$$

L'énergie stockée dans le système est la somme des énergies cinétique et potentielle moyennes :

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2}k \langle x^2 \rangle + \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle \\ &= m\omega_0^2 \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2}mx_0^2 \omega_0^2 \end{aligned} \quad (1.13)$$

On peut alors calculer le facteur de qualité :

2. largeur à -3dB

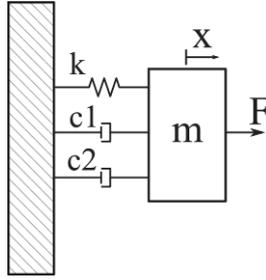


Figure 1.4 – Schéma du système masse (m) ressort (k) avec deux forces visqueuses modélisées par deux dissipateurs visqueux de coefficient $c_1 = m\gamma_1$ et $c_2 = m\gamma_2$. x est le déplacement de la masse par rapport à sa position d'équilibre et F est la force appliquée sur le système.

$$\begin{aligned}
 Q &= 2\pi \frac{W}{\Delta W} \\
 &= 2\pi \frac{\frac{1}{2} m x_0^2 \omega_0^2}{m x_0^2 \pi \gamma_0 \omega_0} \\
 &= \frac{\omega_0^2}{\gamma_0 \omega_0} \\
 &= \frac{\omega_0}{\gamma_0}
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Les deux définitions donnent bien exactement le même résultat mais il faut retenir que l'énergie stockée est en ω_0^2 et pas en ω_0 et l'énergie dissipée en $\gamma_0 \omega_0$ et pas en γ_0 .

1.3.1.4 Canaux de dissipation multiples

Supposons que l'on ait plusieurs canaux de dissipation, à chacun de ces canaux on peut attribuer un facteur de qualité. Comment exprimer alors le facteur de qualité global du système? Supposons que l'on ait un système masse ressort avec plusieurs forces de friction, chacune représentée par un dissipateur visqueux. La situation se représente comme sur la figure 1.4. Les différentes forces, indépendantes entre elles, s'appliquent en parallèle et chaque dissipateur visqueux a son propre coefficient : $c_1 = m\gamma_1$ et $c_2 = m\gamma_2$ associé à des facteurs de qualité Q_1 et Q_2 [25].

L'équation est alors :

$$m\ddot{x} + c_1\dot{x} + c_2\dot{x} + m\omega_0^2x = F \tag{1.15}$$

Le dissipateur visqueux équivalent est donc $c_{eq} = c_1 + c_2 = m(\gamma_1 + \gamma_2) = m\omega_0(\frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2})$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
 c_{eq} &= m\gamma_{eq} \\
 &= \frac{m\omega_0}{Q_{eq}} \\
 &= m\omega_0\left(\frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2}\right)
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

On a donc $Q_{eq}^{-1} = \sum_i Q_i^{-1}$. C'est le facteur de qualité le plus faible qui va dominer le facteur de qualité du système total. Si l'on étudie la dissipation d'un système on verra en majorité le processus qui dissipe le plus et qui masquera donc les autres.

1.3.2 Atteindre un facteur de qualité élevé

Atteindre un facteur de qualité extrêmement élevé reste un enjeu important pour de nombreuses applications. En effet les systèmes micro et nano-fabriqués approchent les limites fondamentales de la dissipation [26]. Une bonne compréhension des divers phénomènes de dissipation permet cependant d'atteindre des facteurs de qualité toujours meilleurs. Il existe pour cela une variété de méthodes.

1.3.2.1 Des températures cryogéniques

Comme nous l'avons vu précédemment, la dissipation totale dans un résonateur se décompose en différents canaux et il s'avère que certains d'entre eux sont sensibles à la température. Ainsi si ces derniers sont ceux qui dissipent le plus d'énergie, un changement de température peut aider à augmenter le facteur de qualité. Parmi les canaux fréquemment considérés on retrouve [27] : la dissipation visqueuse par frottement dans l'air, la dissipation thermoélastique (TED), les pertes de surface (SL) et les pertes à l'ancrage du résonateur. Pour ces différents canaux la dépendance en température du facteur de qualité est la suivante : $Q_{air} \propto 1/\sqrt{T}$ (à basse pression dans une chambre hermétique), $Q_{TED} \propto 1/T^a$ avec $a \sim 2, 36$. Dans une situation où ces mécanismes sont dominants une baisse de température s'accompagne donc d'une augmentation du facteur de qualité. Les deux autres types de dissipation ne dépendent pas de la température. La dissipation de surface devient importante pour des résonateurs de taille réduite car le ratio surface volume augmente. Sur la surface on peut avoir des impuretés, des adsorbats, des défauts d'arrangement cristallin qui peuvent induire une dissipation d'énergie. Ainsi réduire la taille d'un oscillateur augmente l'impact de ces défauts et peut s'accompagner d'une chute de facteur de qualité. Des modèles quantitatifs ont été développés pour modéliser ce phénomène [28] et expérimentalement un recuit permet d'augmenter significativement le facteur de qualité des oscillateurs de petite taille [29, 30]. La dissipation à l'ancrage sera abordée juste après cette section et il existe bien évidemment d'autres mécanismes de dissipation non évoqués ici.

Des simulations ont été menées pour des nanotubes de carbone mono feuillet en configuration encastré libre [31] via une méthode de dynamique moléculaire. Le résultat est présenté en figure 1.5, on y voit que le facteur de qualité a une dépendance en $1/T^{0,36}$ avec la température T . Des expériences à des températures cryogéniques ont été menées sur ces configurations et sur d'autres et des Q égaux voire supérieurs ont été atteints, avec des valeurs pouvant atteindre 10^6 [32]. En revanche à température ambiante les valeurs sont en dessous des prédictions et dénotent d'un manque de compréhension de certains mécanismes de dissipation.

1.3.2.2 L'ingénierie de contact et de contrainte

Outre le changement de température on peut faire varier le facteur de qualité en jouant sur des aspects plus mécaniques : il s'agit de l'ingénierie de contact (qui concerne la dissipation à l'ancrage que nous avons mis de côté précédemment) et de l'ingénierie de contrainte. L'ingénierie de contrainte exploite le phénomène appelé dilution de dissipation. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans le chapitre 2 mais nous l'expliquons succinctement ici. Si on reprend la formule $Q = \omega_0/\gamma_0$ alors on voit que si on augmente la fréquence de résonance ω_0 en conservant la largeur de la résonance γ_0 constante alors on augmente Q. Autrement dit on augmente la raideur de l'oscillateur sans ajouter de dissipation. Une

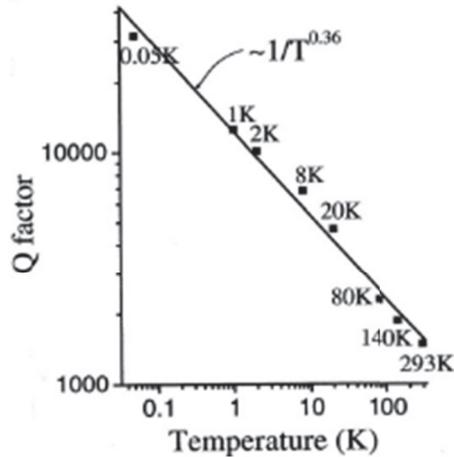


Figure 1.5 – Simulation de la référence [31] pour des nanotubes de carbone mono paroi en configuration encastré libre. La dépendance en température est en $1/T^{0.36}$.

façon simple de faire cela est de soumettre le résonateur à une contrainte. Le principe est le même que pour une corde de guitare : pour l'accorder on tire dessus ce qui a pour effet d'accroître sa fréquence de résonance. Il en va de même si on tire sur un nanofil par exemple [33]. Cette méthode est prometteuse car les matériaux 1D³ comme les nanofils ou 2D comme un feuillet de graphène peuvent supporter des contraintes bien plus grandes qu'un matériau identique mais massif (3D). L'ingénierie de contrainte a été développée dans d'autres domaines dans le but de modifier les propriétés des matériaux comme par exemple l'émission de lumière [34] et les propriétés électroniques [35, 36] par exemple. Dans ces études des contraintes extrêmement non homogènes sont utilisées. En revanche dans la majeure partie des études réalisées pour la dilution des contraintes faibles et uniformes ont été utilisées (généralement produites pendant la synthèse des matériaux). Cela est limitant mais la difficulté est de réussir à colocaliser la contrainte et la vibration mécanique.

Des avancées ont été faites dans ce domaine en exploitant par exemple l'optomécanique en cavité [37]. Dans cette étude la détection se fait par un système optique, ce qui permet d'avoir une haute sensibilité. Le principe est le suivant : un micro disque est couplé de façon évanescente à une fibre optique. Ce micro disque présente des modes optiques de galerie avec un haut facteur de qualité optique. Le résonateur mécanique à étudier est couplé en champ proche au micro disque. Sa vibration induit une variation temporelle de l'indice de réfraction de ce dernier et donc une modulation de l'intensité lumineuse qu'il transmet. En mesurant cette intensité lumineuse on peut remonter aux informations sur la vibration du résonateur. Comme les résonateurs optiques et mécaniques sont des structures physiques distinctes on peut réduire la taille du résonateur mécanique sans être limités par des phénomènes de diffraction. La figure 1.6.a) et b) présente le système utilisé dans cette référence. Ce type de géométrie utilisant un diapason comme résonateur mécanique permet d'obtenir une contrainte non homogène et d'atteindre des facteurs de qualité mécaniques de l'ordre de 10^5 à température ambiante. En revanche les pertes à l'ancrage limitent le facteur de qualité mécanique. En effet la vibration de l'oscillateur génère des ondes élastiques se propageant dans la structure. Une portion des ces ondes peut fuir pour se propager dans

3. Pour être qualifié de 2D un matériau doit avoir une de ses dimensions spatiales très petite devant les autres. Pour le graphène l'épaisseur est atomique mais la largeur et la longueur peuvent atteindre la centaine de nanomètres. Pour un nanofil on a une deuxième dimension qui est très petite (un cylindre avec un faible rayon mais très long) et le matériau est donc 1D

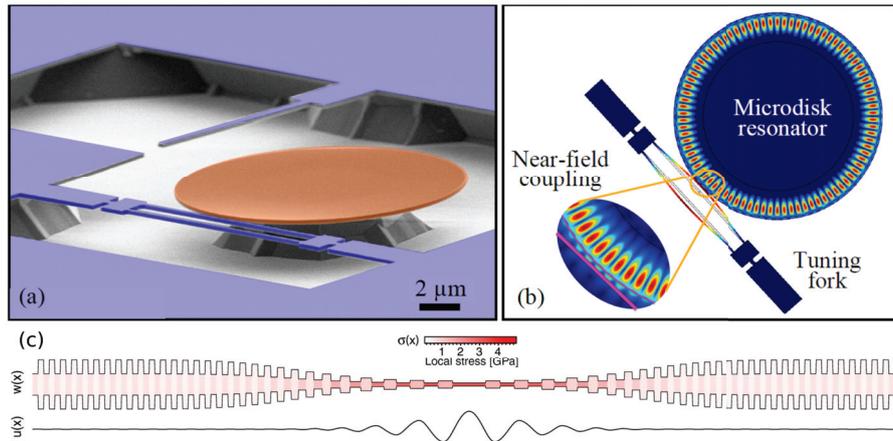


Figure 1.6 – **a)** Image MEB colorisée du système de la référence [37]. En bleu on peut voir le diapason qui est le résonateur mécanique (diapason ou tuning fork en anglais). En marron on peut voir le résonateur optique (un micro disque de Si_3N_4). **b)** Les couleurs montrent les formes du premier mode mécanique dans le plan et du mode optique de type "whispering gallery" $TE_{1,43}$. **c)** Système de la référence [38]. $w(x)$ est l'épaisseur et $u(x)$ est la déformée. On peut voir que la contrainte est concentrée au même endroit que l'amplitude maximale de vibration.

la structure supportant l'oscillateur, générant une perte d'énergie.

Le domaine de l'ingénierie des contacts s'est développé au début des années 2000 pour tenter de mieux appréhender la dissipation à l'ancrage et ainsi essayer de contourner cette difficulté. Malgré une variété d'études détaillées [39, 40, 41, 42] il reste difficile de concevoir un modèle prédictif exhaustif. Cependant des avancées expérimentales ont été réalisées avec un premier système conçu de telle sorte que les ancrages soient placés sur des nœuds des ondes élastiques [43], atteignant ainsi un facteur de qualité de 98 000. Une autre avancée a été faite avec l'introduction de micro motifs périodiques (cristaux phononiques) permettant de localiser les modes de vibration loin de l'ancrage et donc d'y réduire le mouvement et la courbure (ce qui est dénommé par ancrage mou) [44]. Cette méthode a permis d'atteindre un facteur de qualité d'environ 2.10^8 .

Peu après un système basé sur cristal phononique non uniforme a permis de combiner à la fois une contrainte forte localisée sur un mode mécanique et un ancrage mou, atteignant ainsi un facteur de qualité de 8.10^8 [38].

1.3.2.3 Les pinces optiques

Le principe des pinces optiques est de manipuler des objets avec de la lumière. Ce travail, initié par A. Ashkin (prix Nobel 2018) en 1970 [45] a eu un impact particulier en biologie en permettant de travailler sur des cellules [46] ou des virus [47] sans nécessiter de substrat et de les manipuler sans induire de contamination [48], une illustration marquante étant l'étude des propriétés mécaniques de l'ADN [49]. En physique, ce travail est précurseur du refroidissement [50] et du piégeage d'atomes par pression de radiation [51].

Les particules piégées sont des résonateurs mécaniques dont la raideur est définie par le piège. En cavité, les modes collectifs de vibration d'un nuage atomique ultrafroid sont observés [52] et l'étude d'une nanosphère unique a été proposée théoriquement [53]. Ce

sont des systèmes intéressants pour l'optomécanique, c'est à dire des l'étude de systèmes mécaniques par couplage avec un système optique dont un exemple a été donné dans la section précédente, car leur masse et leur couplage à l'environnement sont extrêmement faibles. Les expériences traditionnelles de pinces optiques [54] mettant en jeu des faisceaux lasers très focalisés générés par des objectifs de grande ouverture numérique, et des platines de translation de précision, permettent de réaliser un couplage optomécanique avec les trois directions de vibration en translation et les trois axes de rotation des particules. Aussi, l'interaction lumière-matière pour des objets de dimensions comparables à la longueur d'onde est non-triviale. Les conditions aux limites imposées au champ électromagnétique autorisent l'existence de résonances optiques qui sont telles que le champ diffusé n'est pas nécessairement celui d'un dipôle mais peut être beaucoup plus complexe. La détection de la position des particules piégées sans cavité peut se faire à l'aide d'une photodiode à quadrants [55].

Comme les ions, grâce à leur faible masse et à leur très faible couplage à l'environnement, les systèmes à sphères en lévitation sont des sondes de force exceptionnelles avec des facteurs de qualité remarquables. En effet un tel système n'est pas soumis aux pertes à l'ancrage par exemple. En fonction de la pression on peut alors atteindre des records : à $10^{-5} mBar$ on atteint $Q = 10^7$ [56], à $10^{-6} mBar$ on atteint $Q = 10^8$ [57], et on pourrait atteindre $Q = 10^{11}$ à $P = 10^{-9} mBar$. Néanmoins, ils peuvent être difficilement utilisés pour sonder une force externe qui ne soit pas optique sans perturber les conditions de piégeage.

1.4 Les machines thermiques

Parmi les nombreuses utilisations des pinces optiques s'est également développé l'étude de la thermodynamique d'objets nanoscopiques. Par exemple la thermodynamique de nanoparticules piégées a été explorée en utilisant des particules de silice d'une centaine de nanomètres de diamètre pour faire de la nano-optomécanique [58, 59, 60]. Dans la suite nous allons donc nous intéresser aux machines thermiques qui ont donné naissance à la thermodynamique.

1.4.1 Généralités sur les machines thermiques et la thermodynamique

1.4.1.1 Les différentes machines thermiques

Parmi les machines thermiques on distingue les moteurs et les réfrigérateurs. Un moteur thermique est essentiellement n'importe quel processus qui implique la réception de chaleur via un réservoir, l'application d'un travail (énergie mécanique) sur son environnement et le rejet de chaleur dans un autre réservoir à une température moindre. Ces échanges d'énergie se font via un fluide caloporteur, généralement un gaz. Le travail effectué n'est qu'une fraction de la chaleur prélevée à la source chaude, cette fraction étant égale à la différence entre la chaleur absorbée de la source chaude (Q_h) et la chaleur relarguée dans la source froide Q_c : $Q_h - Q_c$ (on prend ici des valeurs absolues de chaleur). Ceci est montré en figure 1.7.a). Dans ce cas on utilise le sens naturel du flux thermique pour récupérer de l'énergie. Le rendement d'une machine thermique est défini comme étant le ratio entre le travail utile qu'on récupère sur un cycle et l'énergie injectée Q_h .

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{-W}{Q_h} \\ &= \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} \end{aligned} \tag{1.17}$$

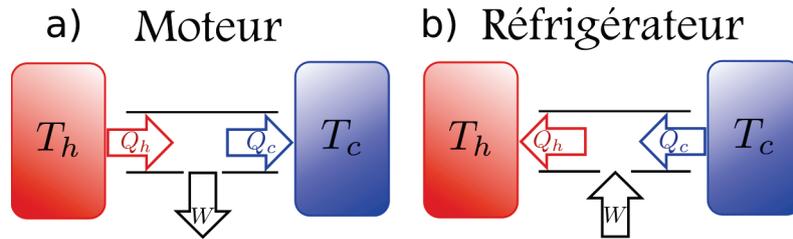


Figure 1.7 – a) Schéma d’opération d’un moteur. Une chaleur Q_h est retirée du réservoir chaud à la température T_h , un travail W est effectué et l’excédent de chaleur Q_c est rejeté dans la source froide à la température $T_c < T_h$. b) Schéma d’opération d’un réfrigérateur. Il s’agit d’un moteur fonctionnant à l’envers. On injecte un travail W pour retirer une quantité de chaleur Q_c à une source froide à la température T_c . Ceci a pour effet de refroidir la source avec pour prix le rejet d’une quantité de chaleur $Q_h = W + Q_c$ dans un réservoir chaud à la température $T_h > T_c$.

Remarque : on prend $-W$ car on considère toujours la convention thermodynamique usuelle qui stipule que les énergies entrantes dans le système (ici le gaz qui va être en contact alternativement avec la source chaude et la source froide) sont positives. Or le travail utile qu’on peut récupérer d’une machine thermique doit être sortant du système donc négatif dans cette convention. Or un rendement est une grandeur positive.

Dans un réfrigérateur le cycle est renversé. De la chaleur Q_c est extraite d’un réservoir à basse température T_c en utilisant un travail W . Une quantité de chaleur Q_h , égale à la somme de Q_c et de W est déposée dans une source chaude à la température T_h supérieure à T_c . Ce système est illustré en figure 1.7.b). Dans ce cas on est obligé d’injecter de l’énergie dans le système pour renverser le sens naturel du flux de chaleur. Le coefficient de performance (COP) d’un réfrigérateur est le ratio entre la chaleur retirée de la source froide Q_c et l’énergie injectée dans le système W .

$$\begin{aligned} COP &= \frac{Q_c}{W} \\ &= \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \end{aligned} \quad (1.18)$$

1.4.1.2 Le rendement des machines thermiques

En 1824 l’ingénieur français Carnot s’attela au problème de l’amélioration des machines à vapeur en s’intéressant aux principes physiques sur lesquels le rendement dépendait plutôt qu’aux détails mécaniques, contrairement à ses prédécesseurs, dans un ouvrage intitulé *Réflexions sur la puissance motrice du feu* [61]. Il dérivait une expression pour le rendement maximal qu’une machine thermique (de type moteur) puisse atteindre :

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (1.19)$$

Bien qu’ayant reçu un accueil honorable notamment auprès de l’Académie des sciences, son travail n’entraînera pas de réaction dans la communauté scientifique. Il faudra attendre 1834 pour que Clapeyron remette ses idées au goût du jour et réédite l’ouvrage accompagné d’explications. Alors les idées de Carnot commencèrent à influencer la communauté scientifique et à partir de 1850, inspirés par ces idées, Thomson et Clausius, entre autres, commencèrent à poser les bases de la thermodynamique actuelle [62, 63, 64, 65]. Le travail

de Carnot reste à l'heure actuelle une pierre angulaire dans la compréhension des machines thermiques. La thermodynamique est fondée sur trois grands principes dont les deux premiers ont été énoncés pour la première fois par Carnot :

1. Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail). Cela se traduit mathématiquement par $dU = \delta Q + \delta W$. U est l'énergie interne du système et ne dépend que de la température.
2. Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec une augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie. Cela s'écrit : $\Delta S_{global} = S_{création} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$ ou encore $\Delta S_{syst} = S_{échange} + S_{création} = Q/T + S_{création}$, ce qui est la forme la plus commune. Si la transformation est réversible⁴ alors $S_{création} = 0$.
3. L'entropie d'un cristal parfait à 0 kelvin est nulle. Ce principe a été introduit par Nernst en 1906.

Pour atteindre le rendement maximal, Carnot a considéré un cycle thermodynamique parfait, c'est à dire sans perte d'énergie et sans création d'entropie. Cela signifie que les interactions mécaniques se font sans perte d'énergie sous la forme de friction et que donc il n'y a pas de transfert de chaleur, ce que l'on appelle des transformations adiabatiques ($Q = 0$). Les interactions thermiques quant à elles se font infiniment lentement pour garder le cycle réversible et donc la création d'entropie nulle. Pour cela la température du système reste constante et infinitésimalement proche de la température de la source avec laquelle il échange de l'énergie. C'est ce que l'on appelle un processus isotherme. Pour que l'entropie créée soit nulle sur l'ensemble du cycle les étapes adiabatiques doivent également être réversibles. Si le cycle de Carnot présente un intérêt indéniable sur le plan fondamental son intérêt est plus que limité en pratique. En effet la puissance fournie par cycle qui est définie comme le rapport entre le travail utile et la durée d'exécution d'un cycle $\tau : P = -W/\tau$ tend vers 0 car la réalisation d'un cycle est infiniment long pour que celui-ci soit réversible.

Les étapes du cycle de Carnot, qui seront abordées dans le chapitre 3 sont les suivantes :

1. Une expansion isotherme à la température de la source chaude. Durant cette phase la source chaude fournit au gaz une chaleur Q_h équivalente au travail effectué par celui-ci car comme la température est constante l'énergie interne ne varie pas. On a donc $\Delta U = W + Q = 0$.
2. Une expansion adiabatique. Pendant cette étape le gaz est isolé thermiquement donc la chaleur échangée est nulle.
3. Une compression isotherme à la température de la source froide. Pendant cette étape le gaz fournit une quantité de chaleur Q_c à la source froide équivalente au travail effectué sur lui, pour la même raison que le point 1.
4. Une compression adiabatique qui ramène le système au point de départ. Le travail exercé sur le gaz compense celui de la phase 2.

La section 3.2 de ce même chapitre illustre le diagramme pression/volume d'un tel cycle thermodynamique.

⁴. Une transformation est réversible si chaque changement infinitésimal est associé à un état d'équilibre. Autrement dit un relâchement de la contrainte implique un retour à l'état initial

Le rendement de Carnot pose une limite théorique au rendement des machines thermiques. Ce dernier ne sera jamais unitaire pour une machine thermique fonctionnant entre deux sources à des températures différentes, quels que soient les systèmes physiques impliqués. En effet, supposons que le fluide qui échange de l'énergie avec les sources soit un gaz parfait régi par l'équation $PV = nRT$ avec P la pression, V le volume, R la constante des gaz parfaits, n le nombre de moles et T la température. Dans une machine thermique lorsque le gaz interagit avec la source froide en restant à la température de celle-ci, il se trouve sur une isotherme sur laquelle varient à la fois son volume et sa pression (pour maintenir la température constante). Le travail pour un gaz parfait est défini par $W = -\int PdV = -nRT \int dV/V$ et cette grandeur n'est pas nulle si la température n'est pas nulle. Autrement dit le long de l'isotherme un travail est effectué par la source froide sur le gaz. Comme l'énergie interne ne dépend que de la température sur cette même isotherme on a $\Delta U = 0 = W + Q_c$ donc $Q_c \neq 0$. On a nécessairement une fuite de chaleur dans la source froide, ce qui veut dire que toute la chaleur injectée n'est pas transformée en travail et que le rendement n'est pas unitaire.

Pour atteindre cette limite de rendement unitaire, on voit avec l'équation (1.19) que la température de la source froide doit être de 0K ou bien la température de la source chaude doit être infinie. L'équation d'une isotherme est donnée par $PV = nRT = cste$ et l'équation d'une adiabatique est donnée par $(PV)^\gamma = cste$ avec γ le rapport des capacités thermiques isobares et isochores et la constante définie par l'état initial de la transformation. Quand la température tend vers 0K alors γ tend vers 1 et les deux courbes coïncident. A 0K on peut donc théoriquement avoir un processus à la fois adiabatique et isotherme. Ainsi la quantité de chaleur relarguée dans la source froide est nulle et le rendement est unitaire. Bien sûr quand on approche du zéro absolu la loi des gaz parfaits ne s'applique plus et il est de plus impossible d'atteindre cette température (ce qui est une conséquence du troisième principe [66]). De façon plus réaliste on peut voir les choses de la façon suivante : plus la différence de température est grande (donc $T_c/T_h \rightarrow 0$), plus la détente adiabatique consomme l'énergie interne du fluide. Quand cette différence devient suffisamment grande alors il ne reste plus qu'une quantité infinitésimale de chaleur au fluide à rejeter dans la source froide.

Étant donné le peu d'intérêt sur un plan purement pratique d'atteindre le rendement de Carnot on peut se demander ce que devient le rendement lorsqu'on effectue le cycle sur un temps fini et comment l'optimiser. La situation la plus simple à aborder théoriquement est celle où le changement d'état du fluide caloporteur se fait de façon réversible mais où l'échange de chaleur avec les réservoirs thermiques se fait de façon irréversible à cause de la différence de température finie entre les deux. En pratique la partie adiabatique peut être rendue proche de la réversibilité sans trop perdre en dynamique alors que le contact au réservoir impose un gradient thermique pour que l'échange de chaleur soit rapide et donc impose des pertes. Une telle machine thermique est qualifiée d'endoréversible (ce qui signifie réversible à l'intérieur) et est illustrée schématiquement en figure 1.8. Des écarts à l'endoréversibilité peuvent être causés par des pertes par friction ou des non uniformités de température ou de pression dans le gaz durant le cycle. Dans un article fondateur, Curzon et Ahlborn [67] ont examiné une machine thermique dans laquelle les transferts thermiques sont de nature Newtonienne, c'est à dire linéairement proportionnels à leur différence de température. Ils trouvèrent ainsi que le rendement pour lequel la puissance est maximale ne dépend que de la différence de température entre les deux réservoirs, à la manière du rendement de Carnot.

$$\eta = 1 - \sqrt{T_c/T_h} \quad (1.20)$$

Quelles que soient les températures, le rendement de Carnot est supérieur à ce rendement

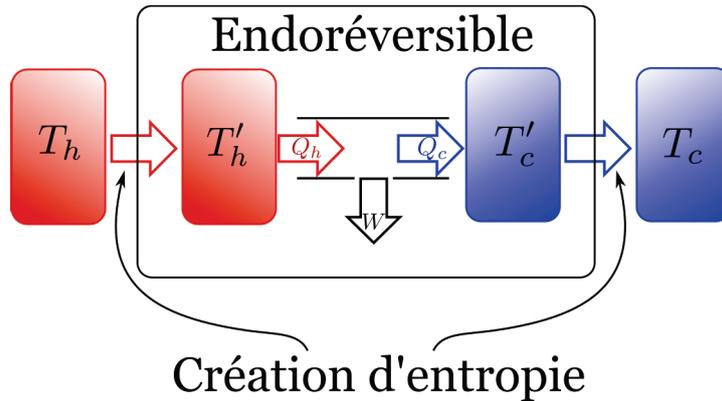


Figure 1.8 – Illustration d’une machine endoréversible. Une différence finie de température existe entre le fluide et les réservoirs thermiques, ce qui autorise une quantité de chaleur finie à être transférée en un temps fini au prix d’une création d’entropie (contrairement au cas précédent où la différence de température est infinitésimale). Les changements internes sont toujours supposés réversibles, comme suggéré par le nom endoréversible qui signifie réversible à l’intérieur.

mais le point de fonctionnement de Curzon et Ahlborn maximise la puissance disponible, ce qui présente plus d’intérêt sur le plan pratique.

1.4.1.3 Les machines thermiques en pratique

On trouve une grande variété de systèmes de production d’énergie dans la vie courante qui peuvent être décrits par des machines thermiques : les moteurs de toute sorte (à combustion interne ou Diesel pour les voitures, les turboréacteurs pour les avions), les locomotives à vapeur, les centrales nucléaires, les centrales géothermiques... Ces machines sont décrites par une variété de cycles thermodynamiques qui diffèrent plus ou moins du cycle de Carnot. Par exemple la plupart des moteurs à combustion interne à quatre temps sont décrits par un cycle d’Otto. Celui-ci est constitué des étapes suivantes : (1) entrée d’un mélange air/fuel dans le piston représentée par une compression isobare, (2) compression adiabatique, (3) combustion du mélange représentée par une compression isochore, (4) détente adiabatique qui entraîne le vilebrequin pour alimenter le mouvement de rotation, (5) ouverture de la soupape modélisée par une détente isochore, (6) échappement du gaz représenté par une détente isobare. Le cycle thermodynamique à proprement parler n’est constitué que des étapes 2,3,4,5. Le rendement d’un tel cycle est le suivant :

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (1.21)$$

Où r est le coefficient de compression du gaz (le rapport des volumes après et avant l’étape 2) et γ est l’indice adiabatique utilisé dans la loi de Laplace. Le rendement effectif des moteurs fonctionnant avec un cycle d’Otto est d’environ 30%.

Le cycle Diesel, dont la réalisation a été inspirée par le cycle de Carnot, n’utilise pas de déclencheur de combustion externe contrairement au cycle d’Otto. Les étapes du cycle sont les suivantes (en ignorant les étapes d’entrée et d’échappement) : (1) compression adiabatique du mélange, (2) chauffage par compression isobare qui déclenche la combustion spontanée, (3) détente adiabatique qui entraîne le vilebrequin, (4) refroidissement par détente isochore. L’expression du rendement d’un tel cycle, qui est plus compliquée que celle du rendement d’Otto est la suivante :

	$T_c(^{\circ} C)$	$T_h(^{\circ} C)$	η_{Carnot}	η_{CA}	$\eta_{réel}$
Centrale à charbon	25	565	0,64	0,4	0,36
Centrale nucléaire	25	300	0,48	0,28	0,30
Centrale géothermique	80	250	0,33	0,178	0,16

Table 1.2 – Rendement de Carnot (η_{Carnot}), rendement à puissance maximal (η_{CA}) et rendement mesuré ($\eta_{réel}$) pour différents types de centrales fonctionnant sur un cycle thermodynamique de type Rankine.

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left(\frac{\alpha^{\gamma} - 1}{\gamma(\alpha - 1)} \right) \quad (1.22)$$

Ou r est le rapport des volumes après et avant l'étape 2, c'est à dire à la fin et au début de la compression adiabatique et α est la ratio des volumes après et avant la combustion (V_3/V_2). On peut voir que théoriquement un cycle Diesel idéal aura un moins bon rendement qu'un cycle d'Otto idéal. Cependant dans la réalisation un cycle Diesel peut atteindre un rendement de 55%. En effet un cycle Diesel peut fonctionner avec un coefficient de compression plus élevé qu'un cycle d'Otto. Un cycle d'Otto avec un coefficient de compression aussi élevé qu'un cycle Diesel déclencherait une combustion spontanée, ce qui diminuerait son rendement car alors la combustion se déclencherait avant la fin de l'étape de compression. Cela peut en outre endommager le moteur. Au contraire dans un cycle Diesel ce comportement est nécessaire puisqu'il n'y a pas de déclenchement externe de la combustion.

Le rendement de Curzon et Ahlborn est en pratique une très bonne approximation pour ces différents cycles thermodynamiques [68, 69, 70]. Pour illustrer cela on peut par exemple s'intéresser au rendement de différentes centrales. Dans ces centrales la production d'énergie se fait avec des turbines à vapeur qui sont décrites par un cycle thermodynamique de Rankine. Les étapes de ce cycle sont les suivantes : (1) compression adiabatique du fluide, (2) chauffage isobare jusqu'à vaporisation, (3) détente adiabatique dans une turbine générant de l'énergie, (4) refroidissement isobare dans un condenseur pour revenir à l'état liquide. La table 1.2 illustre l'utilité du rendement à puissance maximale de Curzon et Ahlborn [71]. Il est cependant bon de noter que l'universalité de l'application du rendement de Curzon et Ahlborn est discutable [72, 73, 74]. Cependant l'introduction de ce concept a été une avancée dans le domaine de la thermodynamique et a motivé de nombreuses études.

Un dernier exemple intéressant est celui du turboréacteur car il s'agit d'un moteur à combustion continue. En effet sur les moteurs à combustion précédents celle-ci se produit lors d'une des quatre étapes du cycle thermodynamique décrivant le moteur. Sur un moteur quatre temps on peut associer un temps à une branche du cycle correspondant. En revanche dans un moteur d'avion les différentes étapes du cycle se produisent simultanément en divers endroits, ce qui est un exemple mécanique de moteur continu. Présenté sous la forme de cycle les étapes sont les suivantes : (1) compression adiabatique d'un volume d'air, (2) chauffage isobare dans la chambre de combustion où du fuel est brûlé pour chauffer l'air, (3) détente adiabatique dans une turbine, (4) rejet de chaleur dans l'atmosphère par un processus isobare. Le rendement thermodynamique d'un turboréacteur est de 40% en théorie et d'environ 20% en pratique quand on considère ce qui est réellement utilisé pour la propulsion.

1.4.2 Des machines thermiques innovantes

Au fil des ans notre compréhension des machines thermiques aussi bien sur le plan théorique que sur le plan technique s'est largement accrue. Comme nous l'avons déjà abordé Carnot a amorcé l'exploration des concepts théoriques de ces machines. D'autres ont largement contribué au développement pratique de machines. Par exemple James Watt a travaillé à l'amélioration de la première machine à vapeur (introduite par Thomas Newcomen en 1712) de 1763 à 1775. La version aboutie de cette machine, améliorée en tout point, fut un point clé de la révolution industrielle en permettant de produire la même puissance que sa prédécesseur avec moitié moins de charbon tout en étant plus rapide. Ces améliorations ont découlé d'observations et de tests mais ne s'appuient pas sur une théorisation comme Carnot le fit ultérieurement. D'autres suivirent et de nos jours les machines thermiques sont des systèmes bien rodés dont le développement n'est plus autant source d'innovations.

1.4.2.1 Miniaturisation des machines thermiques

Il reste cependant beaucoup à faire dans le domaine des machines thermiques, notamment si l'on s'intéresse au domaine microscopique. En effet s'il semble que les machines macroscopiques ont déjà atteint leur apogée, construire un moteur puissant et efficace à l'échelle microscopique ou nanoscopique est de nos jours un défi pour la physique fondamentale et l'ingénierie [75, 76, 77]. En effet des machines de cette taille peuvent réaliser de multiples tâches inaccessibles autrement comme le transport de chargement dans des cellules ou des microcanaux, mélanger des fluides, tuer des cellules cancéreuses de façon sélective [78, 79, 80]. Le principe de ces moteurs miniatures repose toujours sur la conversion d'un carburant (énergie thermique ou chimique par exemple) en travail (énergie mécanique). Un point clé des machines thermiques à ces échelles est que les fluctuations thermiques sont du même ordre de grandeur que le flux d'énergie moyen produit par ces machines. Ainsi les propriétés de tels moteurs dépendent fortement des caractéristiques de leur environnement. Cela motive leur étude et soulève la question de la possibilité de développer de nouvelles stratégies pour optimiser leurs performances [81].

L'idée de convertir les fluctuations thermiques en travail mécanique en utilisant un dispositif miniature remonte au célèbre démon de Maxwell [82]. Au début du 20ème siècle Lippmann introduisit une expérience en imagination dans laquelle une roue à aube mésoscopique est immergée dans un gaz où elle effectue un mouvement brownien à cause des collisions avec les molécules de ce dernier. Cette roue à aube est reliée à un cliquet ce qui permet de forcer un sens préférentiel de rotation. Smoluchowski prouva qu'un tel engin pourrait fluctuer mais ne bougerait pas en moyenne à l'équilibre thermique [83]. Plus tard Feynman prouva qu'il est possible pour cette machine d'effectuer un travail (soulever un poids par exemple) en immergeant la roue et le cliquet dans deux réservoirs thermiques à deux températures différentes [84]. En revanche le système de Feynman ne peut atteindre le rendement de Carnot, même à puissance nulle, car le moteur est constamment en contact avec deux bains thermiques différents et fonctionne donc hors équilibre [85]. L'introduction des cliquets représente une étape importante dans le développement des moteurs Browniens : il s'agit de moteurs isothermes qui peuvent extraire un travail mécanique dans un environnement asymétrique. Ils ne sont donc pas contrôlés par un flux de chaleur entre deux réservoirs mais par une source d'énergie hors équilibre.

Après l'introduction du cliquet Brownien, une pléthore d'autres systèmes ont été inventés aussi bien théoriquement qu'expérimentalement [86]. Les premières études sur les cliquets se concentrèrent surtout sur les propriétés de transport et sur les analyses de courant. L'intérêt pour la puissance, la consommation d'énergie et l'efficacité se développa peu après. En 1998 Sekimoto introduisit un cadre théorique qui permet de quantifier des grandeurs

thermodynamiques comme le travail et la chaleur pour des systèmes colloïdaux décrits par une équation de Langevin [87]. A la suite de cette étude la thermodynamique stochastique [88] a été établie en tant que branche de la physique statistique qui décrit les fluctuations hors équilibre d'un système fortement impacté par les fluctuations thermiques.

Une étape cruciale de la thermodynamique stochastique a été l'introduction de machines thermiques stochastiques où une particule Brownienne agissant comme un fluide caloporteur est mise en contact cycliquement avec différents bains thermiques [89, 90]. C'est pour le développement technologique de ce genre de système que les pinces optiques se sont avérées très utiles. Du fait de leurs propriétés fluctuantes et de la possibilité d'atteindre de très bons facteurs de qualité et donc de dissiper peu d'énergie (contrairement aux machines thermiques macroscopiques), ces systèmes miniatures peuvent atteindre le rendement de Carnot [91].

Pour cela il faut franchir trois étapes : pouvoir changer la température efficace de la particule Brownienne à l'équilibre [92, 93, 94] ou hors équilibre [95], mesurer les changements d'énergie cinétique que ce soit en ayant un taux d'échantillonnage suffisamment élevé pour le système ou en développant une méthode pour y remonter avec un faible taux d'échantillonnage [96] permettant ainsi une description complète de la thermodynamique du système, réaliser un processus adiabatique à l'échelle mésoscopique en conservant le volume de l'espace des phases explorés par la particule Brownienne [97]. Sur ce dernier point les machines thermiques stochastiques se différencient fortement de leur pendant macroscopique en réussissant à effectuer un processus adiabatique (en réalité quasi adiabatique mais permettant tout de même d'atteindre le rendement de Carnot) en un temps fini : c'est la micro-adiabaticité.

1.4.2.2 Machines continues

Nous avons précédemment abordé le sujet des machines thermiques continues en opposition aux machines thermiques purement cycliques. La machine que nous avons présentée (turboréacteur) peut être considérée comme continue mais elle est descriptible par un cycle thermodynamique. Dans la famille des machines thermiques purement continues nous trouvons les machines électroniques. Ces machines ne génèrent pas un travail mécanique mais un courant électrique et le fluide caloporteur est remplacé par des électrons.

Parmi les machines thermiques électroniques ont distingué les appareils thermoïoniques et thermoélectriques qui peuvent fonctionner en régime moteur ou réfrigérateur comme les machines cycliques. Si nous prenons le cas d'un réfrigérateur, le principe ici est de retirer physiquement les électrons ayant la plus haute énergie dans le matériau afin de le refroidir, ce qu'on peut considérer comme un refroidissement par évaporation [98]. Pour obtenir de bonnes performances il est nécessaire de restreindre la gamme d'énergie des électrons qui vont quitter le matériau. Toujours dans le cas du réfrigérateur, les électrons de haute énergie quittant le réservoir ont un effet réfrigérant et les électrons de basse énergie quittant le réservoir ont un effet chauffant. Dans ce type de machines thermiques on a donc toujours une barrière ou un mécanisme de sélection énergétique (tunneling résonant ou gap dans la densité d'états) pour appliquer ce genre de restriction.

Aux alentours de 1823, coïncidant approximativement avec l'étude de Carnot sur les limites des machines à vapeur, Thomas Seebeck décrivait dans le journal de L'Académie des Sciences Prussienne une découverte qu'il nomma "la polarisation magnétique des métaux et minerais produite par une différence de température". Seebeck s'intéressa à ce phénomène car il le voyait comme une possible preuve appuyant sa théorie selon laquelle le champ

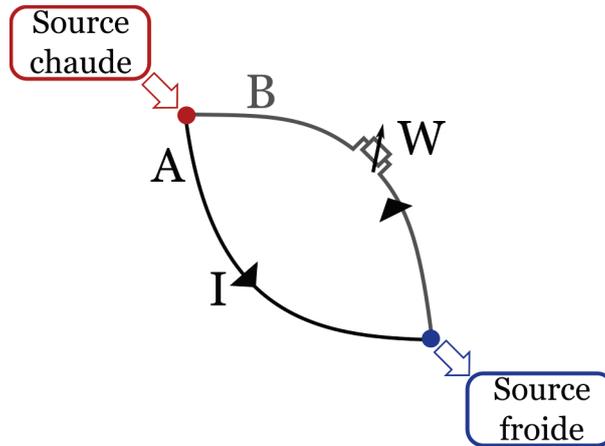


Figure 1.9 – Illustration d’une machine thermique électronique continue. Une différence de température aux jonctions entre les deux conducteurs A et B génère un courant dans la boucle. On peut visualiser les jonctions à deux températures différentes comme un échange thermique avec une source chaude et une source froide. Dans cette machine thermique le fluide caloporteur est remplacé par un courant électronique.

magnétique terrestre était dû à une différence de température entre l’équateur et les pôles. Cependant il est clair que Seebeck avait en réalité découvert l’existence d’un courant électrique circulant dans une boucle formée de deux conducteurs différents et dans laquelle les jonctions sont portées à des températures différentes. L’effet Seebeck illustre bien une machine thermique rudimentaire. Une différence de température génère un mouvement du fluide caloporteur. L’ajout d’une charge sur la boucle, une résistance par exemple, permet de récupérer une puissance électrique ou travail. Le principe général d’une machine thermique de ce type est présenté en figure 1.9. L’importance de cette découverte résidait dans la possibilité de produire de l’énergie à partir de faibles différences de température. Si Seebeck avait développé un appareil pour produire de l’électricité avec les meilleurs matériaux à sa disposition (antimoniure de zinc ZnSb et sulfure de plomb PbS) il aurait pu construire une machine thermique avec un rendement de 3%, ce qui était le record pour les machines à vapeur en son temps [99]. L’effet complémentaire, c’est à dire l’induction d’une différence de température par la circulation d’un courant dans la jonction entre deux conducteurs fut découvert 12 ans plus tard par l’horloger français Jean Peltier.

Les machines thermoélectriques fonctionnent en régime diffusif plutôt que balistique [98], ce qui signifie que la distance que les électrons doivent parcourir pour passer du réservoir chaud au réservoir froid est grande devant la distance que les électrons peuvent parcourir avant de subir une collision inélastique (ce qu’on appelle le libre parcours moyen). Elles sont généralement constituées de deux jonctions avec des semi-conducteurs de type n et p [99]. Ces matériaux ont des énergies de Fermi différentes et lorsqu’on les met en contact pour former une jonction les bandes à l’intérieur du matériau vont se courber et une différence de potentiel interne va se former, égalisant les niveaux de Fermi.

Pour refroidir en utilisant l’effet Peltier, une différence de potentiel est appliquée entre les matériaux pour élever le potentiel du matériau de type n comme on peut le voir sur la figure 1.10.a). Sous l’influence de cette tension les électrons chauds (les plus énergétiques) et les trous (lacunes électroniques) vont traverser la barrière de la jonction et s’en éloigner, refroidissant ainsi le matériau de type n. La barrière accomplissant la sélection est la marche

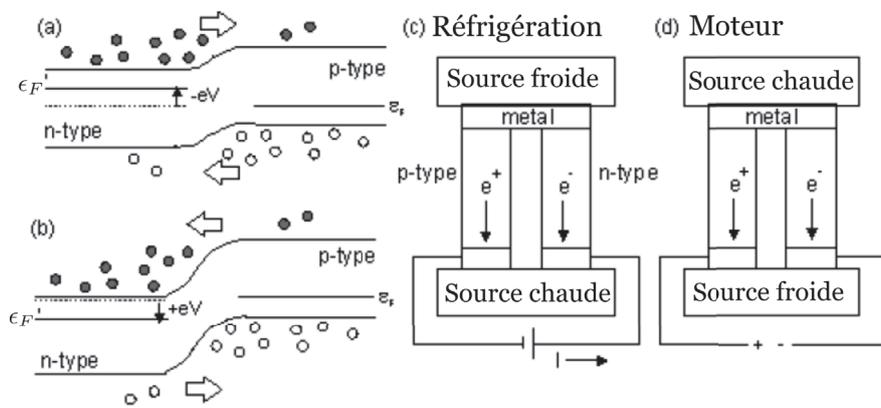


Figure 1.10 – **a)** Une jonction p-n est refroidie par retrait des électrons chauds. Ce schéma de bandes correspond à la jonction supérieure de **c)**. **b)** Une jonction p-n dans laquelle de la chaleur est déposée. Ce schéma de bandes correspond à la jonction inférieure de **c)**. **c)** Représentation schématique de réfrigération thermoélectrique. **d)** Représentation schématique de moteur thermoélectrique. Pour les deux configurations il est nécessaire de joindre des semi-conducteurs n et p par une jonction métallique (qui ne change pas le comportement de la jonction). Si une tension est appliquée entre les matériaux (comme représenté en bas de **c)**, alors les électrons et les trous avec une énergie plus haute que la moyenne s'éloignent de la jonction, la refroidissant (effet Peltier) et déposent leur excès de chaleur dans la source chaude qu'on appelle aussi dissipateur thermique. Si au contraire la jonction est maintenue à une température supérieure à celle du dissipateur thermique qu'on appellera alors source froide, comme montré en **d)**, alors les électrons et les trous vont également désertir la jonction, induisant une différence de potentiel entre les matériaux (effet Seebeck).

pour passer de la bande de conduction du matériau n à celle du type p. La figure 1.10.a) correspond à la jonction supérieure à côté du réservoir refroidi dans la figure 1.10.c). Les électrons et les trous ainsi retirés circulent jusqu'à l'autre jonction p-n sur laquelle une tension de signe opposé est appliquée. Ils y déposent alors leur excès d'énergie sous forme de chaleur. Le diagramme correspondant est montré en figure 1.10.b) et correspond à la jonction inférieure dans la figure 1.10.c).

Le mécanisme peut être renversé pour obtenir un moteur lorsque la jonction supérieure est chauffée à une température supérieure à celle du dissipateur thermique. On utilise dans ce cas l'effet Seebeck où une différence de température induit une différence de potentiel, comme montré en figure 1.10.d).

Chaque matériau thermoélectrique est caractérisé par un nombre $z = S^2\sigma/\kappa$ ou $S = dV/dT$ est le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique du matériau et $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ est la somme des conductivités thermiques dues respectivement aux électrons et aux phonons. Ce facteur est extrêmement important pour les matériaux thermoélectriques car leur rendement dépend seulement de la différence de température entre les réservoirs et de $M = \sqrt{1 + zT}$ avec $T = 0.5(T_C + T_H)$. zT est appelé facteur de mérite. Pour un cycle moteur nous avons alors :

$$\eta = \frac{(T_H - T_C)(M - 1)}{MT_H + T_C} \quad (1.23)$$

Pour un réfrigérateur nous avons :

$$COP = \frac{MT_C - T_H}{(T_H - T_C)(M + 1)} \quad (1.24)$$

Le développement de matériaux thermoélectriques avec une haute efficacité n'a pas encore abouti car le facteur de mérite reste pour l'instant inférieur à 4, ce qui donne des efficacités de quelques pourcents seulement. Un des problèmes dans ce développement est que les conductivités électriques et thermiques sont étroitement liées. Une augmentation de σ dans le but d'augmenter z est souvent accompagnée d'une augmentation de κ_{el} qui tend à diminuer z . Malgré le manque actuel de matériaux avec un haut facteur de mérite la limite théorique de celui-ci est infinie lorsque la conductivité thermique est nulle et que le gap est infini. Un aperçu des avancées dans ce domaine est disponible dans [100, 101, 102].

Contrairement aux matériaux thermoélectriques présentés précédemment, dans les appareils thermoïoniques le transport électronique est balistique. La distance parcourue par les électrons pour passer d'un réservoir thermique à l'autre est donc faible devant le libre parcours moyen. Dans ce type de matériau la barrière utilisée peut être constituée par le travail de sortie des matériaux [103], c'est à dire l'énergie qu'il faut fournir à un électron sur le niveau de Fermi pour l'arracher au matériau lorsqu'il est dans le vide. Il peut aussi s'agir d'une barrière construite par ingénierie de bande dans des matériaux semi-conducteurs [98]. Le détail des machines thermoïoniques sera abordé plus en détail dans le chapitre 4 mais le principe général est de permettre aux électrons de transiter d'un réservoir à l'autre en passant au dessus de la barrière grâce à l'énergie thermique que les électrons gagnent lorsque la température du matériau augmente. Depuis quelques années des nouveaux systèmes se développent dans lesquels les électrons ne passent pas forcément au dessus de la barrière mais à travers grâce à l'effet tunnel.

Références

- [1] *Horizon 2020*. <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en>. Visité le : 09/08/2019.
- [2] R.P. FEYNMAN. “There’s plenty of room at the bottom”. Dans : *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine* (1960).
- [3] M. ROUKES. “Plenty of room, indeed”. Dans : *Scientific American* 285 (2001), p. 42-9.
- [4] M. ROUKES. “Nanoelectromechanical systems face the future”. Dans : *Physics World* 14 (2001), p. 25.
- [5] H.G. CRAIGHEAD. “Nanoelectromechanical systems”. Dans : *Science* 290 (2000), p. 1532-1535.
- [6] K.L. EKINCI et M.L. ROUKES. “Nanoelectromechanical systems”. Dans : *Review of scientific instruments* 76 (2005), p. 061101.
- [7] H. CAVENDISH. “XXI. Experiments to determine the density of the earth”. Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 88 (1798), p. 469-526.
- [8] L. FOUCAULT. *Démonstration physique du mouvement de rotation de la terre au moyen du pendule*. Editions de la librairie encyclopédique, 1951.
- [9] E. RÜCHARDT. “Eine einfache methode zur bestimmung von C p/C v”. Dans : *Phys. Z* 30 (1929), p. 58-59.
- [10] J.O. WILHELM, A.D. MISENER et A.R. CLARK. “The viscosity of liquid helium”. Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 151 (1935), p. 342-347.
- [11] T. KOUH et al. “Diffraction effects in optical interferometric displacement detection in nanoelectromechanical systems”. Dans : *Applied Physics Letters* 86 (2005), p. 013106.
- [12] B.D. HAUER et al. “A general procedure for thermomechanical calibration of nano/micro-mechanical resonators”. Dans : *Annals of Physics* 339 (2013), p. 181-207.
- [13] A.N. CLELAND et M.L. ROUKES. “A nanometre-scale mechanical electrometer”. Dans : *Nature* 392 (1998), p. 160.
- [14] J. MOSER et al. “Ultrasensitive force detection with a nanotube mechanical resonator”. Dans : *Nature nanotechnology* 8 (2013), p. 493.
- [15] N. LIU et al. “Time-domain control of ultrahigh-frequency nanomechanical systems”. Dans : *Nature nanotechnology* 3 (2008), p. 715.
- [16] J. CHASTE et al. “A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution”. Dans : *Nature nanotechnology* 7 (2012), p. 301.
- [17] Y.T. YANG et al. “Zeptogram-scale nanomechanical mass sensing”. Dans : *Nano letters* 6 (2006), p. 583-586.
- [18] M. LI, H.X. TANG et M.L. ROUKES. “Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications”. Dans : *Nature nanotechnology* 2 (2007), p. 114.
- [19] G. BINNIG, C.F. QUATE et C. GERBER. “Atomic force microscope”. Dans : *Physical review letters* 56 (1986), p. 930.
- [20] D. RUGAR, H.J. MAMIN et P. GUETHNER. “Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy”. Dans : *Applied Physics Letters* 55 (1989), p. 2588-2590.

- [21] O. ARCIZET. “Mesure optique ultrasensible et refroidissement par pression de radiation d’ un micro-résonateur mécanique”. Thèse de doct. 2006.
- [22] T.R. ALBRECHT et al. “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity”. Dans : *Journal of Applied Physics* 69 (1991), p. 668-673.
- [23] A. GLOPPE et al. “Bidimensional nano-optomechanics and topological backaction in a non-conservative radiation force field”. Dans : *Nature nanotechnology* 9 (2014), p. 920.
- [24] M.J. BIERCUK et al. “Ultrasensitive detection of force and displacement using trapped ions”. Dans : *Nature nanotechnology* 5 (2010), p. 646.
- [25] L. MEIROVITCH. *Fundamentals of vibrations*. Waveland Press, 2010.
- [26] A.N. CLELAND et M.L. ROUKES. “Noise processes in nanomechanical resonators”. Dans : *Journal of applied physics* 92 (2002), p. 2758-2769.
- [27] B. KIM et al. “Temperature dependence of quality factor in MEMS resonators”. Dans : *Journal of Microelectromechanical systems* 17 (2008), p. 755-766.
- [28] C. SEOÁNEZ, F. GUINEA et A.H.C. NETO. “Surface dissipation in nanoelectromechanical systems : Unified description with the standard tunneling model and effects of metallic electrodes”. Dans : *Physical Review B* 77 (2008), p. 125107.
- [29] D.F. WANG, T. ONO et M. ESASHI. “Thermal treatments and gas adsorption influences on nanomechanics of ultra-thin silicon resonators for ultimate sensing”. Dans : *Nanotechnology* 15 (2004), p. 1851.
- [30] J. YANG, T. ONO et M. ESASHI. “Surface effects and high quality factors in ultrathin single-crystal silicon cantilevers”. Dans : *Applied Physics Letters* 77 (2000), p. 3860-3862.
- [31] H. JIANG et al. “Intrinsic energy loss mechanisms in a cantilevered carbon nanotube beam oscillator”. Dans : *Physical Review Letters* 93 (2004), p. 185501.
- [32] J. MOSER et al. “Nanotube mechanical resonators with quality factors of up to 5 million”. Dans : *Nature nanotechnology* 9 (2014), p. 1007.
- [33] S.T. PURCELL et al. “Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling”. Dans : *Physical Review Letters* 89 (2002), p. 276103.
- [34] M.J. SÜESS et al. “Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges”. Dans : *Nature Photonics* 7 (2013), p. 466.
- [35] R.A. MINAMISAWA et al. “Top-down fabricated silicon nanowires under tensile elastic strain up to 4.5%”. Dans : *Nature communications* 3 (2012), p. 1096.
- [36] A. CASTELLANOS-GOMEZ et al. “Local strain engineering in atomically thin MoS₂”. Dans : *Nano letters* 13 (2013), p. 5361-5366.
- [37] R. ZHANG et al. “Integrated tuning fork nanocavity optomechanical transducers with high f MQM product and stress-engineered frequency tuning”. Dans : *Applied Physics Letters* 107 (2015), p. 131110.
- [38] A.H. GHADIMI et al. “Elastic strain engineering for ultralow mechanical dissipation”. Dans : *Science* 360 (2018), p. 764-768.
- [39] D.S. BINDER et al. “Anchor loss simulation in resonators”. Dans : *18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2005. MEMS 2005*. IEEE. 2005, p. 133-136.
- [40] Z. HAO et F. AYAZI. “Support loss in micromechanical disk resonators”. Dans : *18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2005. MEMS 2005*. IEEE. 2005, p. 137-141.

- [41] Z. HAO, A. ERBIL et F. AYAZI. “An analytical model for support loss in micro-machined beam resonators with in-plane flexural vibrations”. Dans : *Sensors and Actuators A : Physical* 109 (2003), p. 156-164.
- [42] Y.H. PARK et K.C. PARK. “High-fidelity modeling of MEMS resonators. Part I. Anchor loss mechanisms through substrate”. Dans : *Journal of Microelectromechanical Systems* 13 (2004), p. 238-247.
- [43] M.A. ABDELMONEUM, M.U. DEMIRCI et C.T.C. NGUYEN. “Stemless wine-glass-mode disk micromechanical resonators”. Dans : *The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE*. IEEE. 2003, p. 698-701.
- [44] Y. TSATURYAN et al. “Ultracoherent nanomechanical resonators via soft clamping and dissipation dilution”. Dans : *Nature nanotechnology* 12 (2017), p. 776.
- [45] A. ASHKIN. “Acceleration and trapping of particles by radiation pressure”. Dans : *Physical review letters* 24 (1970), p. 156.
- [46] A. ASHKIN, J.M. DZIEDZIC et T. YAMANE. “Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams”. Dans : *Nature* 330 (1987), p. 769.
- [47] A. ASHKIN et J.M. DZIEDZIC. “Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria”. Dans : *Science* 235 (1987), p. 1517-1520.
- [48] D.G. GRIER. “A revolution in optical manipulation”. Dans : *nature* 424 (2003), p. 810.
- [49] S.B. SMITH, Y. CUI et C. BUSTAMANTE. “Overstretching B-DNA : the elastic response of individual double-stranded and single-stranded DNA molecules”. Dans : *Science* 271 (1996), p. 795-799.
- [50] S. CHU et al. “Three-dimensional viscous confinement and cooling of atoms by resonance radiation pressure”. Dans : *Physical review letters* 55.1 (1985), p. 48.
- [51] S. CHU et al. “Experimental observation of optically trapped atoms”. Dans : *Physical review letters* 57 (1986), p. 314.
- [52] K.W. MURCH et al. “Observation of quantum-measurement backaction with an ultracold atomic gas”. Dans : *Nature Physics* 4 (2008), p. 561.
- [53] D.E. CHANG et al. “Cavity opto-mechanics using an optically levitated nanosphere”. Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), p. 1005-1010.
- [54] R.W. BOWMAN et M.J. PADGETT. “Optical trapping and binding”. Dans : *Reports on Progress in Physics* 76 (2013), p. 026401.
- [55] F. GITTES et C.F. SCHMIDT. “Interference model for back-focal-plane displacement detection in optical tweezers”. Dans : *Optics letters* 23 (1998), p. 7-9.
- [56] J. GIESELER et al. “Subkelvin parametric feedback cooling of a laser-trapped nanoparticle”. Dans : *Physical review letters* 109 (2012), p. 103603.
- [57] F. RICCI et al. “Optically levitated nanoparticle as a model system for stochastic bistable dynamics”. Dans : *Nature communications* 8 (2017), p. 15141.
- [58] J. GIESELER, L. NOVOTNY et R. QUIDANT. “Thermal nonlinearities in a nanomechanical oscillator”. Dans : *Nature physics* 9 (2013), p. 806.
- [59] J. GIESELER et al. “Nonlinear mode coupling and synchronization of a vacuum-trapped nanoparticle”. Dans : *Physical review letters* 112 (2014), p. 103603.
- [60] J. GIESELER et al. “Dynamic relaxation of a levitated nanoparticle from a non-equilibrium steady state”. Dans : *Nature nanotechnology* 9 (2014), p. 358.
- [61] S. CARNOT. *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. 26. Vrin, 1978.

- [62] R. CLAUSIUS. *The mechanical theory of heat : with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. J. van Voorst, 1867.
- [63] R. CLAUSIUS. “On the application of the theorem of the equivalence of transformations to interior work”. Dans : *The Mechanical Theory of Heat with its Applications to the Steam-Engine and to the Physical Properties of Bodies*, London : John van Voorst (1867), p. 215-50.
- [64] W. THOMSON et J.P. JOULE. “XIV. On the thermal effects of fluids in motion”. Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 143 (1853), p. 357-365.
- [65] W. THOMSON. “On an absolute thermometric scale founded on Carnot’s theory of the motive power of heat and calculated from Regnaut’s observations”. Dans : *Math. and Phys. Papers* 1 (1848), p. 100-106.
- [66] J. WILKS. *The third law of thermodynamics*. Clarendon Press, 1961.
- [67] F.L. CURZON et B. AHLBORN. “Efficiency of a Carnot engine at maximum power output”. Dans : *American Journal of Physics* 43 (1975), p. 22-24.
- [68] P.T. LANDSBERG et H.S. LEFF. “Thermodynamic cycles with nearly universal maximum-work efficiencies”. Dans : *Journal of Physics A : Mathematical and General* 22 (1989), p. 4019.
- [69] H.S. LEFF. “Thermal efficiency at maximum work output : New results for old heat engines”. Dans : *American Journal of Physics* 55 (1987), p. 602-610.
- [70] J.M. GORDON. “Maximum power point characteristics of heat engines as a general thermodynamic problem”. Dans : *American Journal of Physics* 57 (1989), p. 1136-1142.
- [71] H.B. CALLEN. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 1998.
- [72] B.H. LAVENDA. “The thermodynamics of endoreversible engines”. Dans : *American Journal of Physics* 75 (2007), p. 169-175.
- [73] D.P. SEKULIC. “A fallacious argument in the finite time thermodynamics concept of endoreversibility”. Dans : *Journal of applied physics* 83 (1998), p. 4561-4565.
- [74] A. Calvo HERNÁNDEZ et al. “Heat engines and the Curzon-Ahlborn efficiency”. Dans : *Revista mexicana de física* 60 (2014), p. 384-389.
- [75] V. BLICKLE et C. BECHINGER. “Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine”. Dans : *Nature Physics* 8 (2012), p. 143.
- [76] P.A. QUINTO-SU. “A microscopic steam engine implemented in an optical tweezer”. Dans : *Nature communications* 5 (2014), p. 5889.
- [77] S. KRISHNAMURTHY et al. “A micrometre-sized heat engine operating between bacterial reservoirs”. Dans : *Nature Physics* 12 (2016), p. 1134.
- [78] P. HÄNGGI et F. MARCHESONI. “Artificial Brownian motors : Controlling transport on the nanoscale”. Dans : *Reviews of Modern Physics* 81 (2009), p. 387.
- [79] S. SÁNCHEZ, L. SOLER et J. KATURI. “Chemically powered micro-and nanomotors”. Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015), p. 1414-1444.
- [80] G.A. OZIN et al. “Dream nanomachines”. Dans : *Advanced Materials* 17 (2005), p. 3011-3018.
- [81] C. BUSTAMANTE, J. LIPHARDT et F. RITORT. “The nonequilibrium thermodynamics of small systems”. Dans : *arXiv preprint cond-mat/0511629* (2005).
- [82] H.S. LEFF et A.F. REX. *Maxwell’s demon : entropy, information, computing*. Princeton University Press, 2014.

- [83] Marian M. SMOLUCHOWSKI. “Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene”. Dans : *Pisma Mariana Smoluchowskiego* 2 (1927), p. 226-251.
- [84] R.P. FEYNMAN, R.B. LEIGHTON et M. SANDS. *The Feynman lectures on physics, Vol. I : The new millennium edition : mainly mechanics, radiation, and heat*. T. 1. Basic books, 2011.
- [85] J.M.R. PARRONDO et P. ESPAÑOL. “Criticism of Feynman’s analysis of the ratchet as an engine”. Dans : *American Journal of Physics* 64 (1996), p. 1125-1130.
- [86] J.M.R. PARRONDO et B.J. de CISNEROS. “Energetics of Brownian motors : a review”. Dans : *Applied Physics A* 75 (2002), p. 179-191.
- [87] K. SEKIMOTO. “Langevin equation and thermodynamics”. Dans : *Progress of Theoretical Physics Supplement* 130 (1998), p. 17-27.
- [88] U. SEIFERT. “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines”. Dans : *Reports on progress in physics* 75 (2012), p. 126001.
- [89] T. SCHMIEDL et U. SEIFERT. “Efficiency at maximum power : An analytically solvable model for stochastic heat engines”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 81 (2007), p. 20003.
- [90] K. SEKIMOTO, F. TAKAGI et T. HONDOU. “Carnot’s cycle for small systems : Irreversibility and cost of operations”. Dans : *Physical Review E* 62 (2000), p. 7759.
- [91] I.A. MARTINEZ et al. “Brownian carnot engine”. Dans : *Nature physics* 12 (2016), p. 67.
- [92] J.R. GOMEZ-SOLANO et al. “Steady-state fluctuation relations for systems driven by an external random force”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 89 (2010), p. 60003.
- [93] I.A. MARTINEZ et al. “Effective heating to several thousand kelvins of an optically trapped sphere in a liquid”. Dans : *Physical Review E* 87 (2013), p. 032159.
- [94] A. BÉRUT, A. PETROSYAN et S. CILIBERTO. “Energy flow between two hydrodynamically coupled particles kept at different effective temperatures”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 107 (2014), p. 60004.
- [95] P. MESTRES et al. “Realization of nonequilibrium thermodynamic processes using external colored noise”. Dans : *Physical Review E* 90 (2014), p. 032116.
- [96] E. ROLDÁN et al. “Measuring kinetic energy changes in the mesoscale with low acquisition rates”. Dans : *Applied Physics Letters* 104 (2014), p. 234103.
- [97] I.A. MARTINEZ et al. “Adiabatic processes realized with a trapped Brownian particle”. Dans : *Physical review letters* 114 (2015), p. 120601.
- [98] G.D. MAHAN, J.O. SOFO et M. BARTKOWIAK. “Multilayer thermionic refrigerator and generator”. Dans : *Journal of Applied Physics* 83 (1998), p. 4683-4689.
- [99] Semiconductor THERMOELEMENTS et Thermoelectric COOLING. “A.F. Ioffe”. Dans : *Infosearch, Ltd., London, England* (1957), p. 49.
- [100] D. ZHAO et G. TAN. “A review of thermoelectric cooling : materials, modeling and applications”. Dans : *Applied Thermal Engineering* 66 (2014), p. 15-24.
- [101] D. CHAMPIER. “Thermoelectric generators : A review of applications”. Dans : *Energy Conversion and Management* 140 (2017), p. 167-181.
- [102] G.S. NOLAS, J. SHARP et H.J. GOLDSMID. “Basic principles and new materials developments”. Dans : *Thermoelectrics. Berlin : Springer* (2001).
- [103] G.D. MAHAN. “Thermionic refrigeration”. Dans : *Journal of Applied Physics* 76 (1994), p. 4362-4366.

Chapitre 2

Contrôle en tension de facteurs de qualité de nanotubes de carbone

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux mécanismes de dissipation dans les nanotubes de carbone. Lorsqu'il s'agit d'étudier la perte d'énergie d'un oscillateur de nombreux canaux de dissipation peuvent apparaître : des forces de frottement, des effets électrostatiques [1], des pertes à l'ancrage [2], des effets thermoélastiques [3], des pertes de surface... Les canaux qui seront le plus favorables à la dissipation de l'énergie vont limiter le facteur de qualité global car $1/Q_{tot} = \sum 1/Q$ [4]. C'est en limitant le nombre de canaux qu'on peut atteindre les limites de la dissipation d'énergie d'un oscillateur, c'est à dire la dissipation intrinsèque. Ce faisant on peut espérer atteindre des facteurs de qualité élevés.

Les échantillons étudiés ici sont des nanotubes de carbone mono-paroi réalisés par croissance in situ sous Ultra Haut Vide (UHV) sur pointe. Ces échantillons sont peu connectés avec leur environnement : l'UHV réduit drastiquement les frottements, il n'y a pas de parois proches des tubes et il n'y a qu'un seul point d'ancrage entre le tube et la pointe (configuration simplement encastré). Du fait du caractère conducteur des nanotubes de carbone on peut également négliger l'amortissement électrostatique qui est lié à la résistance [1]. L'étude de ces échantillons nous donne donc accès à un régime à température ambiante où la dissipation intrinsèque sera la principale cause de dissipation d'énergie. Le but des travaux présentés est de comprendre la nature des mécanismes de dissipation intrinsèque dans nos échantillons.

2.2 Emission de champ

2.2.1 Introduction historique

L'émission de champ est un processus qui permet d'extraire des électrons d'un matériau sans avoir besoin de le chauffer, mais plutôt en appliquant un fort champ électrique. Elle a été observée pour la première fois en 1897 dans une démarche d'amélioration de la production de rayons X [5]. Un intérêt certain s'est développé pour cet effet à partir de 1922 avec un effort pour trouver une relation entre le courant extrait et la tension appliquée

[6, 7, 8]. Une relation est trouvée au début de 1928 indépendamment par Lauritsen [9] et Oppenheimer [10] : les graphes $\log(I)$ en fonction de $1/V$ sont des droites pour Lauritsen et $\log(I) - 0,25\log(V)$ en fonction de $1/V$ pour Oppenheimer. Plus tard en 1928 Fowler et Nordheim poseront les bases théoriques permettant d'exprimer la densité de courant extraite d'une surface en fonction du champ électrique appliqué [11, 12, 13]. Ils utilisent pour cela les concepts alors relativement récents de la physique quantique, et notamment l'effet tunnel. Il s'avère que quelques erreurs mathématiques étaient présentes dans l'article d'Oppenheimer bien que les principes soient justes (théorie des champs ionisants), et l'article de Fowler et Nordheim comportait également une erreur dans l'équation finale pour le cas de l'émission de champ avec charge image (un cas plus complexe). Ceci conduira à la parution d'un nouvel article [14] donnant la vraie relation courant/tension : $\log(I/V^2)$ en fonction de $1/V$ est une droite.

De nombreux travaux seront menés dans les années 1960 suite à une importante contribution au domaine de la part d'Erwin Müller qui développera un microscope à émission de champ en 1936 (FEM) puis un microscope à émission ionique en 1951 (FIM) [15]. Ce dernier offre une résolution atomique alors supérieure aux autres techniques de l'époque, ce qui aboutit à une amélioration des études physiques de surfaces. Les champs requis pour ces études sont de l'ordre de $1GV/m$.

De par leur rapport de forme élevé, *i.e.* une des dimensions est grande devant les autres, les nanostructures sont des bons candidats en tant qu'émetteurs pour le FEM. En effet leur forme assure une bonne amplification du champ électrique (effet de pointe) et réduit les tensions nécessaires. Pour cette raison depuis leur découverte les nanotubes de carbone ont été amplement utilisés pour les études en émission de champ. Il est notable que leur conductivité électrique élevée, leur stabilité chimique comme thermique et leur bonne tenue mécanique renforcent leur position en tant que bon émetteur de champ [16, 17, 18].

2.2.2 Arracher des électrons à un métal

On dénombre trois effets principaux pour arracher des électrons à un métal :

- La photoémission, un phénomène basé sur l'effet photoélectrique : un flux de photons est envoyé sur le métal qui l'absorbe en partie. L'énergie des photons absorbés est transférée aux électrons du métal. Si cette énergie est suffisante pour vaincre le travail de sortie ϕ du matériau les électrons sont extraits.
- L'émission thermo-ionique : l'agitation thermique excite les électrons sur des niveaux d'énergie au dessus du niveau de Fermi d'énergie E_F . Si la température est suffisamment élevée cette énergie thermique peut vaincre le travail de sortie ϕ et les électrons quittent le matériau.
- L'effet tunnel : il existe une probabilité non nulle qu'un électron puisse transiter à travers une barrière de taille finie (en passant dans une zone que son énergie ne lui permet pas d'explorer classiquement).

L'émission de champ (EC) repose sur l'effet tunnel. En appliquant un fort champ électrique (typiquement $3V/nm$), il est possible d'abaisser la barrière de potentiel et ainsi d'augmenter sa transparence pour les électrons. La figure 2.1 résume ces différents effets. Les électrons émis par émission de champ proviennent majoritairement des niveaux proches du niveau de Fermi. D'autres effets tels que la charge image [19] peuvent être ajoutés à ce modèle mais ne seront pas pris en compte dans notre description.

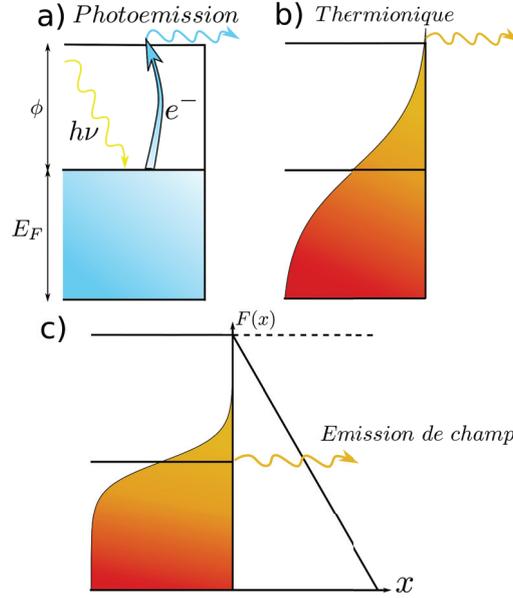


Figure 2.1 – a) Photoémission par absorption d'un photon; b) Emission thermionique par chauffage; c) Emission de champ par application d'un fort champ électrique. On définit E_F l'énergie de Fermi et ϕ le travail de sortie du matériau.

2.2.3 Modèle d'émission de champ

2.2.3.1 A température nulle

Nous souhaitons calculer la densité de courant par effet tunnel à travers une barrière de forme triangulaire semblable à celle de la figure 2.1.c. Nous faisons ici l'approximation d'une barrière 1D et donc seules les composantes selon la direction \vec{x} (normale à la surface) vont nous intéresser. Le courant s'exprime comme suit :

$$J = 2e \iiint f(E(\vec{k})) D(E(\vec{k})) v_x \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (2.1)$$

$f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac, $D(E)$ la probabilité qu'un électron ayant une énergie E traverse la barrière, v_x la composante selon \vec{x} de la vitesse et e la charge élémentaire de l'électron.

Si nous faisons l'hypothèse que l'évolution selon \vec{x} du potentiel de la barrière est lente devant la période spatiale de l'électron alors nous pouvons utiliser l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) [20]. Dans ce cas :

$$D(E) = e^{-2G} \quad (2.2)$$

$$G = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^a \sqrt{V(x) - E_x} dx$$

E_x est la composante selon \vec{x} de l'énergie totale, V est l'énergie potentielle, m est la masse de l'électron, a est l'abscisse où l'intégrande s'annule et \hbar est la constante de Planck divisée par 2π . Pour une barrière triangulaire nous avons l'énergie potentielle de la forme :

$V(x) = E_{vac} - eFx$ avec E_{vac} l'énergie du vide et F le champ électrique extérieur. En injectant cela dans l'expression de G présentée dans l'équation 2.2 on obtient :

$$G = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{\frac{E_{vac} - E_x}{eF}} \sqrt{E_{vac} - E_x - eFx} dx \quad (2.3)$$

$$D_{WKB}(E) = \exp\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} [E_{vac} - E_x]^{\frac{3}{2}}\right)$$

Si l'on se restreint aux énergie proches du niveau de Fermi car ce sont celles qui vont contribuer majoritairement au courant alors on peut effectuer un développement en série de Taylor autour de E_F , ce qui permet d'obtenir la forme finale de WKB .

$$D_{WKB}(E) = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} \phi^{\frac{3}{2}}\right) \exp\left(\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar eF} \phi^{\frac{1}{2}} (E_x - E_F)\right) \quad (2.4)$$

Avec $\phi = E_{vac} - E_F$ le travail de sortie du matériau (cf figure 2.1). Comme on travaille à température nulle dans ce modèle la distribution de Fermi-Dirac peut se simplifier comme suit :

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{si } E < E_F \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.5)$$

Remarque : considérer que la température est nulle dans les métaux est valide en première approximation car la température de Fermi définie par E_F/k_B est plusieurs ordres de grandeurs supérieure à la température ambiante (300K). La température de Fermi est la température à partir de laquelle les effets thermiques deviennent comparables aux effets quantiques associés à la distribution de Fermi-Dirac. Tant que la température du métal reste inférieure à cette valeur les effets thermiques ne peuvent être complètement négligés mais restent dominés par les effets fermioniques.

Soit :

$$J = 2e \int_{|\vec{k}|^2 < \frac{2mE_F}{\hbar}} D_{WKB}(E) \frac{\hbar k_x}{m} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (2.6)$$

$$= \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \phi} F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar eF} \phi^{\frac{3}{2}}\right)$$

Dans ce modèle basique il est donc possible d'obtenir une expression analytique de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué. La figure 2.2 montre un exemple de tracé des courbes de courant en fonction de la tension. On remarque que comme il a été mentionné dans l'introduction la courbe $\log(I/V^2) = f(1/V)$ est une droite. Ici on considère que le champ électrique F dépend de la tension via $F = \beta V$ avec β un facteur d'amplification lié à la géométrie.

2.2.3.2 Facteur d'amplification

Comme énoncé dans la section précédente le champ électrique est proportionnel à la tension appliquée via un facteur d'amplification β en [m^{-1}]. On peut également définir un coefficient γ^{*1} sans dimension de la façon suivante :

1. On ajoute ici une étoile seulement par soucis de clarté avec la dissipation γ introduite plus tard

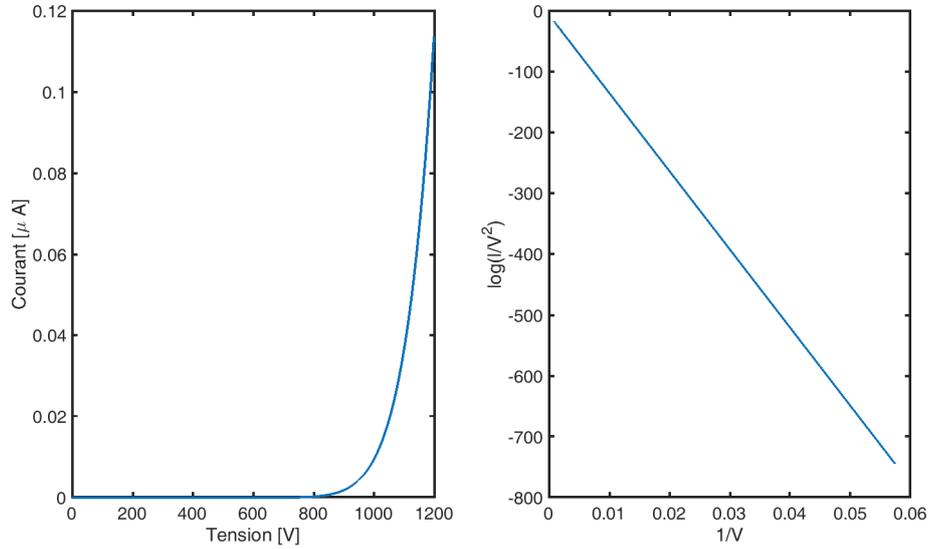


Figure 2.2 – Tracé d’une courbe IV (gauche) et $\ln(I/V^2)1/V$ de Fowler Nordheim. On prend une surface circulaire de rayon $10nm$. $F = \beta V$ avec $\beta = 6.10^6 m^{-1}$.

$$F = \gamma^* \frac{V}{d} \quad (2.7)$$

Où d est la distance entre la contre électrode et le point où le champ électrique est considéré. Dans le cas d’un nanotube de carbone au bout d’une pointe, dans l’approximation où la contre électrode est suffisamment éloignée (*i.e* la longueur l du tube est petite devant d) alors on peut montrer qu’en première approximation [21] :

$$\gamma^* \sim \frac{l}{r} \quad (2.8)$$

Le facteur d’amplification est donc proportionnel au rapport de forme. Une structure pour laquelle le rayon r est très faible devant la longueur est un bon amplificateur de champ. On peut également montrer [21] que pour une structure multi-étages où chaque étage est petit devant le précédent alors :

$$\gamma_{tot}^* = \prod_{étages} \gamma_i^* \quad (2.9)$$

Le rapport de forme étant meilleur pour un nanotube que pour une pointe, un nanotube collé au bout d’une pointe amplifie bien mieux le champ que la pointe seule.

Pour une pointe seule on part du potentiel d’une sphère de rayon r soumise à un potentiel V . Le champ électrique est alors :

$$F = \frac{V}{r} \quad (2.10)$$

Quand on a une pointe de rayon de courbure r à l'apex le champ électrique est moins intense du fait d'un effet de blindage du corps de la pointe. Il est alors donné par la loi empirique :

$$F = \frac{V}{kr} \quad (2.11)$$

Avec $k \sim 6$ dans la plupart des géométries.

2.2.3.3 A température non nulle

Un second modèle permet de garder la dépendance en température si on ne fait pas l'approximation de l'équation (2.5) mais que l'on conserve l'expression de la statistique de Fermi Dirac. Afin de faciliter les calculs, il est possible de passer de l'espace des vecteurs d'ondes à l'espace des énergies ce qui donne alors :

$$J = e \int_0^\infty N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (2.12)$$

E_x correspond toujours à l'énergie dans la direction normale à la surface. N est la fonction d'apport et est définie comme suit :

$$\begin{aligned} N(E_x) dE_x &= \iint \frac{2f(E)}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_x}{m} d^3k \\ N(E_x) &= \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^\infty f(E) dE \end{aligned} \quad (2.13)$$

La première équation de (2.13) fait le lien entre les formules (2.1) et (2.12). E est l'énergie totale. La deuxième équation de (2.13) découle du changement de variable qu'il faut opérer pour passer à une intégrale dans le domaine des énergies (voir annexe A).

La fonction d'apport représente le nombre d'électrons par unité de surface et de temps, à une énergie donnée E_x , disponible pour transiter à travers la barrière tunnel. Étant donnée la statistique de Fermi Dirac $f(E) = 1/(1 + \exp((E - E_f)/k_B T))$ on peut alors calculer :

$$N(E_x) = \frac{mk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_f}{k_B T} \right) \right) \quad (2.14)$$

Il est possible à partir de ces éléments d'obtenir une formule analytique sous la forme (voir annexe A) :

$$\begin{aligned} J(F) &= \frac{e^3 F^2}{16\pi^2 \hbar \phi} \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \exp \left(-\frac{4}{3e} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right) \\ &= J(F, T = 0) \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Si la température est suffisamment basse on retrouve le même comportement en $F^2 \exp(\phi^{\frac{3}{2}}/F)$ qu'à $0K$ car alors $\pi c_0 k_B T \ll 1$ et $\pi c_0 k_B T / \sin(\pi c_0 k_B T) \sim 1$. Pour $T = 0K$ on retrouve exactement l'équation de Fowler Nordheim (2.6).

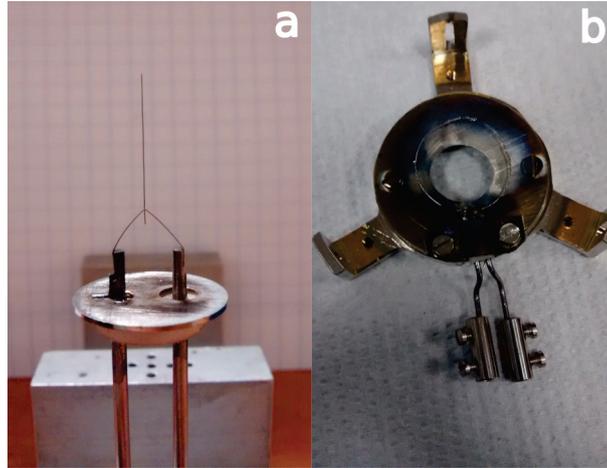


Figure 2.3 – Photos de parties du système expérimental. a) Porte échantillon avant le taillage de la pointe; b) Boucle d'évaporation de nickel.

2.3 Présentation du système expérimental

Le système expérimental est constitué d'une enceinte sous UHV (la pression est de l'ordre de 10^{-9} Torr) qui va servir à la fois à la croissance des échantillons et à leur étude.

2.3.1 Croissance des échantillons

2.3.1.1 Fabrication d'une pointe

Le support de croissance qui va être introduit dans le système est une pointe taillée. Sa préparation est détaillée dans la partie qui suit. Le matériau de base est un filament de Tungstène de diamètre $125 \mu\text{m}$ (marque : GoodFellow, pureté : 99.5%, état : propre). Ce filament est monté sur une embase constituée de deux électrodes en Molybdène enchâssées dans une céramique. Entre ces deux électrodes on soude une boucle triangulaire en Tungstène (fabriquée à partir du même type de filament). Enfin le filament est soudé sur la pointe du triangle. On ajoute également une rondelle métallique pour protéger la céramique. Cette rondelle est percée de deux trous pour laisser passer les électrodes et un feuillet de Tantale permet de la souder à une des électrodes. Il ne doit pas y avoir de contact avec la deuxième électrode pour ne pas créer de court circuit. Des sublimations de métaux sont réalisées dans ce système lors du processus de croissance; le but de cette protection est d'éviter qu'un dépôt métallique ne se forme sur la céramique et ne relie les deux électrodes. Pour réaliser les soudures on utilise un appareil de soudure par point (spot welding en anglais). La figure 2.3 montre le type de porte échantillon ainsi réalisé.

Le filament est taillé en pointe par électrolyse. Le bain électrolytique utilisé est composé de 4g de cristaux de soude NaOH dissous dans 50 mL d'eau distillée et 25 mL de glycérol bi-distillé (Glycérol $C_3H_8O_3$). L'ajout de glycérol permet d'augmenter la viscosité de la solution, donc de ralentir l'électrolyse et d'homogénéiser l'affinage de la pointe. Des électrodes de Nickel sont utilisées pour appliquer la tension dans le bain électrolytique. L'équation 2.16 présente la réaction d'électrolyse qui se produit [22].

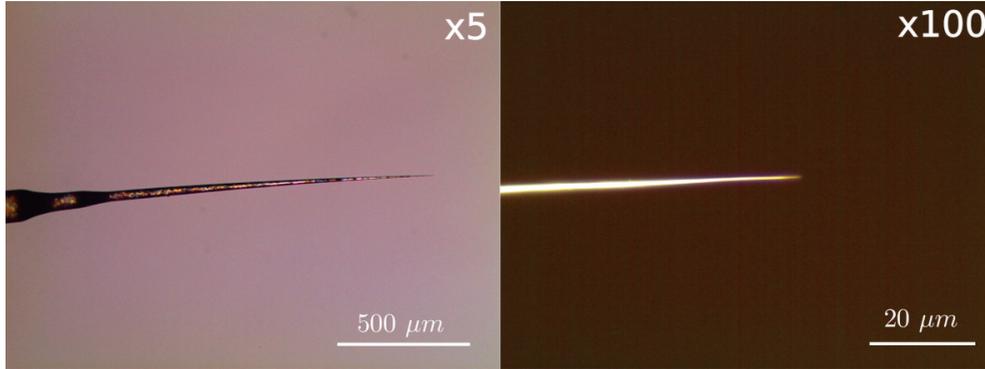
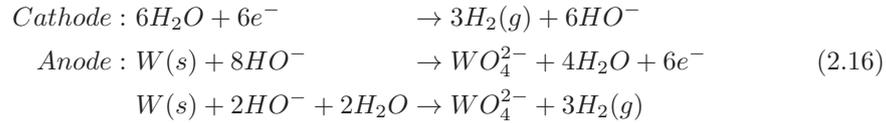


Figure 2.4 – Images de pointes taillées prises au microscope optique. **Gauche** : grossissement x5, vue complète de la pointe. **Droite** : grossissement x100, zoom sur le bout de la pointe.



Ce mécanisme implique l'oxydation du tungstène solide $W(s)$ en tungstène soluble WO_4^{2-} à l'anode et la réduction de l'eau en bulles d'hydrogène et en HO^- à la cathode.

Pour tailler la pointe on utilise le procédé suivant. La première étape consiste à nettoyer l'ensemble en plongeant le filament jusqu'à la jonction avec la boucle dans le bain électrolytique et d'appliquer quelques pulses de tension (typiquement 5 pulses de 2 secondes à $3V_{AC}$). Ensuite on plonge au minimum $10mm$ de filament dans la soudure en appliquant continûment $3V_{AC}$. Comme on taille continûment on libère beaucoup de bulles d'hydrogène qui n'ont pas le temps de s'évacuer. Plus on s'éloigne du bout du filament et plus les bulles qui sont en train de remonter vers la surface sont nombreuses et font écran. La réaction d'électrolyse est donc de moins en moins efficace à mesure qu'on s'éloigne du bout et cette première étape donne déjà une forme de pointe. Plus la longueur immergée est grande et plus la pointe sera fine. On s'arrête lorsque le filament commence à raccourcir. Ensuite on passe sur des pulses courts (quelques dixièmes de secondes) à $3V_{AC}$. L'espacement entre les pulses doit être suffisant pour que les bulles aient le temps de toutes s'évacuer. On arrête la taille quand la partie immergée ne fait plus que $1mm$ environ. Quand la taille est presque finie on peut repasser sur des pulses de $2V_{AC}$.

Pour terminer il faut tremper la pointe dans de l'eau distillée pour rincer et stopper toute réaction. Ensuite en vue d'une insertion sous UHV on nettoie à l'éthanol puis à l'acétone dans un bain à ultrason pendant quelques minutes. Le type de pointes obtenu est présenté en figure 2.4. Sur la partie gauche de la figure on peut remarquer deux décrochements à la base de la pointe, cela correspond à une deuxième taille pour affiner la pointe, dans ce cas on immerge la pointe un peu plus profondément la deuxième fois.

2.3.1.2 Nettoyage et préparation de la pointe

Une fois taillée la pointe est introduite dans le système UHV. Ce système est représenté sur la figure 2.5. La première chose à faire consiste à nettoyer la pointe des impuretés qui peuvent y être adsorbées. Pour estimer si la pointe est propre ou non on utilise la FEM qui permet d'imager la zone émettrice en formant un motif d'émission de champ. Pour cela on

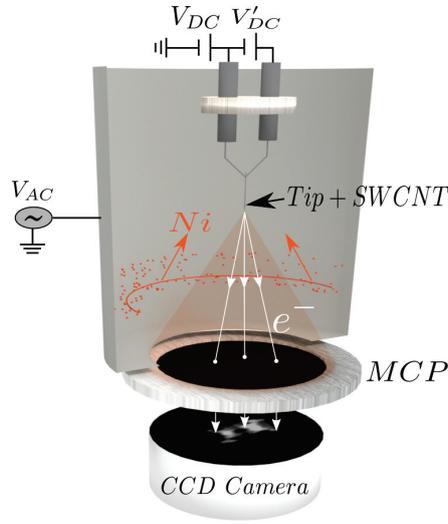


Figure 2.5 – Modèle du système expérimental réalisé sous Blender. V_{AC} permet d’appliquer la force d’excitation. V_{DC} et V_{DC} permettent d’appliquer la tension d’émission de champ et de faire passer un courant dans la boucle pour chauffer.

applique une tension DC négative directement sur la pointe pour lui arracher des électrons. Ces électrons sont recueillis sur la face avant d’un Micro Channel Plate (MCP) qui va accélérer les électrons et amplifier le courant. Ce courant arrive ensuite sur une plaque de phosphore pour être transformé en image et cette image est observée avec une caméra CCD.

Le Tungstène utilisé est du tungstène (110); les différentes orientations cristallines en bout de pointe n’ayant pas toutes les mêmes travaux de sortie ϕ , il va se créer un motif particulier sur l’écran caractéristique de ce type de tungstène. En effet, comme on l’a vu avec l’équation (2.6) la densité de courant extraite dépend fortement de ϕ . Les zones avec un faible travail de sortie vont apparaître plus brillantes car plus d’électrons en sont extraits. Si la pointe n’est pas propre, les impuretés déposées sur l’apex vont modifier le motif d’émission de champ pour une raison autre que le travail de sortie. En effet, une petite impureté va localement augmenter le facteur β de par sa géométrie et donc créer une zone plus brillante car à tension égale le champ est plus intense et donc plus d’électrons sont extraits. Pour atteindre le motif propre on va chauffer la pointe en appliquant un courant dans la boucle du porte échantillon afin de désorber ces impuretés. Cette étape de lavage servira également à étalonner la dépendance en courant de la température au bout de la pointe, ce qui nous servira pour l’étape suivante de carburisation. Pour cela on effectue une pyrométrie optique dans un premier temps pour la gamme $800^{\circ}C - 1400^{\circ}C$ et une pyrométrie infra-rouge (IR) pour la gamme $500^{\circ}C - 900^{\circ}C$. Ces données de pyrométrie peuvent être ajustées avec un polynôme de degré 5 du type : $T(I) = a + bI + cI^2 + dI^3 + eI^4 + fI^5$. a correspond à la température quand on n’injecte pas de courant donc $a = 300K$ et on fixe $b = 0$. Cela revient à fixer une pente nulle en $I = 0A$, c’est à dire que la température ne varie pas pour de faibles courants. Dans notre cas le courant chauffe la boucle métallique triangulaire, majoritairement au sommet du triangle à faible puissance (c’est à dire là où est soudée la pointe en tungstène). En effet à faible chauffage il y a peu de radiation et seule la conduction thermique joue. Dans ces conditions la géométrie impose un point chaud à cet endroit et une partie de la chaleur est transportée par conduction au bout de la pointe.

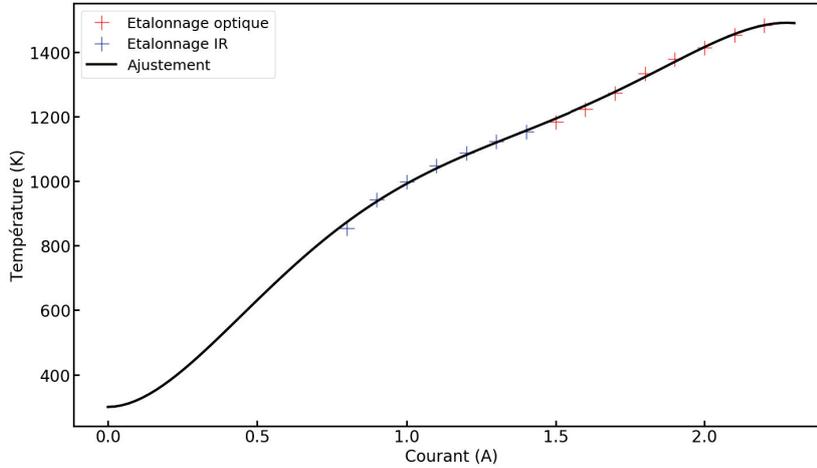


Figure 2.6 – Mesuré d'étalonnage ajustée. $c = 2457.36 \text{ K/A}^2$, $d = -2874.05 \text{ K/A}^3$, $e = 1324.65 \text{ K/A}^4$, $f = -216.12 \text{ K/A}^5$.

Mais la variation de température avec le courant est assez faible et n'est pas observable avec nos instruments. Le terme linéaire n'étant pas très important nous prenons une pente nulle. Quand le chauffage augmente la radiation commence à intervenir. On commence alors à avoir des pertes sur toute la longueur de la pointe. Cela a pour effet de déplacer le point le plus chaud au milieu des arrêtes du triangle. Le point chaud n'a donc plus une position optimale mais cela est contre-balançé par la plus grande quantité de chaleur à transporter. Le modèle se réduit avec les approximations à $T(I) = 300 + cI^2 + dI^3 + eI^4 + fI^5$. La figure 2.6 donne un exemple d'étalonnage réalisé.

Typiquement un chauffage à 1400°C suffit à nettoyer correctement la pointe. La figure 2.7 montre la comparaison entre le motif typique du tungstène (110) obtenue en émission ionique et le meilleur motif obtenu sur la série de pointes réalisée. On reconnaît principalement la zone sombre centrale associée au plan cristallographique (110) et les quatre taches sombres qui l'entourent associées au plan (121). En pratique la pointe n'a pas besoin d'être parfaitement propre pour la croissance et la température de nettoyage excède rarement 1300°C , ce qui donne un motif moins propre.

Une fois la pointe nettoyée on passe à la préparation de la croissance. Pour cela on la carburise, ce qui consiste à la recouvrir de carbone. Cela se fait en chauffant la pointe à 1200°C tout en injectant de l'acétylène gazeux (C_2H_2) à $P = 10^{-4} \text{ Torr}$ dans le système grâce à une vanne micro-fuite, le tout pendant 20 minutes. Cette étape se répète trois fois. Le fait de déposer du carbone va changer la tension d'émission de champ et en fonction de l'uniformité du dépôt celle-ci peut augmenter ou diminuer. Sur une pointe fine typiquement on aura émission de champ pour une tension de 200/300V. Après nettoyage on passe généralement dans les 500V. La carburisation peut ensuite faire baisser le seuil dans les 200V ou au contraire l'amener à presque 1000V. Il est à noter que nous avons également réalisé des croissances avec des pointes plus larges dont l'émission une fois lavée était à plus de 1000V. Les propriétés de surface de la pointe ayant été changées par le dépôt de carbone un second étalonnage de la température est réalisé après la carburisation.

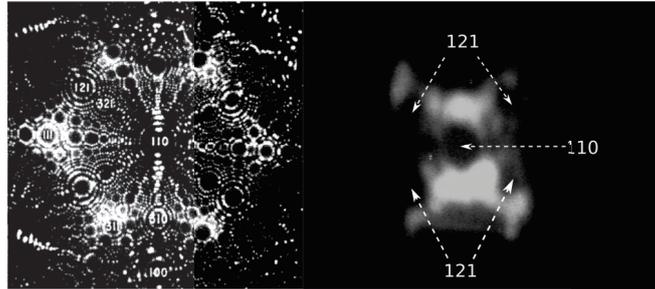


Figure 2.7 – **Gauche** : motif de tungstène (110) obtenu en émission ionique [23] qui a une meilleure résolution que l'émission électronique. **Droite** : motif obtenu en émission électronique sur une de nos pointes.

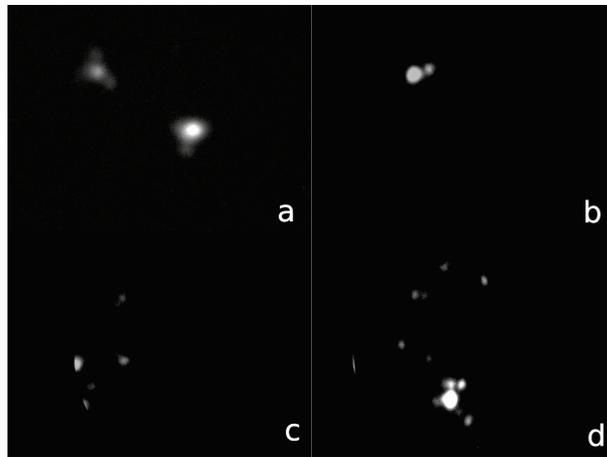


Figure 2.8 – Etapes de préparation de la pointe. **a)** pointe lavée, **b)** première carburisation, **c)** troisième carburisation, **d)** dépôt de nickel.

L'ultime étape est le dépôt de catalyseur sur lequel les tubes vont pousser. Les carburisations précédentes servent à faciliter le dépôt du catalyseur car la diffusion de surface du nickel est moins importante sur le carbone que sur le tungstène. On fabrique une boucle en tungstène sur laquelle on réalise des enroulements de nickel. Comme la température de fusion du nickel ($1455^{\circ}C$) est inférieure à celle du tungstène ($3422^{\circ}C$) si on chauffe suffisamment on peut évaporer le nickel sans endommager la boucle de tungstène. La figure 2.8 montre l'évolution du motif lors de différentes étapes.

Sur l'image (d) chaque point brillant est une zone de dépôt de nickel qui est un site potentiel de croissance d'un tube.

2.3.1.3 Croissance *in situ*

Comme lors des autres étapes la croissance est contrôlée par émission de champ. Les conditions expérimentales sont les suivantes : de l'acétylène gazeux à $P = 1.10^{-6} Torr$ injecté par une vanne micro-fuite fournit les atomes de carbone et la pointe est chauffée à $600^{\circ}C$. Pour démarrer la croissance on dépose le nickel et on se met en émission de champ. On est alors dans la situation de l'image (d) de la figure 2.8. On branche un amplificateur numérique de courant en série en sortie du phosphore. Un programme Labview capable de mesurer le courant et de contrôler la source de tension (Stanford PS350) nous permet

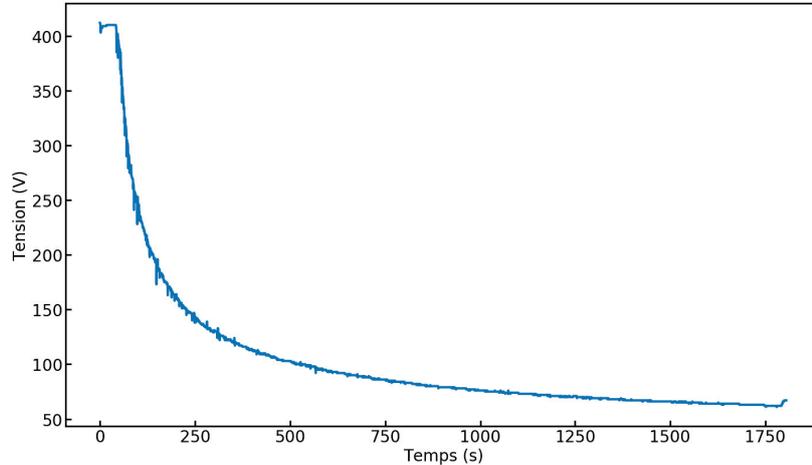


Figure 2.9 – Courbe de croissance d'un nanotube. La diminution brutale de tension aux alentours de 60s marque le début de la croissance. La tension diminue lors de la croissance car β augmente à mesure que le tube pousse. Cette diminution ralentit car β varie moins à mesure que l'apex du tube s'éloigne de la pointe. Le processus de croissance peut également ralentir et stagner quand le tube devient long. Le courant utilisé est $I = 200nA$ mesuré sur le phosphore avec l'amplificateur série.

de mettre en place une boucle de rétroaction et de travailler à courant constant : dès que le courant tend à augmenter, la tension diminue. Quand un tube commence à se former, localement le coefficient β augmente beaucoup et la tension va donc rapidement chuter (un nanotube de carbone est un meilleur amplificateur de champ qu'une pointe, avec un meilleur β dans $F = \beta V$ une tension moindre donne le même champ électrique). Au fur et à mesure que le tube grandit la tension nécessaire à l'extraction du courant de commande diminue car β ne cesse d'augmenter avec la longueur du tube.

L'avantage de cette méthode de croissance est qu'elle permet un suivi en temps réel et qu'elle favorise la croissance de tubes qui émettent sur le MCP. En effet seul un nanotube qui émet sur le MCP (ou en bordure) va générer un courant mesurable. Un tube qui émet hors MCP ne va pas déclencher de rétroaction. Plus il grandit plus le champ électrique augmente car la tension ne baisse pas, et le fort courant qui le traverse finit par le détruire. La figure 2.9 montre une courbe typique de l'évolution de la croissance en fonction du temps lors d'une croissance de nanotube. On note un petit décrochement sur la fin de la courbe qui correspond à une perte de matière au bout du tube. La croissance a duré environ 30 minutes et on atteint une tension d'émission de champ de 67V.

Les images de la figure 2.10 illustrent ce qui est observé pendant la croissance. On peut y voir que le croissance débute sur une des taches brillantes correspondant à un dépôt de Nickel. On y voit aussi qu'à mesure que le tube grandit le motif d'émission s'élargit. Cela est dû au fait que la pointe de tungstène a un effet focalisant sur les électrons qui sortent du bout du tube. Cet effet s'estompe à mesure que le tube grandit et que l'extrémité s'éloigne de la pointe.

Plusieurs pistes indiquent que les échantillons ainsi obtenus sont des nanotubes de

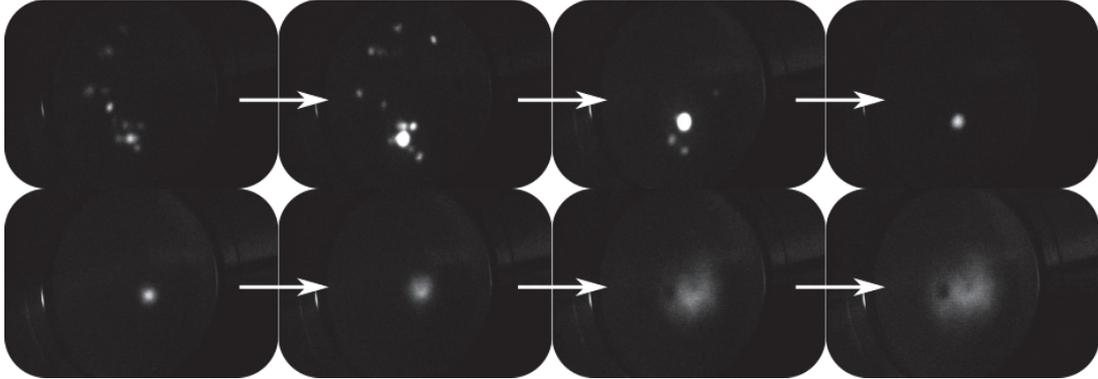


Figure 2.10 – Images obtenues par émission de champ lors de la croissance de nanotubes de carbone. En haut de gauche à droite : début de croissance d’un nanotube sur un dépôt de nickel. En bas de gauche à droite : élargissement du motif d’émission de champ au fur et à mesure de la croissance.

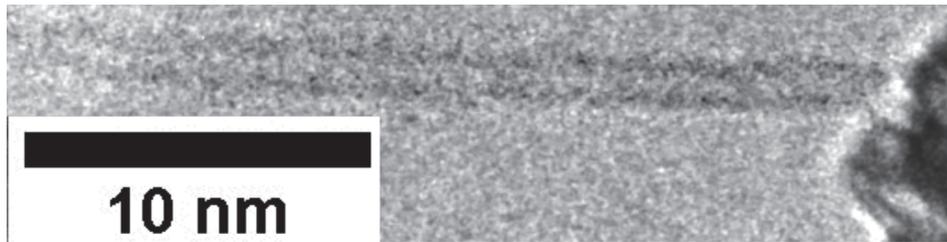


Figure 2.11 – Image TEM d’un échantillon obtenu avec la méthode de croissance présentée. L’exposition, le contraste, les courbes de niveaux et de couleur ont été retouchés pour améliorer la visibilité. Le diamètre déduit est d’environ 1,1nm.

carbone mono-feuillet. Premièrement des mesures capacitives effectuées sur ce type d’échantillon indiquent un faible diamètre plus proche d’un mono-feuillet que d’un multi-feuillet [24]. Ensuite des images TEM de ce type d’échantillon corroborent cette hypothèse (voir figure 2.11). De surcroît, quand le diamètre du tube est assez grand, le rayon de courbure à l’apex est plus grand et donc l’apex plus plat. Quand on arrache des électrons au tube ils sont accélérés radialement et plus le rayon de courbure est grand plus les chances d’observer des interférences entre les électrons extraits sont grandes. Quand le diamètre des tubes est grand (typiquement pour des tubes multi-feuillets), ces interférences créent un motif caractéristique de l’arrangement atomique de l’apex dans le motif d’émission de champ. Or nous n’observons rien de tel. Enfin, pour les nanotubes on peut reprendre l’équation (2.11) avec $k \sim 11$ et un champ typique pour la limite de détection ($10pA$) de $11V/nm$. En reprenant la tension d’émission finale pour la croissance présentée en courbe 2.9 on obtient un rayon de courbure à l’apex de $0,55nm$. Ces éléments de preuves indiquent donc tous des tubes de faible diamètre, ce qui est cohérent avec des tubes mono-feuillet.

2.3.2 Mesure de résonance mécanique

Pour étudier la dissipation, nous nous intéressons à la mécanique vibratoire de ces nanotubes de carbone. Le système de mesure utilisé n’étant pas assez sensible pour observer le mouvement thermomécanique de l’échantillon nous réalisons cette étude en régime forcé. Le

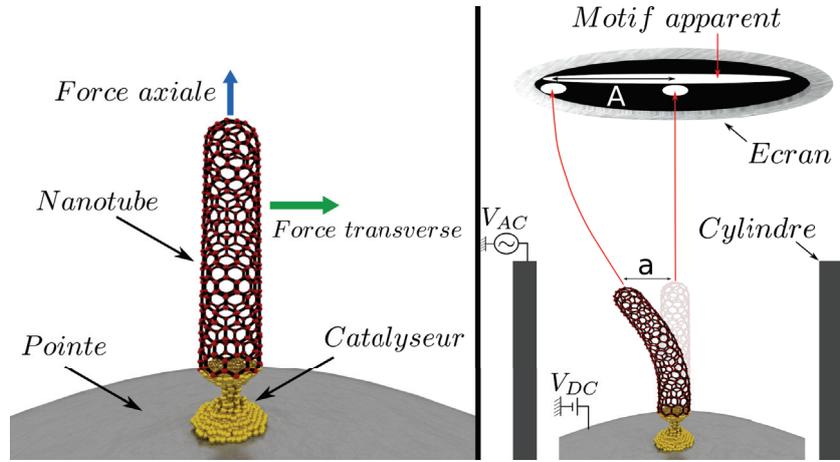


Figure 2.12 – **Gauche** : Représentation d’un nanotube de carbone mono-feuillet. La force transverse excite la résonance et la force axiale modifie la fréquence. **Droite** : Schéma explicatif de l’élargissement du motif d’émission de champ lorsque le tube est en résonance. Le motif apparent est une moyenne temporelle des différentes positions du motif circulaire lors du déplacement du bout du tube.

cylindre métallique qui entoure notre géométrie et qui est visible en figure 2.5 est utilisé pour appliquer une tension AC ajustable en fréquence. Cette tension génère capacitivement une force électrique. Du fait de la légère dissymétrie du système cette force a une composante dans la direction transverse du fil et permet d’exciter sa vibration (voir figure 2.12).

La résonance mécanique se détecte par émission de champ car l’amplitude de l’oscillation est liée à la taille du motif [25]. Premièrement considérons la situation au repos : le champ électrique à l’extrémité du nanotube est grandement amplifié par l’effet de pointe et les équipotentielles dans cette zone ont une forme hémisphérique. Les électrons émis au bout de la pointe sont donc accélérés radialement et la déflexion pendant le trajet jusqu’au MCP est faible (peu de champ magnétique). En première approximation on peut donc dire que le motif fixe qui apparaît sur le phosphore est inversement proportionnel au rayon de courbure au bout du tube. Maintenant on considère que le tube se fléchit et que le bout du tube forme un angle α avec sa position au repos. Pour les mêmes raisons citées précédemment le déplacement du motif sera proportionnel à l’angle α .

Pour visualiser ce qui se passe sur l’écran de phosphore nous utilisons une caméra CCD dont la fréquence d’acquisition est de 25 Hz. Nous ne voyons donc pas en temps réel la variation du motif mais une moyenne temporelle. Une déflexion a du tube apparaîtra donc comme un agrandissement de la taille A du motif : $A = Ma$ avec M un facteur de grandissement dépendant du mode mécanique. La distribution d’intensité lumineuse pour le motif du nanotube en vibration sera la suivante :

$$I_{osc} = I_0(x, y) * P(x, y) \quad (2.17)$$

I_0 est la distribution d’intensité du motif au repos et $P(x, y)$ est la densité de probabilité de trouver l’oscillateur à la position (x, y) . Dans le cas d’un oscillateur harmonique vibrant dans la direction \vec{x} on a :

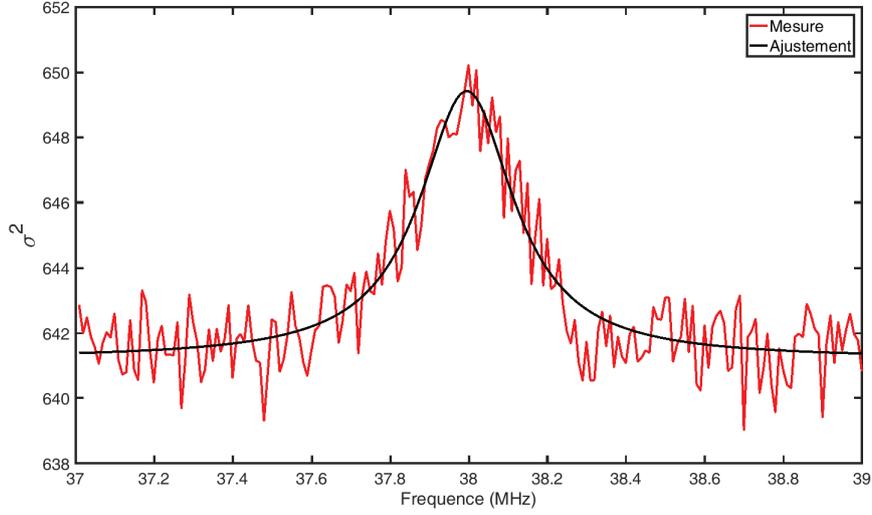


Figure 2.13 – Ajustement d’une mesure de résonance avec le modèle de l’équation (2.21).

$$P(x, y) = \frac{\delta(y)}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}} \quad -A < x < A \quad (2.18)$$

Cette forme rend compte du fait que l’oscillateur passe le plus de temps aux extremums de son amplitude d’oscillation, quand sa vitesse s’annule. La distribution d’intensité au repos peut être quelconque du moment que le faisceau est intégralement détecté.

Pour remonter à l’amplitude de vibration par traitement d’image le plus simple est d’utiliser la variance de l’intensité lumineuse du motif définie comme suit :

$$\sigma_x^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 I(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) dx dy} - \left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x I(x, y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) dx dy} \right]^2 \quad (2.19)$$

L’équation (2.19) définit la variance dans la direction \vec{x} . On définit de la même façon σ_y^2 dans la direction \vec{y} et la variance totale vaut $\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2$. Il est alors possible de montrer que le lien entre la variance en vibration σ_{osc}^2 et la variance au repos σ_0^2 est :

$$\sigma_{osc}^2 = \sigma_0^2 + \frac{A^2}{2} \quad (2.20)$$

Si l’on trace σ_{osc}^2 en fonction de la fréquence d’excitation on obtient le carré de la fonction de réponse de notre oscillateur, à une constante près. De cette façon on peut tracer la courbe obtenue en figure 2.13. La réponse de l’oscillateur correspond à celle d’un oscillateur harmonique amorti, soit une lorentzienne :

$$H(\omega) = \frac{(M - N)(\omega_0 \Gamma)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\Gamma \omega)^2} + N \quad (2.21)$$

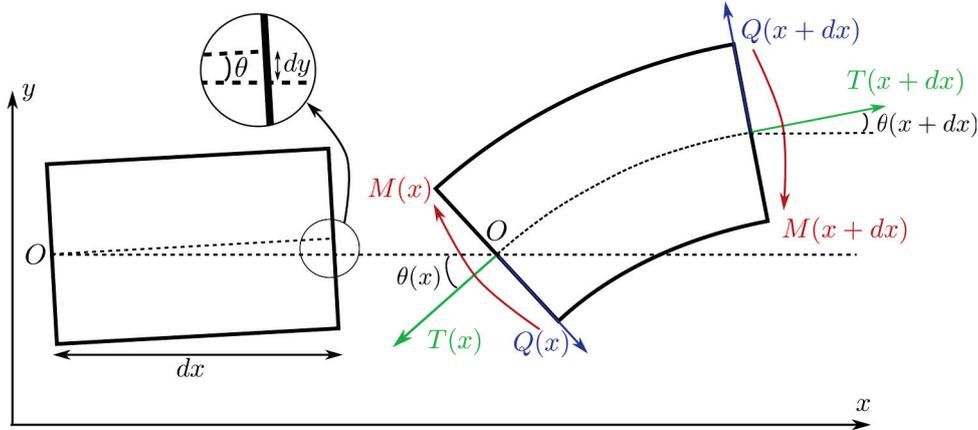


Figure 2.14 – Schéma d'un élément infinitésimal de la tige soumis à la déformation avec les différentes forces. Sur la partie de gauche on montre une faible déformation, dy est l'écart entre la ligne neutre au repos et la ligne neutre après déformation. O est le centre de rotation. La déformation est suffisamment faible pour que la longueur selon x reste dx et $\tan(\theta) \sim \theta = dy/dx$. Sur la partie droite on représente une situation exagérée avec les différentes forces. On illustre que l'angle n'est pas forcément le même en x et $x + dx$.

M est le maximum de la fonction $\sigma_{osc}^2(\omega)$, N est le bruit de fond, ω_0 est la pulsation de résonance, Γ est l'amortissement lié au facteur de qualité Q par la relation $\Gamma = \omega_0/Q$. La fonction (2.21) est définie de façon à ce qu'en $\omega = \omega_0$ on ait $H(\omega_0) = M$. L'ajustement des données expérimentales des courbes de résonance avec le modèle de l'équation 2.13 permet de remonter facilement à la fréquence de résonance et au facteur de qualité.

2.4 Mécanique d'un nanotube de carbone en vibration

L'étude d'un nanotube de carbone en vibration peut se ramener au cas d'école de la vibration d'une tige sous tension en régime linéaire [26]. En effet la force d'excitation est toujours maintenue suffisamment faible pour que le nanotube soit en régime linéaire. De plus on considère le modèle d'une tige sous tension car il faut noter que le fait d'être en configuration d'émission de champ induit nécessairement une forte force axiale sur le nanotube (nécessaire pour arracher les électrons). Cependant ce modèle ne prend pas en compte la dissipation qu'il faudra donc ajouter dans la suite. Cette dissipation peut s'introduire sous différentes formes dans ce formalisme. Le modèle de base considère une dissipation constante. Nous verrons par la suite que ce type de dissipation ne rend pas compte des énormes variations de facteur de qualité que nous observons. Pour expliquer cela il faudra introduire une dissipation visco-élastique et tenir compte des effets de la traction sur l'ancrage du tube.

2.4.1 Mécanique d'une tige en vibration

2.4.1.1 Equation du mouvement

Nous rappelons succinctement dans cette partie l'obtention de l'équation du mouvement pour une tige vibrante oscillante dans le régime linéaire. Considérons un élément infinitésimal représenté sur la figure 2.14, de longueur dx le long de l'axe de la tige au repos. La direction de vibration du tube, en lien avec les axes choisis est représentée sur la figure

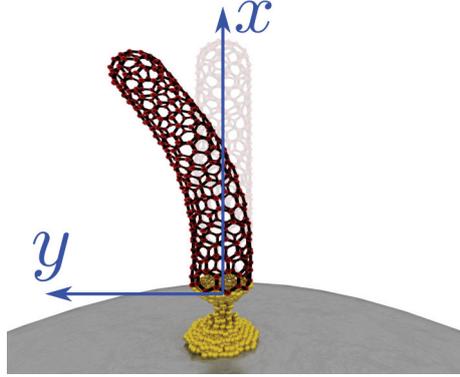


Figure 2.15 – Représentation des axes choisis sur une illustration de la vibration d'un nanotube de carbone dans notre géométrie.

2.15. On considère pour la tige des effets de tension et de flexion. Nous avons donc la force de tension T liée évidemment à la tension et l'effort tranchant Q ainsi que le moment M_F liés à la flexion. On considère par ailleurs que nous sommes en régime linéaire donc les déformations sont faibles et l'angle θ est petit.

La projection des forces sur la direction \vec{y} nous donne :

$$\begin{aligned}
 \mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} &= \left(T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \sin(\theta) + \left(Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx \right) \cos(\theta) - T \sin(\theta) - Q \cos(\theta) \\
 &= \left(T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \theta(x + dx) + \frac{\partial Q}{\partial x} dx - T \theta(x) \\
 &= \left(T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right) + \frac{\partial Q}{\partial x} dx - T \theta(x) \\
 &= \theta \frac{\partial T}{\partial x} dx + T \frac{\partial \theta}{\partial x} dx + \frac{\partial Q}{\partial x} dx
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

μ est la masse linéique. On suppose que la tension est homogène et que donc T ne dépend pas de x . D'autre part comme θ est petit on a $\tan(\theta) \sim \theta = dy/dx$. On en déduit :

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial Q}{\partial x} \tag{2.23}$$

On va à présent chercher à écrire l'équilibre des moments selon \vec{z} . On choisit le point O de la figure comme point de référence pour les moments. Nous avons déjà deux moments $M_{F/O}(x)$ et $M_{F/O}(x + dx)$ (en rouge sur la figure 2.14) que nous n'avons pas besoin de calculer. Pour le moment de la force de tension on a :

$$\begin{aligned}
 \vec{M}_{T/O}(x + dx) &= \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ 0 \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} T \cos(\theta) \\ T \sin(\theta) \\ 0 \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ 0 \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} T \\ T \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx \right) \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

En négligeant les termes d'ordre 2 en dx on trouve que :

$$\vec{M}_{T/O}(x+dx).\vec{z} = 0 \quad (2.25)$$

$\vec{M}_{T/O}(x)$ est nul car le point d'application de la force est le même que le point de référence du moment. Pour le moment de l'effort tranchant en x il en va de même et en $x+dx$ on a :

$$\begin{aligned} \vec{M}_{Q/O}(x+dx) &= \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ 0 \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} -\left(Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx\right) \sin(\theta) \\ \left(Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx\right) \cos(\theta) \\ 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ 0 \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} -\left(Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx\right) \left(\theta + \frac{\partial \theta}{\partial x} dx\right) \\ Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.26)$$

En négligeant les termes d'ordre 2 et supérieur on obtient :

$$\vec{M}_{Q/O}(x+dx).\vec{z} = Qdx \quad (2.27)$$

Il est à noter que ce calcul fait ressortir un terme $Q\theta dy$. Or $(Q\theta dy)/(Qdx) = dy^2/dx^2 \ll 1$ car $\theta = dy/dx \ll 1$. Ce terme est donc négligé.

Le bilan des moments selon \vec{z} donne donc :

$$\begin{aligned} M_{F/O} + \frac{\partial M_{F/O}}{\partial x} dx - M_{F/O} + Qdx &= 0 \\ Q &= -\frac{\partial M_{F/O}}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Pour la suite on prend la notation M pour les moments de flexion. Si l'on injecte cela dans l'équation (2.23) en sachant également que $M = EI\partial^2 y/\partial x^2$, avec I le moment d'inertie d'ordre 2 dans la direction \vec{z} ($I = \int_{section} y^2 dy dz$) et E le module d'Young, alors on obtient l'équation du mouvement :

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} \quad (2.29)$$

Dans le second membre de l'équation (2.29) le premier terme tient compte de l'effet de la tension et le deuxième terme tient compte de l'effet de la flexion.

2.4.1.2 Résolution et conditions de bord

On commence par renormaliser les longueurs par L la longueur totale de la tige et les temps par $\omega_0 = \sqrt{EI/\mu L^4}$. Ce qui nous donne :

$$\frac{\partial^4 y}{\partial x^2} - \kappa^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (2.30)$$

Avec $\kappa = \sqrt{TL^2/EI}$. On cherche des solutions sous la forme $y(x, t) = Y(x) \exp j(\omega t + \phi)$. Une fois injecté dans l'équation (2.30) cela donne :

$$Y'''' - \kappa^2 Y''(x) - \omega^2 Y(x) = 0 \quad (2.31)$$

Un symbole ' désigne une dérivée spatiale (ici selon x). Les solutions générales d'une équation de ce type sont du type : $A \cosh(qx) + B \sinh(qx) + C \cos(kx) + D \sin(kx)$. q et k vérifient :

$$\begin{aligned} q^2 &= k^2 + \kappa^2 \\ qk &= \omega \end{aligned} \quad (2.32)$$

Les constantes A,B,C,D sont obtenues grâce aux conditions de bord (CDB) que nous allons détailler. Les CDB utilisées sont celles d'un problème avec une tige en configuration encastree-libre. Notre nanotube est libre à une de ses extrémités et fixé au niveau du catalyseur. Dans ce cas les CDB sont :

$$\begin{cases} Y(x=0) &= 0 \\ Y'(x=0) &= 0 \\ EIY''(x=1) &= 0 \\ TY(x=1) &= EIY'''(x=1) \end{cases} \quad (2.33)$$

Ces conditions correspondent dans l'ordre à : pas de déplacement à l'ancrage, pas d'angle à l'ancrage, pas de moment au bout du tube et équilibre des forces au bout du tube. Pour la dernière condition on considère que la force de traction au bout du tube est toujours alignée selon \vec{x} (i.e la direction selon laquelle le tube est aligné lorsqu'il est au repos). En effet il a été montré que dans cette géométrie la force de traction n'est pas suivieuse (alignée selon l'axe neutre du tube en flexion)[27].

Si l'on applique les CDB à la solution générale on trouve on a alors un système de 4 équations à 4 inconnues (A,B,C,D). La solution triviale est A=B=C=D=0 sauf si le déterminant de la matrice correspondante est nul. Ce qui nous amène à l'équation :

$$(q^4 + k^4) \cosh(q) \cos(k) + 2q^2 k^2 + qk\kappa^2 \sinh(q) \sin(k) = 0 \quad (2.34)$$

Intéressons nous au cas où il n'y a pas de force axiale soit $\kappa = 0$ et $k = q = \beta_n$. Dans ce cas l'équation (2.34) devient :

$$\cosh(\beta_n) \cos(\beta_n) = -1 \quad , \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.35)$$

Cette équation est connue et admet un ensemble fini $\{\beta_n\}$ de solutions avec $\beta_1 = 1.8751$, $\beta_2 = 4.6941$, $\beta_3 = 7.8547$, $\beta_4 = 10.9955$ et les termes suivants sont obtenus via $\beta_n = (2n - 1)\pi/2$. On obtient alors les pulsations des différents modes, en n'oubliant pas de multiplier par ω_0 qui a servi à normaliser les temps.

$$\omega_n = \beta_n^2 \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}} \quad (2.36)$$

2.4.1.3 Ajustement de la fréquence de résonance : le tuning

La résolution de l'équation (2.34) dans le cas où la traction est non nulle permet d'étudier l'effet d'une force axiale sur la fréquence de résonance. Ce qui nous intéresse est de connaître la variation de la fréquence en fonction de la tension DC appliquée sur le tube. La force électrique de tension sur le fil peut être exprimée en fonction du champ électrique :

$$T = \int \frac{\epsilon_0 F^2}{2} \vec{n} dS \quad (2.37)$$

Avec \vec{n} le vecteur unitaire normal à l'élément de surface dS et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Comme nous l'avons vu précédemment le champ électrique est lié à la tension via $F = \beta V$. La surface latérale du tube ne comptant pas pour les forces de traction, on peut restreindre cette intégrale à l'apex du tube. Ce qui nous donne $T \sim \epsilon_0 \pi r^2 F_{max}^2 / 2 = \epsilon_0 \pi r^2 \beta^2 V^2 / 2$ (en faisant l'hypothèse que β est constant sur l'apex et que la section est πr^2). Avec F_{max} la valeur du champ électrique dans les environs de l'apex là où l'amplification est la plus forte. La force de traction dépend donc du carré de la tension. On définit la tension V_c pour laquelle on a $\kappa = 1$. Alors :

$$\begin{aligned} T &= \frac{EI V^2}{L^2 V_c^2} \\ \kappa^2 &= \frac{V^2}{V_c^2} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dans la suite nous allons considérer deux cas de figure : faible tension et haute tension. C'est la tension V_c qui va nous servir de référence, nos deux domaines sont en fait : $V \ll V_c$ soit $\kappa^2 \ll 1$ et $V \gg V_c$ soit $\kappa^2 \gg 1$.

Basse tension

Quand la force de traction est faible ω varie peu et on peut donc faire un développement de Taylor autour de $T = 0$. On a alors :

$$\omega_n^2(T) = \omega_n^2(0) + \frac{\partial \omega_n^2}{\partial T} T \quad (2.39)$$

Dans notre cas comme $T \propto V^2$ on va utiliser $\kappa^2 = V^2/V_c^2$. Le calcul ne sera pas mené intégralement mais voici les étapes. Premièrement on développe k en série de Taylor ce qui nous donne $k_n = \beta_n + \alpha \kappa^2$. β_n est la racine de la pulsation normalisée du mode à tirage nul (cf équation (2.36)). On ne prend pas de terme linéaire car la force de tension dépend de V^2 donc quel que soit le signe de la tension on ne peut que tirer et donc augmenter la fréquence du mode (effet corde de guitare). Ensuite on fait de même pour q :

$$\begin{aligned} q &= \sqrt{(\beta_n + \alpha \kappa^2)^2 + \kappa^2} \\ &= \beta_n + \left(\alpha \beta_n + \frac{1}{2} \right) \frac{\kappa^2}{\beta_n} \end{aligned} \quad (2.40)$$

On fait de même pour k^2 , k^4 , q^2 et q^4 en limitant toujours les développements limités à l'ordre 1 en κ^2 . Ensuite nous injectons toutes ces grandeurs dans l'équation transcendantale (2.34). Cette équation doit être vérifiée à tous les ordres. Après développement limité nous retrouvons l'équation (2.35) pour l'ordre 0 et l'équation sur l'ordre 1 nous donne α .

Ensuite en remplaçant k et q dans l'expression $\omega = kq$ et en multipliant par la constante de normalisation on trouve finalement :

$$\begin{aligned}\omega_n^2 &= \omega_n^2(0) \left(1 + X_n \frac{V^2}{V_c^2}\right) \\ \omega_n(0) &= \beta_n^2 \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}} = \beta_n^2 \omega_0 \\ X_n &= \frac{2 \sinh(\beta_n) + \beta_n [\cosh(\beta_n) - (-1)^n]}{\beta_n^3 [\cosh(\beta_n) + (-1)^n]}\end{aligned}\tag{2.41}$$

On voit donc que pour de faibles tirages la fréquence varie quadratiquement avec la tension.

Haute tension

Ce cas est plus simple à traiter. On a maintenant $q^2 = k^2 + \kappa^2 \sim \kappa^2$ car k est de l'ordre de π et $\kappa \gg 1$. En remplaçant q par sa nouvelle expression dans l'équation (2.34) celle ci se réduit à :

$$\kappa^4 \cosh(\kappa) \cos(k) + 2\kappa^2 k^2 + \kappa^3 k \sinh(q) \sin(k) = 0\tag{2.42}$$

$\cos(k)$ et $\sin(k)$ ne peuvent être proches de 0 simultanément donc du fait de la présence des fonctions hyperboliques le terme du milieu est négligeable dans tous les cas. Si l'on regarde le terme dominant en κ il nous reste :

$$\kappa^4 \cosh(\kappa) \cos(k) = 0\tag{2.43}$$

On sait donc que la solution est proche de $k = (2n+1)\pi/2$ avec $n \in \mathbb{N}$. Nous allons donc chercher une solution proche de cette valeur avec le sinus et le cosinus de signes opposés. Nous prenons $k = (2n+1)\pi/2 + \epsilon$. En injectant cette solution dans l'équation (2.42) avec les approximations $\tanh(q) \sim 1$ et $\epsilon \ll 1$, si l'on ne garde que les termes les plus grands alors :

$$\begin{aligned}\kappa^4 + \frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{\kappa^3}{\epsilon} &= 0 \\ \epsilon &= \frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{1}{\kappa}\end{aligned}\tag{2.44}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}\omega_n &= \frac{\omega_n(0)}{\beta_n^2} kq \\ &= \omega_0 \frac{(2n+1)\pi}{2} \left(1 + \frac{1}{\kappa}\right) \kappa \\ &= \omega_0 \frac{(2n+1)\pi}{2} \left(1 + \frac{V}{V_c}\right)\end{aligned}\tag{2.45}$$

A très fort tirage la variation de fréquence est donc linéaire avec la tension.

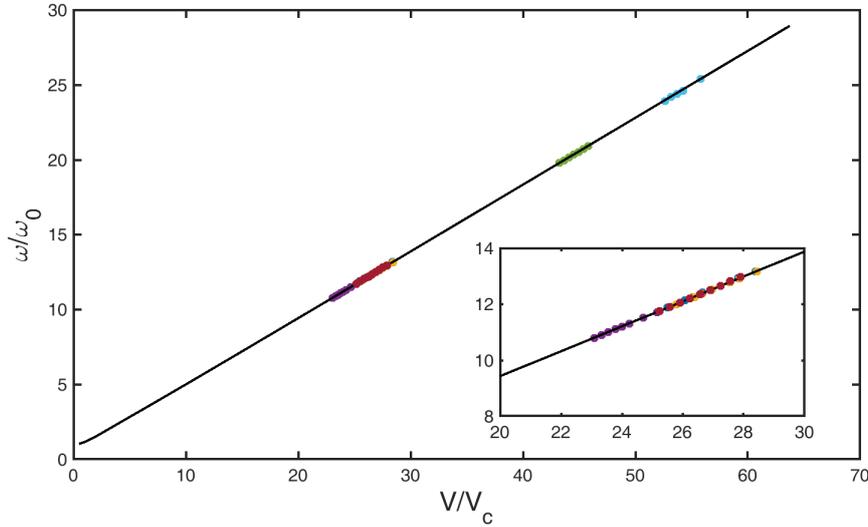


Figure 2.16 – Courbe universelle de la fréquence normalisée ω_n/ω_0 en fonction de la tension normalisée V/V_c . On a ici placé les données expérimentales du premier mode $n=1$ de 7 échantillons différents. L’encart montre un zoom sur la zone la plus dense en échantillons.

Outre ces formes analytiques il est possible de résoudre le problème numériquement. Il s’agira ici de trouver les deux paramètres d’ajustement ω_0 et V_c . Pour cela on effectue une minimisation de l’erreur entre les valeurs expérimentales et les estimations numériques par la méthode des moindres carrés couplée avec une résolution numérique de l’équation transcendante (2.34). Ce que l’on peut remarquer avec les équations (2.41) et (2.45) c’est que si l’on trace les courbes ω_n/ω_0 en fonction de V/V_c alors la pente ne dépend plus que de β_n qui ne dépend pas de l’échantillon. Cette courbe a donc un caractère universel : n’importe quel échantillon se trouvera dessus. C’est ce que l’on peut voir sur la figure 2.16 qui montre les données expérimentales de plusieurs échantillons placées sur cette courbe.

2.4.2 Dissipation d’énergie dans les résonateurs mécaniques

Le modèle mécanique évoqué précédemment convient pour retrouver la fréquence de résonance mais il faut ajouter des termes dissipatifs pour pouvoir estimer le facteur de qualité de notre oscillateur. Cependant cette dissipation peut être ajoutée sous plusieurs formes.

2.4.2.1 Dissipation visqueuse

Le modèle de base est celui de la dissipation visqueuse . Il modélise typiquement les frottements entre l’oscillateur et son milieu environnant. On considère dans ce cas que la dissipation est proportionnelle à la vitesse via un coefficient d’amortissement $\gamma = \gamma'\omega_0$ (γ' étant la grandeur normalisée). Cela revient à ajouter un terme $\mu\gamma\partial y/\partial t$ dans le membre gauche de l’équation (2.29). Si l’on suit la même méthode de résolution, c’est à dire en normalisant toutes les longueurs par $x' = x/L$, les pulsation par $\omega' = \omega/\omega_0$ avec $\omega_0 = \sqrt{EI/\mu L^4}$ et en cherchant des solutions sous la forme $y(x', t) = Y(x') \exp(i(\omega't + \phi))$ alors :

$$-\omega'^2 Y + i\gamma'\omega'Y = \kappa Y'' - Y'''' \quad (2.46)$$

Dans ce cas une simple redéfinition de la fréquence nous permet de retrouver l'équation (2.31).

$$\begin{aligned} Y'''' - \kappa^2 Y''(x) - \Omega^2 Y(x) &= 0 \\ \Omega^2 &= \omega'^2 - i\gamma'\omega' \end{aligned} \quad (2.47)$$

C'est la partie imaginaire de cette nouvelle fréquence qui induit la dissipation. Par définition $Q = \omega/\gamma = \omega'/\gamma'$ est le facteur de qualité lié à la largeur de la résonance γ . Une façon de remonter au facteur de qualité est alors :

$$\begin{aligned} -\frac{\Re(\Omega^2)}{\Im(\Omega^2)} &= \frac{\omega'}{\gamma'} \\ &= Q \end{aligned} \quad (2.48)$$

On peut donc introduire la dissipation par le même traitement en autorisant simplement la fréquence, et donc les vecteurs d'ondes k et q à être complexes. Pour obtenir le facteur de qualité on utilise alors les parties réelles et imaginaires de la pulsation complexe élevée au carré. Cette formule sera utilisée par la suite dans nos ajustements. On notera que ce type de dissipation est constante, γ ne dépend pas de la fréquence du résonateur. Comme Q est proportionnel à ω il augmente si la fréquence de résonance augmente.

2.4.2.2 Dissipation viscoélastique

La dissipation visqueuse présentée dans la partie précédente provient d'une cause externe, c'est à dire le frottement avec le milieu environnant. La dissipation que nous allons introduire dans la suite est d'un autre type puisqu'elle provient d'un mécanisme intrinsèque au résonateur que l'on nomme typiquement friction interne [28].

La façon basique de traiter de la déformation d'un solide est d'utiliser la théorie de l'élasticité. Dans ce cadre la loi de Hooke relie la contrainte σ appliquée au matériau à la déformation ϵ par :

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.49)$$

Cette loi est valide dans une certaine gamme de contraintes (domaine élastique). Au delà d'un certain seuil la déformation n'est plus liée linéairement à la contrainte et la déformation n'est plus réversible (domaine plastique). Lorsqu'on applique cette loi on suppose que le matériau a une élasticité idéale et respecte donc trois critères :

- Pour chaque contrainte σ il n'existe qu'un seul état d'équilibre dont résulte la déformation ϵ . Corollairement un relâchement de la contrainte entraîne un retour à l'état initial.
- La déformation correspondant à l'état d'équilibre est atteinte instantanément.
- La réponse du matériau est linéaire (la déformation est doublée si on double la contrainte).

On remarque qu'il n'y a pas de dissipation inhérente à ce modèle. Cependant ce cadre restreint de l'élasticité parfaite peut être généralisé en renonçant à tout ou partie des critères précédents. Dans le cas qui nous intéresse les déformations on été supposées faibles et nous

resteront donc dans l'hypothèse d'une relation linéaire. Cependant les deux autres critères sont discutables.

Le premier critère revient à considérer que l'on a un solide thermodynamique, c'est à dire un solide pour lequel une succession de changements infinitésimaux d'une variable externe résulte en une succession continue d'états d'équilibre uniques. Par exemple un solide dans le domaine plastique n'est plus un solide thermodynamique, et certains solides ne le sont pas dans un cas général. Concernant le second critère il se peut que dans un solide un certain temps soit nécessaire pour atteindre un nouvel état d'équilibre conséquemment au changement d'une variable externe : c'est le phénomène de relaxation, et dans notre cas plus précisément de relaxation mécanique. Dans le cas où seul le second critère n'est pas vérifié alors on parle d'anélasticité. Dans le cas où ni le premier ni le second critère ne sont respectés on parle de viscoélasticité. Nous n'avons pas d'information expérimentale sur la réversibilité des déformations dans nos nanotubes de carbone. Nous ne savons donc pas si le premier critère est respecté ou non et nous restons dans le cas le plus général de la viscoélasticité.

Dans le cas d'un solide viscoélastique soumis à une contrainte deux réponses vont se superposer : une réponse purement élastique instantanée et une réponse visqueuse dépendante du temps. Cette deuxième réponse est en fait intimement liée au temps de réajustement de variables internes à leur nouvelles valeurs d'équilibre. La viscoélasticité est donc un processus thermodynamique issu du couplage entre la déformation et la contrainte via des variables internes qui ne peuvent changer qu'à un taux fini grâce à des processus tels que la diffusion. Ces variables internes peuvent être d'origine diverses : paramètre d'ordre dans un alliage (un changement de ce paramètre implique une migration d'atomes), répartition des électrons dans le solide...

Pour se représenter comment réagit un matériau viscoélastique on peut considérer une expérience de fluage, *i.e* on applique soudainement une contrainte en dessous du seuil plastique sur un matériau. Si l'on étudie la déformation on va avoir une augmentation instantanée au moment où la contrainte est appliquée qui correspond à la réponse purement élastique. Puis la déformation va augmenter continuellement via la réponse visqueuse. Ensuite lorsque la contrainte est relâchée la partie élastique s'annule et on a donc une baisse instantanée de la déformation. Finalement on aura une diminution graduelle pour revenir soit à une déformation nulle dans le cas d'un matériau anélastique soit à une déformation non nulle dans le cas d'un matériau viscoélastique.

Le fluage est intéressant pour étudier les réponses sur des durées de quelques secondes mais pour avoir accès à des temps plus courts on préférera une étude dynamique. Dans ce cas on considère une contrainte périodique de la forme :

$$\tilde{\sigma} = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.50)$$

Alors la réponse sera également oscillante et la relaxation est ajoutée par un terme de déphasage ϕ entre l'excitation et la réponse.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (2.51)$$

On a alors :

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{\epsilon}} \\
 &= \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \exp(i\phi)
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

Dans ce cas le module d'Young est forcément complexe. Pour la suite il sera utile d'introduire $E = E_1 + iE_2$ avec E_1 et E_2 respectivement les parties réelle et imaginaire du module d'Young.

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos(\phi) \\
 E_2 &= \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin(\phi) \\
 \tan(\phi) &= \frac{E_2}{E_1}
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

Nous allons maintenant passer à des considérations énergétiques et étudier l'énergie stockée dans l'oscillateur et l'énergie dissipée par cycle d'oscillation. Pour cela on revient à la définition du travail par unité de volume qui est :

$$w = \int \sigma d\epsilon \Leftrightarrow \int \vec{F} \cdot d\vec{l} \tag{2.54}$$

En reprenant des notations réelles on a :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \Re(\tilde{\sigma}) = \sigma_0 \cos(\omega t) \\
 \epsilon &= \Re(\tilde{\epsilon}) = \epsilon_0 \cos(\omega t - \phi) \\
 &= \epsilon_0 \cos(\phi) \cos(\omega t) + \epsilon_0 \sin(\phi) \sin(\omega t)
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

Pour la déformation ϵ on a séparé les composantes en phase (gauche) et en quadrature de phase (droite). On commence par étudier l'énergie dissipée sur une période complète d'oscillation T en séparant les contributions des termes en phase et en quadrature de phase.

$$\begin{aligned}
 \Delta w &= \int \sigma d\epsilon \\
 &= \int \sigma \frac{\partial \epsilon}{\partial t} dt \\
 &= \sigma_0 \epsilon_0 \left[- \int_0^{T=2\pi/\omega} \cos(\phi) \omega \cos(\omega t) \sin(\omega t) dt \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^{T=2\pi/\omega} \sin(\phi) \omega \cos(\omega t) \cos(\omega t) dt \right] \\
 &= 0 + \pi \epsilon_0^2 E_2
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

On remarque que la partie purement élastique qui est la déformation en phase avec l'excitation est non dissipative. Cela est dû au fait que la déformation élastique est réversible. La dissipation provient de la partie visqueuse en quadrature de phase.

On va maintenant s'intéresser à l'énergie maximale stockée par la composante en phase, condition qui se réalise au quart du cycle à $t = T/4$.

$$\begin{aligned}
 w &= - \int \sigma \frac{\partial \epsilon}{\partial t} dt \\
 &= \sigma_0 \epsilon_0 \int_0^{T/4} \cos(\phi) \omega \cos(\omega t) \sin(\omega t) dt \\
 &= \frac{1}{2} \epsilon_0^2 E_1
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

On retrouve un résultat classique. On a donc le stockage d'énergie proportionnel à E_1 , la partie réelle du module d'Young ; et la dissipation proportionnelle à E_2 , la partie imaginaire. On peut maintenant évaluer le facteur de qualité de l'oscillateur défini comme :

$$\begin{aligned}
 Q &= 2\pi \frac{w}{\Delta w} \\
 &= \frac{E_1}{E_2} \\
 &= \frac{1}{\tan(\phi)}
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

L'angle ϕ est en général appelé friction interne du matériau.

2.4.2.3 Viscoélasticité dans un nanotube de carbone

Dans la section précédente nous sommes partis de la loi de Hooke pour introduire la viscoélasticité, nous parlons donc nécessairement de compression pure ou de traction pure. Nous souhaitons à présent nous placer dans le cadre plus spécifique de notre nanotube de carbone en vibration. Il y a donc ici deux effets qui nous intéressent : la flexion pure et l'effet de la tension. On se place dans le même référentiel que pour la figure 2.14. L'axe du tube est selon \vec{x} et la vibration se fait dans le plan (xy) .

Flexion pure

On repart de la formule (2.54) qui nous donne une énergie par unité de volume, mais cette fois on intègre sur le volume :

$$W = \iiint \int \sum_{ik} \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} dV \tag{2.59}$$

Avec ϵ le tenseur des déformations, σ le tenseur des contraintes et $(i, k) \in (x, y, z)$. Dans notre cas la flexion induit des compressions/tractions dans la direction \vec{x} . De façon identique au cas précédent on définit comme contrainte $\sigma_{xx} \cos(\omega t)$ et comme déformation $\epsilon_{xx} \cos(\omega t - \phi)$ (les seules composantes non nulles des tenseurs). On peut donc simplifier l'équation précédente :

$$\begin{aligned}
 W &= \iiint \int \sigma_{xx} \cos(\omega t) \frac{\partial(\epsilon_{xx} \cos(\omega t - \phi))}{\partial t} dt dV \\
 &= \iiint \int \sigma_{xx} \epsilon_{xx} \int -\omega \cos(\omega t) \sin(\omega t - \phi) dt dV
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

En suivant les méthodes des équations (2.56) et (2.57), avec les définitions du module d'Young complexe de (2.53), on peut définir les grandeurs ΔW l'énergie dissipée par cycle et $W_{flexion}$ l'énergie élastique de flexion maximale stockée dans l'oscillateur.

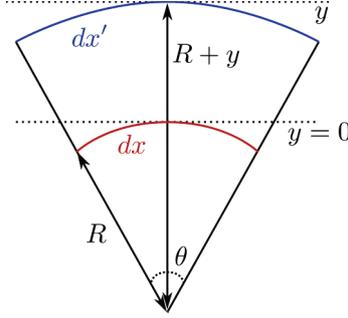


Figure 2.17 – Représentation géométrique des arcs dx et dx' et de leur rayon de courbure dans le but d'exprimer ϵ_{xx} .

$$\begin{aligned}\Delta W &= \iiint \pi E_2 \epsilon_{xx}^2 dV \\ W_{flexion} &= \iiint \frac{E_1}{2} \epsilon_{xx}^2 dV\end{aligned}\quad (2.61)$$

Pour obtenir ϵ_{xx} on considère deux arcs de cercle. L'un reposant sur la ligne neutre en $y = 0$ avec un rayon de courbure R , l'autre en $y > 0$ avec un rayon de courbure $R + y$. Soit leur longueur respective dx et dx' , on peut montrer que $dx' = (R + y)dx/R$ [26] (voir figure 2.17). On en déduit :

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx} &= \frac{dx' - dx}{dx} \\ &= \frac{y}{R}\end{aligned}\quad (2.62)$$

Finalement on calcule :

$$\begin{aligned}\iiint \epsilon_{xx}^2 dV &= \iiint \frac{y^2}{R^2} dx dy dz \\ &= \int I y''^2 dx\end{aligned}\quad (2.63)$$

Avec $I = \iint y^2 dy dz$ et $R \sim 1/y''$.

Force de traction

Pour l'effet de la traction on veut connaître l'effet d'une force axiale sur la flexion. Pour cela on s'intéresse au travail d'une force T qui transforme une portion droite en portion inclinée ou, de façon équivalente, d'une force égale qui transforme une portion inclinée en portion droite. On se réfère pour cela à la figure 2.18. La force T induit un déplacement du d'une des extrémités de la portion dans la direction \vec{x} . L'autre extrémité est déplacée de dy dans la direction transverse \vec{y} . Dans la limite d'un faible angle d'inclinaison on peut alors montrer que :

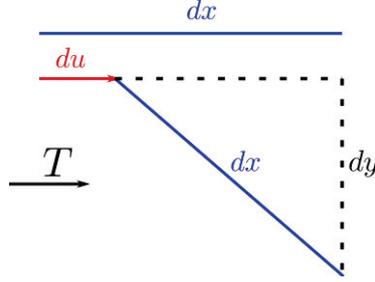


Figure 2.18 – Schéma représentatif de la déformation d'un segment droit due à une force de tension dans la direction axiale.

$$\begin{aligned}
 dx &= du + \sqrt{dx^2 - dy^2} \\
 &= du + dx \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right) \\
 \frac{du}{dx} &= \frac{1}{2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Le travail effectué par la force est donc :

$$\begin{aligned}
 W_{traction} &= \int T du \\
 &= \int \frac{T}{2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dx
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

Pour ce calcul on a pris un cas statique car la force de traction est constante. Cette force ne cause pas de dissipation d'énergie car nous ne prenons pas en compte la dissipation électrostatique qui est importante dans les matériaux résistifs. Or les nanotubes de carbone sont de bons conducteurs. Comme T est proportionnel à V^2 si nous voulions introduire ce phénomène nous l'aurions fait via ce terme (appliquer une différence de potentiel sur un matériau induit un déplacement de charge et donc une dissipation d'énergie si le matériau est résistif).

On peut maintenant calculer le facteur de qualité à partir des équations (2.61), (2.63) et (2.65) :

$$\begin{aligned}
 Q &= 2\pi \frac{W}{\Delta W} \\
 &= \frac{\int E_1 I (Y'')^2 + T (Y')^2 dx}{\int E_2 I (Y'')^2 dx}
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Si on prend une force de traction nulle dans l'équation (2.67) alors on retrouve bien la dépendance en E_1/E_2 .

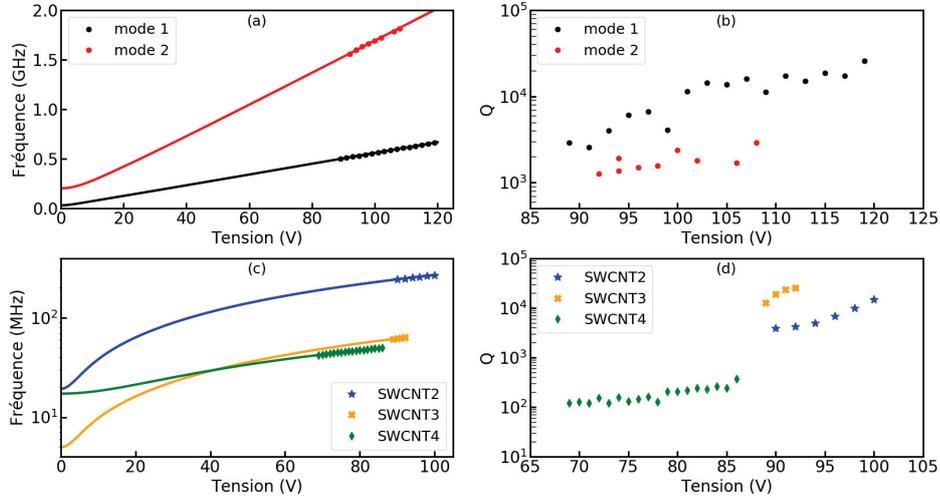


Figure 2.19 – Données pour le nanotube de carbone dénommé SWCNT1. Tracé de l'évolution de la fréquence de résonance (a) et du facteur de qualité (b) pour les deux premiers modes. (c) et (d) : idem pour les autres échantillons. Le but de nos travaux est d'ajuster les données des figures b) et d).

2.5 Facteurs de qualité de nanotubes de carbone sous tension à température ambiante

Cette section présente les résultats de mesure sur les nanotubes de carbones synthétisés ainsi que le modèle utilisé pour décrire la dissipation d'énergie. Pour étayer le propos nous présentons en figure 2.19 les mesures de fréquence de résonance et de facteur de qualité pour les quatre échantillons (dénommés SWCNT 1 à 4) étudiés. Pour le facteur de qualité nous présentons les données expérimentales non ajustées. Pour la fréquence de résonance nous avons réalisé un premier ajustement avec le modèle présenté dans la section 2.4.1.3. Il s'agit donc d'un modèle sans dissipation à deux paramètres : f_0 la fréquence de résonance à tirage nul divisée par β^2 (le β_n du mode correspondant) et V_c .

2.5.1 Choix du modèle de dissipation

2.5.1.1 Dilution

Dans un modèle simple de dissipation visqueuse, si l'on se réfère à la section 2.4.2.1, γ est constant. Donc si ω augmente Q doit augmenter dans les mêmes proportions. C'est ce que l'on appelle la dilution de la dissipation inhérente à une augmentation de la fréquence de résonance. L'étude sous émission de champ ne peut se faire qu'au dessus d'un seuil de tension qui donne un courant suffisamment important pour générer un motif détectable sur le phosphore. Dans le cas de SWCNT1 cette tension est de 89V. Pour le premier mode l'augmentation de fréquence sur une gamme de 30V est de 30% ; le facteur de qualité quant à lui passe de 2906 à 25834 soit une augmentation d'un ordre de grandeur. Le tableau 2.1 résume les augmentations relatives de fréquence et de facteur de qualité pour les différents échantillons, ainsi que les fréquences à tirage nul obtenues par ajustement. Nous voyons que nous sommes dans le même régime de tuning pour tous les tubes. La fréquence de résonance croît linéairement de 1% par volt appliqué. Nous sommes dans le régime de fort

	Mode	$\Delta f/\Delta V$	$\Delta Q/\Delta V$	$f(0)$ (Mhz)	$f_{max}/f(0)$
SWCNT1	1	1,08%	26,3%	32,5	20,4
	2	1,01%	7,96%	203,7	8,9
SWCNT2	1	1,07%	28,1%	19,26	14,1
SWCNT3	1	1,08%	33,4%	4,97	12,75
SWCNT4	1	1,05%	12,5%	17,27	2,89

Table 2.1 – Accroissement relatif de la fréquence de résonance et du facteur de qualité (par rapport au point de mesure le plus bas en tension) normalisé par la plage de tension explorée, pour chaque échantillon. On donne également $f(0) = f_0\beta^2$ la fréquence à tirage nulle déduite de l'ajustement et le rapport entre la fréquence maximale mesurée et $f(0)$.

tirage pour lequel $V/V_c \gg 1$ (voir section 2.4.1.3). Dans le cas d'une simple dilution le facteur de qualité est alors proportionnel à V ($Q = \omega/\gamma$ avec ω proportionnelle à V en tirage fort et γ constant) donc si f augmente de 30% Q augmente de 30%. Ici l'augmentation du facteur de qualité excède largement les 30%, le modèle de dilution ne convient donc pas. **Il y a forcément une diminution de la largeur de la résonance.**

2.5.1.2 Dissipation viscoélastique

Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente la fréquence de résonance croît linéairement de 1% par volt appliqué pour tous les échantillons et nous sommes dans le régime de fort tirage pour lequel $V/V_c \gg 1$. Par contre en ce qui concerne le facteur de qualité on peut distinguer deux groupes. Le premier mode de SWCNT1 ainsi que SWCNT 2 et 3 présentent une variation importante de Q . Le deuxième mode de SWCNT1 ainsi que SWCNT 4 ont une variation modérée de Q . SCWNT 4 est l'échantillon dont la fréquence du premier mode varie le moins avec la tension (f_{max}/f_0 le plus faible dans le tableau 2.1). Comme la fréquence de résonance est liée à la raideur par $k = m\omega^2$ on peut en déduire que la force de rappel kx due au tirage électrostatique est moindre sur ce tube. Comme cet échantillon est aussi celui pour lequel le facteur de qualité du premier mode varie le moins, on en déduit que le phénomène de dissipation que nous étudions est intimement lié au tirage : si on a plus de tirage Q augmente donc **l'énergie stockée est liée au tirage**. Pour le deuxième mode de SWCNT 1 le tirage est le même que pour le premier mode et pourtant le facteur de qualité et la fréquence de résonance varient peu. Du fait de sa forme plus courbée, le second mode stocke plus d'énergie élastique que le premier mode. De cela on déduit que **la dissipation est liée à l'énergie de flexion et non pas à celle due à la force de tirage** (si on a plus d'énergie de flexion Q diminue donc c'est l'énergie dissipée qui est liée à l'énergie de flexion).

$$\begin{aligned}
 Q &= 2\pi \frac{W}{\Delta W} \\
 &= \frac{\int E_1 I (Y'')^2 + T (Y')^2 dx}{\int E_2 I (Y'')^2 dx} \\
 &\sim \frac{\int T (Y')^2 dx}{\int E_2 I (Y'')^2 dx}
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

En revenant à l'équation (2.67) rappelée ici on peut maintenant voir pourquoi la dis-

sipation viscoélastique semble toute indiquée pour modéliser le phénomène. En effet dans ce modèle l'énergie dissipée est proportionnelle à l'énergie élastique de flexion (dénominateur) et l'énergie stockée est proportionnelle à la force de tirage (numérateur). Comme nous sommes en régime de fort tirage l'énergie élastique intrinsèque $\int E_1 I (Y'')^2 dx$ est négligeable devant l'énergie stockée par le tirage $\int T (Y')^2 dx$. A déformée constante la dissipation d'énergie par cycle ne change pas et l'énergie stockée est proportionnelle à T donc à V^2 (cf équation (2.38)). Le facteur de qualité varie donc en V^2 et on prévoit une plus forte augmentation que pour le modèle de dilution ou il varie en V . Mais si la fréquence varie de 30% alors Q varie de 69%, ce qui ne nous donne toujours pas un ordre de grandeur. Ce modèle seul ne suffira pas à expliquer les variations de Q observées.

Remarque : Dans le cas de la dissipation visqueuse nous avons un coefficient γ constant au numérateur de Q et une dépendance en ω donc en V au numérateur. Dans le cas présent nous avons un terme constant au dénominateur et un numérateur qui dépend de V^2 . Cela peut paraître surprenant mais les deux cas ne sont pas directement comparables. Dans le premier cas nous avons raisonné en fréquence ω et largeur de résonance γ . Dans le deuxième cas nous avons raisonné en énergie stockée et énergie dissipée. Si l'on veut comparer les numérateurs et dénominateurs des deux cas alors il faut écrire $Q = \omega^2 / (\omega\gamma)$. Alors on voit que la largeur γ est constante mais que l'énergie dissipée augmente avec ω , contrairement au deuxième cas où elle est constante. Dans les deux cas l'énergie stockée est en ω^2 (soit V^2).

2.5.1.3 Ancrage mou

Le modèle n'est toujours pas suffisant pour expliquer les variations de Q il nous faut donc réfléchir encore un peu sur les termes apparaissant dans l'expression du facteur de qualité. Jusqu'à maintenant nous avons considéré les forces en action sur le fil et la caractéristique physique qu'est le module Young, mais nous avons omis les influences géométriques. En effet une augmentation de Q peut aussi s'interpréter comme une augmentation de Y' ou une diminution de Y'' dans l'équation (2.67), ces deux grandeurs étant liées à la courbure du tube. Quand la force de tirage devient grande devant les forces élastiques internes (en régime de tirage fort), la déformée du fil change. Dans ces conditions la courbure du fil augmente globalement et **plus particulièrement à l'ancrage** (nous illustrerons ce point dans la section 2.6.3). Dans ce cas de figure le terme $\int E_2 I (Y'')^2 dx$ n'est plus constant, Y'' augmente avec la courbure (plus une droite est courbée et plus sa pente change vite, la vitesse de changement de la pente est donnée par Y'') et donc l'intégrale augmente aussi. En revanche les variations sur Y' et l'intégrale associée sont moindres car la forme du tube est lisse. Nous nous concentrons donc sur Y'' . Cet effet doit limiter l'accroissement du facteur de qualité puisque nous avons prévu une augmentation du dénominateur. Or sur nos courbes nous observons qu'à partir d'un seuil de tension nous avons une augmentation brutale de Q au lieu de saturer. Cette région de forte variation est potentiellement proche de la tension pour laquelle le tube est arraché de la pointe.

L'effet qui nous intéresse se produisant à l'ancrage nous réétudions les conditions de bord en $x = 0$. Nous rappelons que les conditions classiques que nous avons utilisées sont pas de déplacement et pas d'angle. La condition de déplacement nul ne sera pas modifiée : le nanotube est fixé sur le catalyseur lui-même fixé sur la pointe. En revanche il est envisageable qu'il puisse y avoir un angle non nul qui se forme à l'ancrage. En effet la force de tirage exercée sur le tube se répercute sur le catalyseur et celui-ci ayant une rigidité finie il est raisonnable d'envisager que sous l'effet d'un fort tirage il se déforme, permettant l'apparition d'un angle à l'ancrage. Du fait de cette condition l'augmentation de courbure attendue et le fort moment associé sont amoindris par cet ancrage mou. Nous modélisons cela avec un

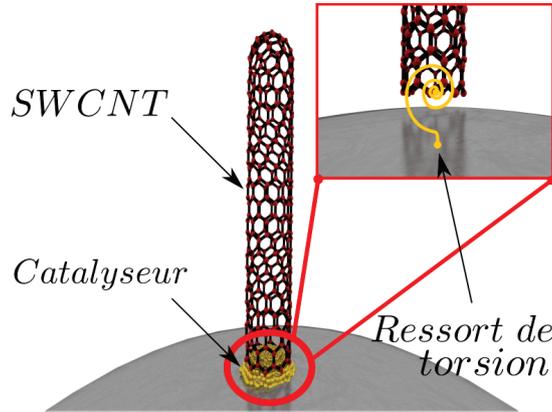


Figure 2.20 – Modélisation de l'ancrage en un ressort de torsion.

ressort de torsion (voir figure 2.20) qui fait le lien entre le moment fléchissant à l'ancrage et l'angle qui se forme. La deuxième équation de (2.33) devient donc :

$$Y'(x = 0) = \alpha Y''(x = 0) \quad (2.68)$$

α est une grandeur sans dimension car nous avons normalisé les longueurs et les temps et pour revenir à une grandeur non normalisée il faut la multiplier par L . Le ressort de torsion modélisé par l'équation précédente a une constante de torsion $C = EI/(L\alpha)$. C est une grandeur réelle car nous ne considérons pas que l'ancrage induise de dissipation. La partie imaginaire de C pourrait modéliser la transmission d'ondes acoustiques dans la pointe via le catalyseur mais le désaccord d'impédance est a priori suffisamment grand pour que l'effet soit négligeable. En revanche α est complexe car le module d'Young viscoélastique est complexe. Cette nouvelle condition de bord permet d'**empêcher l'énergie dissipée de trop augmenter** et donc de permettre au facteur de qualité de croître un peu plus avec le tirage. Cependant l'évolution de Q reste monotone. L'angle à l'ancrage varie proportionnellement avec le moment qui s'exerce en ce point, donc la courbure à l'ancrage diminue graduellement quand le tirage devient suffisamment fort, et comme l'énergie dissipée est dominée par Y'' à l'ancrage (voir section 2.6.3) celle ci diminue graduellement. Nous n'avons donc toujours pas d'explication pour ce **seuil à partir duquel Q varie rapidement**.

2.5.1.4 Ancrage ajustable en tension

Finalement nous introduisons une dépendance en tension de C , ce qui va rendre la variation de Q non monotone dans la zone d'intérêt. En effet comme nous l'avons dit pour un des échantillons pour lequel nous avons observé une forte variation de Q **une tension légèrement supérieure au dernier point expérimental a été destructive**. Pour expliquer ce phénomène nous supposons que l'ancrage devient de plus en plus mou au fur et à mesure que le tirage augmente avant de finalement lâcher pour une tension seuil. Nous faisons ici l'hypothèse d'une rupture à la base et non le long du tube, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales. Suite à une destruction de tube nous ne retrouvons plus de motif d'émission de champ. Si la rupture se produisait quelque part le long du tube, on devrait retrouver un motif au même endroit mais à une tension différente car la taille du tube a changée. Le modèle phénoménologique utilisé pour décrire cet ancrage mou accordable en fréquence est le suivant :

$$C(V) = \frac{\Re(E)I}{L} \left[\frac{(V_B^2 - V^2)}{C_1^2} \right]^2 \quad (2.69)$$

Avec V_B la tension de rupture et C_1 une constante réelle homogène à une tension qui rend compte de la rigidité du ressort de torsion. Dans ce modèle nous choisissons d'utiliser le carré des tensions car la mollesse de l'ancrage dépend de la force de tirage et T est proportionnelle à V^2 . Cette fraction est élevée au carré pour des raisons de stabilité numérique. En effet si lors de la recherche de solutions l'algorithme explore une zone où C est négatif alors le modèle diverge. Nous avons donc une zone où l'ancrage devient très mou assez rapidement à l'approche de la rupture. **L'énergie dissipée**, dont l'augmentation était jusque là jugulée par l'effet du ressort de torsion quasiment constant dans la zone éloignée de la rupture, **chute** tandis que l'énergie stockée continue à augmenter. Le facteur de qualité augmente donc brutalement.

2.5.2 Algorithmes d'ajustement

Dans cette section nous présentons les différents algorithmes mis au points avec une complexité croissante. Les codes sont réalisés en Python et les fonctions de minimisation sont prises dans le package optimize de scipy.

2.5.2.1 Modèle de dilution et principe de l'algorithme

Pour ce modèle nous reprenons la définition de ω donné par l'équation (2.32) en remultipliant par la constante de normalisation comme dans l'équation (2.36). Cela nous donne un premier paramètre :

$$\begin{aligned} f &= f_0 k q \\ f_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}} \end{aligned} \quad (2.70)$$

Pour le facteur de qualité on définit un deuxième paramètre γ tel que :

$$Q = \frac{f}{\gamma} \quad (2.71)$$

Le troisième paramètre est V_c^2 tel que définit dans l'équation (2.38) ce qui donne :

$$\kappa^2 = \frac{V^2}{V_c^2} \quad (2.72)$$

Ce modèle a trois paramètres (f_0, V_c^2, γ). Pour la résolution on utilise *curve_fit* qui est basée sur la méthode de minimisation de χ^2 [29]. A chaque itération et pour chaque point en tension la connaissance de V et V_c nous permet de résoudre l'équation transcendante (2.34) avec la méthode *leastsq* (méthode des moindres carrés). La résolution de cette équation nous donne le vecteur d'onde k et à fortiori q , ce qui permet ensuite d'estimer f_{num} et Q_{num} avec les formules présentées précédemment. La fonction cherche à minimiser la quantité :

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \chi_f^2 + \chi_Q^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N/2} \left[\frac{f_{exp} - f_{num}}{\Delta f} \right]^2 + \sum_{i=1}^{N/2} \left[\frac{Q_{exp} - Q_{num}}{\Delta Q} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.73)$$

Pour chaque valeur de tension on a une valeur de fréquence et une valeur de facteur de qualité soit N points au total pour $N/2$ mesures. L'indice *exp* réfère aux valeurs mesurées et l'indice *num* renvoie aux estimations numériques. Les Δf et ΔQ sont les erreurs sur les mesures : on estime que la mesure de fréquence est beaucoup plus précise que la mesure de Q et on prend comme valeur de base 0,1% pour f et 10% pour Q . Un indicateur de la qualité de l'ajustement est la valeur finale de χ^2 . Pour un modèle à p paramètres et N points, on doit avoir pour le minimum trouvé $\chi_0^2 \sim N - p$, i.e le nombre de paramètres libres [29]. Dans notre cas les données sont de natures différentes on cherche à avoir $\chi_{0,f}^2 \sim (N - p)/2$ et $\chi_{0,Q}^2 \sim (N - p)/2$. On se sert de ce critère pour ajuster les valeurs des incertitudes et améliorer la pertinence de l'ajustement.

Ce principe d'algorithme sera le même quel que soit le modèle physique utilisé pour l'ajustement.

2.5.2.2 Viscoélasticité

Dans ce modèle E devient complexe. Nous définissons le paramètre $Q_0^{-1} = E_2/E_1$ avec $E_1 = \Re(E)$ et $E_2 = \Im(E)$. On a :

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}} kq \\
 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E_1 I}{\mu L^4}} \sqrt{1 + iQ_0^{-1}} kq \\
 &= f_0 \sqrt{1 + iQ_0^{-1}} kq \\
 f_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E_1 I}{\mu L^4}}
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Nous définissons également :

$$\begin{aligned}
 \kappa^2 &= \frac{TL^2}{EI} \\
 &= \frac{TL^2}{E_1 I} \frac{1}{1 + iQ_0^{-1}} \\
 &= \frac{V^2}{V_c^2} \frac{1}{1 + iQ_0^{-1}}
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

Ce modèle a donc 3 paramètres (f_0, V_c^2, Q_0^{-1}). L'algorithme reste le même mais cette fois f, k, q et κ sont complexes. On résout l'équation transcendantale avec *leastsq* à la fois sur la partie réelle et sur la partie imaginaire, ce qui nous donne $\Re(k)$ et $\Im(k)$. Ensuite nous utilisons $f_{num} = \Re(f)$ et $Q_{num} = \Re(f^2)/\Im(f^2)$.

2.5.2.3 Viscoélasticité et ancrage mou

Cette fois nous changeons une des conditions de bord via l'équation (2.68), l'équation transcendantale à résoudre est donc modifiée et l'équation (2.34) devient :

$$\begin{aligned}
 (q^4 + k^4) \cosh(q) \cos(k) + 2q^2 k^2 + qk\kappa^2 \sinh(q) \sin(k) \\
 + \alpha(q^2 + k^2)[q^3 \sinh(q) \cos(k) - k^3 \cosh(q) \sin(k)] = 0
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

Nous gardons une forme de α correspondant à un ressort de torsion mais en enlevant la dépendance en tension :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{EI}{CL} \\ &= \frac{E_1 I}{CL} (1 + iQ_0^{-1}) \\ &= C_1^2 (1 + iQ_0^{-1})\end{aligned}\tag{2.77}$$

Les quatre paramètres de ce modèle sont $(f_0, V_c^2, Q_0^{-1}, C_1)$. Le reste de la procédure est identique.

2.5.2.4 Modèle final : Viscoélasticité et ancrage mou ajustable en tension

Pour compléter le modèle nous ajoutons le fait que α dépende de la tension appliquée sur l'échantillon. En reprenant l'équation (2.69) nous avons :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{EI}{CL} \\ &= \left[\frac{C_1^2}{V^2 - V_B^2} \right]^2 (1 + iQ_0^{-1})\end{aligned}\tag{2.78}$$

Les autres définitions ne changent pas et le jeu de 5 paramètres est $(f_0, V_c^2, Q_0^{-1}, C_1^2, V_B^2)$. Pour terminer nous notons que pour SWCNT1 nous avons eu accès à la mesure de deux modes qui seront donc ajustés simultanément pour plus de robustesse. Pour ce faire au lieu de fournir un vecteur $[f_{exp}, Q_{exp}]$ au programme nous utilisons $[f_{exp, mode1}, f_{exp, mode2}, Q_{exp, mode1}, Q_{exp, mode2}]$. La seule différence viendra de la résolution de l'équation transcendante qui est dépendante du mode. En effet à faible tirage $\Re(k)$ est proche de β_1 pour le premier mode et β_2 pour le deuxième mode (cf section 2.4.1.2). Une simple étude numérique de cette équation nous montre qu'à fort tirage $\Re(k) \sim \pi/2$ pour le premier mode et $\Re(k) \sim 3\pi/2$ pour le second. En fonction du mode correspondant au point de mesure il suffira d'ajuster le point de départ de la résolution dans `leastsq`.

2.6 Résultats

La section qui suit présente les résultats issus de l'application de ces divers modèles aux données déjà présentées en figure 2.19.

2.6.1 Comparaison des modèles

Dans un premier temps nous appliquons tous les modèles à SWCNT2 pour estimer leur viabilité. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.21. La table 2.2 présente les valeurs numériques obtenues pour les paramètres ainsi que leurs erreurs.

La première chose à noter est que les trois premiers modèles donnent un ajustement raisonnable sur la fréquence mais des incertitudes bien trop élevées sur les facteurs de qualité et un mauvais accord visuel. Les données présentées correspondent au meilleur ajustement possible obtenu. On voit d'ailleurs que pour atteindre la valeur souhaitée de χ_0^2 (donnée par $(N-p)/2$, sachant qu'ici on a 12 points au total) on doit admettre une erreur de l'ordre de 50% sur Q ce qui est bien trop élevé au vu de l'allure des courbes. Les erreurs

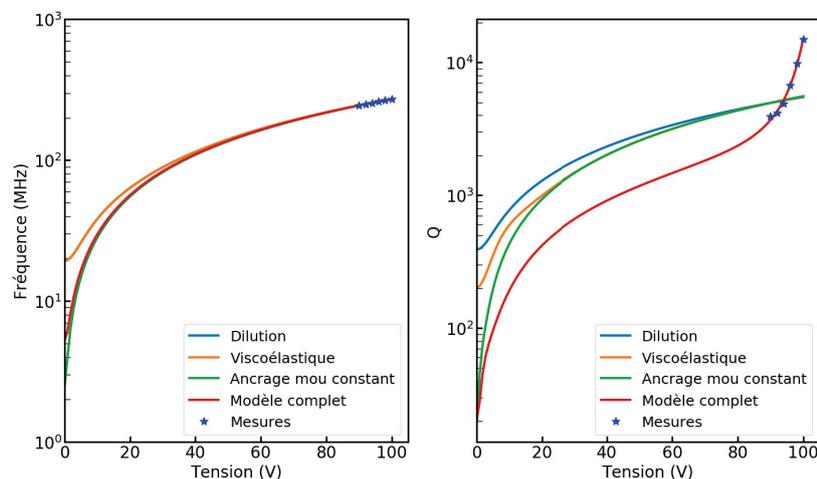


Figure 2.21 – Application des différents modèles pour ajuster à la fois la fréquence et le facteur de qualité. Pour le tracé de la fréquence, les courbes de dilution et de viscoélasticité simple sont superposées, ainsi que les courbes d’ancrage constant et de modèle final.

Modèle	Dilution	Viscoélasticité	Ancrage constant	Modèle final
f_0 (MHz)	$5,48 \pm 0,64$	$5,48 \pm 0,64$	$0,7 \pm 3,17$	$1,48 \pm 0,295$
V_c (V)	$3,29 \pm 0,4$	$3,29 \pm 0,4$	$0,41 \pm 1,84$	$0,86 \pm 0,17$
Q_0	$390,12 \pm 115,93$	$201,98 \pm 44,98$	$19,32 \pm 234,81$	$20,25 \pm 4,9$
C_1 (V)			$0,03 \pm 1$	$14,53 \pm 2,3$
V_B (V)				$108,3 \pm 1,45$
$\Delta f/f$ (%)	0,045	0,045	0,16	0,065
$\Delta Q/Q$ (%)	41	41	43	5,2
$\chi_{0,f}^2$	4,48	4,48	3,93	3,36
$\chi_{0,Q}^2$	4,59	4,51	4,09	3,47

Table 2.2 – Résumé des résultats numériques obtenus avec les différents modèles. Il est possible de déterminer la fréquence à tirage nul $f(0)$ en multipliant f_0 par le β^2 du mode correspondant. Les incertitudes sur les paramètres sont fournies, ainsi que les incertitudes expérimentales et les χ_0^2 résultants.

sur les paramètres qui en découlent sont forcément assez élevées, surtout pour la valeur de Q_0 . L'erreur sur les paramètres est obtenue grâce à la matrice de covariance renvoyée par `curve_fit`. Cette matrice C est liée à la matrice hessienne H par $C = 2H^{-1}$ et ses coefficients diagonaux $C_{k,k}$ sont les carrés des incertitudes sur les paramètres p_k (voir annexe B).

Le modèle d'ancrage non ajustable est le plus instable numériquement, ce qui est visible sur ses incertitudes. On peut voir que ses paramètres f_0 , V_c et Q_0 sont proches de ceux du modèle final. Cependant la modification des conditions initiales peut également faire converger vers un ensemble de minima locaux différents, chacun pouvant satisfaire la condition sur χ_0^2 . Si l'on regarde les valeurs propres de la matrice hessienne on a des valeurs propres positives sauf une qui est tantôt positive tantôt négative (ce qui laisse supposer l'existence de points selles) mais toujours très proche de 0 ($\sim 10^{-12}$). Il n'est donc pas aisé de conclure sur la courbure de la fonction à minimiser dans l'espace des paramètres.

Sur le premier modèle le point atteint est robuste au changement de conditions initiales et les valeurs propres de H sont positives, on peut donc trouver un minimum global. Sur le deuxième modèle on suppose un minimum global également car le changement des conditions initiales ne change pas la solution. En revanche une des valeurs propres de la matrice hessienne est nulle nous n'avons donc pas d'information sur la courbure. Pour le modèle final nous sommes dans le même cas que pour le premier modèle. Pour le troisième modèle il semble donc y avoir une bi-stabilité entre une solution proche du modèle final et une solution proche des modèles basiques. Aucune de ces solutions n'explique la variation de Q observée et nous en resteront donc là pour ce modèle.

Cette étude comparative montre que le modèle d'ancrage mou ajustable en tension est le modèle qui décrit le mieux les évolutions de Q observées. Les incertitudes sur f et Q qui permettent d'atteindre la bonne valeur de χ_0^2 sont raisonnables, les erreurs sont acceptables sur tous les paramètres et la courbe obtenue colle visuellement à la fois sur f et sur Q .

2.6.2 Application du modèle à l'ensemble des échantillons

Le modèle viscoélastique avec un ancrage mou ajustable en tension est appliqué à tous les échantillons. La table 2.3 présente les résultats obtenus pour chacun des paramètres d'ajustement et les incertitudes sur ces paramètres. Comme dans la section précédente on remarque que les incertitudes expérimentales qui donnent un χ_0^2 de l'ordre de grandeur souhaité sont raisonnables. La figure 2.27 présente les données expérimentales tracées avec leur ajustement pour tous les échantillons.

Le modèle présenté permet d'ajuster les données pour les quatre échantillons. Comme précédemment l'ajustement pour SWCNT1 est réalisé à la fois sur les fréquences et les facteurs de qualité des deux modes simultanément. Nous remarquons que pour l'échantillon SWCNT 4 étant donné la valeur de V_c et les tensions appliquées nous ne sommes qu'à la limite de la zone de haut stress (le critère étant $V/V_c > 10$ [27]) alors que pour les autres échantillons nous sommes assez loin dans cette zone. Si l'on revient à l'équation (2.38) on se rappelle que V_c est défini par la condition $TL^2 = EI$. Cette grandeur peut donc varier avec la longueur et le diamètre (via I). Si l'on regarde les tableaux 2.3 et 2.4 on voit que SWCNT1 et SWCNT4 sont les échantillons qui sont les plus courts et qui ont le plus grand V_c . La géométrie des échantillons peut justifier ces différences de V_c .

La tension de rupture semble un peu élevée pour SWCNT1 car on trouve $130,03V \pm 4,39V$ et expérimentalement l'échantillon a été perdu lors du passage de 119V à 121V, ce qui est hors de la barre d'erreur. Pour les autres échantillons nous n'avons pas cette

Echantillon	SWCNT1	SWCNT2	SWCNT3	SWCNT4
$f_0/(2\pi)$ (MHz)	$8,37 \pm 0,42$	$1,48 \pm 0,295$	$0,36 \pm 0,05$	$3,02 \pm 0,30$
V_c (V)	$2,36 \pm 0,12$	$0,86 \pm 0,17$	$0,80 \pm 0,11$	$8,66 \pm 0,86$
Q_0	$22,63 \pm 3,06$	$20,25 \pm 4,9$	$4,73 \pm 1,25$	$10,02 \pm 2,69$
C_1 (V)	$39,92 \pm 2,81$	$14,53 \pm 2,3$	$12,54 \pm 0,33$	$36,21 \pm 8,09$
V_B (V)	$130,03 \pm 4,39$	$108,3 \pm 1,45$	$92,64 \pm 0,17$	$105,02 \pm 4,17$
$\Delta f/f$ (%)	0,159	0,065	0,02	0,27
$\Delta Q/Q$ (%)	25	5,2	1,2	13,7
Points	48	12	8	36
$\chi_{0,f}^2$	21,41	3,36	1,24	15,39
$\chi_{0,Q}^2$	21,77	3,47	1,63	15,51

Table 2.3 – Résumé des résultats numériques obtenus sur les différents échantillons. Il est possible de déterminer la fréquence à tirage nul $f(0)$ en multipliant f_0 par le β^2 du mode correspondant. Les incertitudes sur les paramètres sont fournies, ainsi que les incertitudes expérimentales et les χ_0^2 résultants.

information car soit une molécule s'est déposée sur le tube, mettant fin à la série de mesure car les conditions d'émission de champ changent, soit le tube à été conservé pour être testé en émission ionique, ce qui a été destructif. En effet l'ancrage obtenu avec notre méthode de croissance n'est pas suffisamment résistant pour atteindre la zone d'émission ionique qui requiert des tension beaucoup plus élevées. Un ancrage plus résistant est possible si la troisième carburisation est réalisée à $700^\circ C$ et un début d'émission ionique a été observée sur un échantillon ainsi produit. En revanche ce type d'ancrage favorise l'apparition du blocage de Coulomb dans les nanotubes [24], ce qui est gênant pour nos mesures de Q [30, 31].

On remarque que pour $V \ll V_B$ l'effet de l'ancrage est très faible car $(C_1^2/V_B^2)^2 \ll 1$ et donc $|\alpha| \ll 1$. Pour voir l'effet de l'ancrage il faut avoir V proche de V_B , ce qui est le cas pour les échantillons SWCNT 1,2 et 3. Or même dans ce cas l'importance de l'effet repose sur la constante C_1 . En effet plus C_1 est grande plus $|\alpha|$ est petite, donc le ressort de torsion est plus rigide et un même moment de flexion entraînera une variation d'angle à l'ancrage moindre. Pour SWCNT 1 cette constante est 5 à 7 fois plus grande que pour les tubes 2 et 3 et l'effet est donc moins brutal. On voit donc que bien que la méthode de croissance soit la même les ancrages obtenus diffèrent.

Finalement on remarque que la prise en compte du facteur de qualité dans l'ajustement change de façon non négligeable l'ajustement en fréquence, *i.e* la détermination de f_0 et V_c . Pour le cas particulier de SWCNT 2 on se réfère aux tables 2.2 et 2.3 : les valeurs de f_0 et V_c sont modifiés bien au delà de la barre d'erreur lorsque l'on passe à un ajustement complet. Pour les autres échantillons on peut regarder les figures 2.19 et 2.27 : on voit que les origines des courbes de fréquences ne sont plus les mêmes ce qui indique un changement de f_0 .

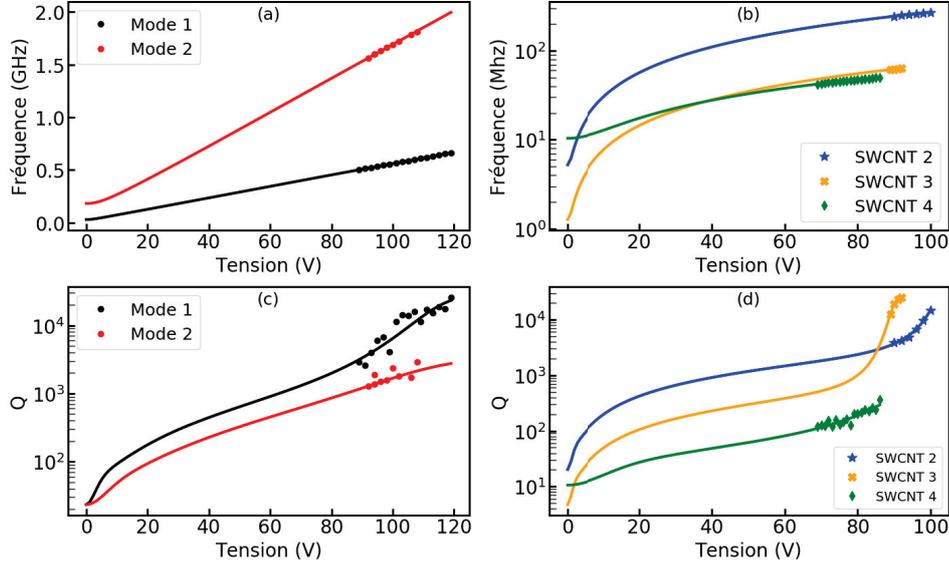


Figure 2.22 – Données expérimentales et ajustement pour les fréquences et facteurs de qualité des échantillons SWCNT 1 à 4.

2.6.3 Déformée des nanotubes

Nous revenons dans cette section sur la déformée du tube et l'impact de l'ancrage sur celle-ci. Deux cas de figure ont été représentés sur la figure 2.23. Dans le cas de l'ancrage classique avec une condition de bord fixe on remarque qu'aucun angle n'apparaît jamais à l'origine. Au fur et à mesure que la tension augmente la déformée change et l'extrémité libre du tube tend à rester alignée sur l'axe du tube au repos (direction horizontale). A cause de cette tendance une zone de forte courbure se crée à l'ancrage. Quand on introduit l'ancrage mou on dissipe cette contrainte car au fur et à mesure que le moment de flexion augmente à l'origine l'ancrage se déforme et un angle se forme. Quand on est proches de la limite de rupture la courbure devient nulle à l'ancrage : le tube est quasiment droit. Le frein à l'augmentation du facteur de qualité que nous avons évoqué précédemment disparaît. La forme obtenue se rapproche de celle d'une corde vibrante sans élasticité en configuration encastré-libre.

Pour calculer la déformée on reprend la solution générale $Y(x) = A \cosh(qx) + B \sinh(qx) + C \cos(kx) + D \sin(kx)$ à laquelle on applique les trois premières CDB présentées en (2.33) (la troisième équation dépendant du modèle considéré : classique ou ressort de torsion à l'ancrage). Cela permet d'exprimer B, C et D en fonction de A. Pour fixer A on prend la condition que $|Y(1)| = 1$, i.e le déplacement au bout du tube est unitaire. On peut montrer suite au calcul que dans le cas de l'ancrage mou :

$$\begin{aligned}
 Y(x) = & \cosh(qx) + \frac{\alpha k(k^2 + q^2) \sin(k) - k^2 \cos(k) - q^2 \cosh(q)}{q^2 \sinh(q) + kq \sin(k)} \sinh(qx) \\
 & - \cos(kx) + \frac{\alpha q(k^2 + q^2) \sinh(q) + k^2 \cos(k) + q^2 \cosh(q)}{kq \sinh(q) + k^2 \sin(k)} \sin(kx)
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

Avec α défini en (2.68). Nous avons repris les paramètres issus de l'ajustement de

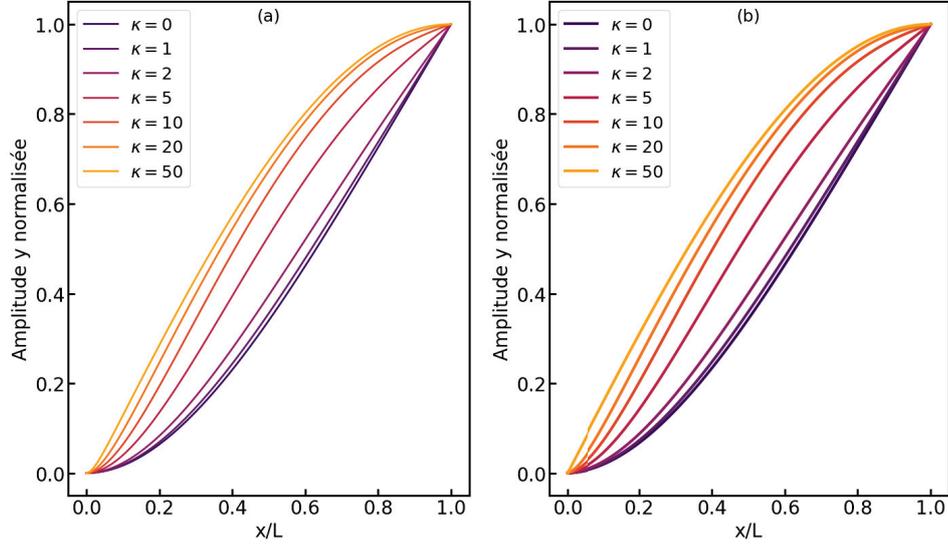


Figure 2.23 – (a) : ancrage classique avec une pente nulle à l’origine. (b) : ancrage mou autorisant un angle à l’origine. Les paramètres utilisés sont $f_0 = 8, 34.10^6 Hz$, $V_c = 2, 35$, $Q_0 = 23, 6$, $C_1 = 34, 4 V$, $V_B = 121 V$. Les déformées sont représentées pour $\kappa = V/V_c$ croissant. La limite de rupture dans ce cas est atteinte pour $\kappa = V_B/V_c = 51, 49$.

SWCNT 1, pour chaque κ souhaité nous avons résolu l’équation transcendante pour obtenir k et donc q et enfin nous avons tracé $Y(x)/|Y(1)|$ dans chaque cas. Pour obtenir la déformée sans ancrage mou il suffit de prendre α nul.

Nous revenons ensuite sur les propos développés dans la section 2.5.1.3 sur Y'' . La figure 2.24 montre $|Y''(x)|/|Y(1)|$ pour les deux modèles physiques : ancrage classique et ancrage mou ajustable en fréquence. Nous avons conservé la même règle de normalisation. Sur cette courbe nous pouvons voir que dans le cas de l’ancrage classique la courbure à l’ancrage augmente continûment avec le tirage. Sur le reste du tube la courbure est tantôt inférieure tantôt supérieure à la courbure que l’on a à tirage nul ($\kappa = 0$). Quand l’ancrage devient mou, à mesure que l’on approche de la limite de rupture et que le ressort de torsion permet de former un angle à l’ancrage, la courbure en ce point diminue. Le reste du profil demeure similaire.

La figure 2.25 montre l’intégrale du module carré de la dérivée seconde sur le profil en x . On peut voir que cette intégrale augmente continûment dans le modèle d’ancrage classique jusqu’à la rupture, ce qui limite l’augmentation de Q . En revanche dans le modèle d’ancrage mou ajustable en fréquence à partir d’un certain tirage, quand un angle commence à se former à l’ancrage et que la courbure diminue fortement localement, l’intégrale diminue. Cela signifie en se reportant à l’équation (2.67) que la dissipation d’énergie diminue, ce qui permet une forte augmentation de Q .

Pour conclure cette section nous allons tracer les facteurs de qualité et les largeurs en fréquence correspondantes. Dans le cas de l’ancrage classique l’expression du facteur de qualité est celle de l’équation (2.67). Dans le cas de l’ancrage mou il faut ajouter l’énergie

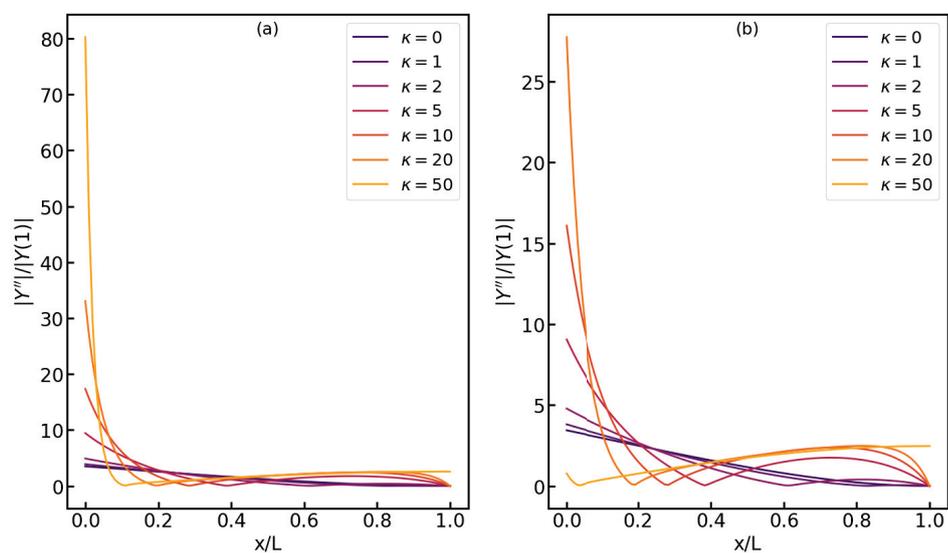


Figure 2.24 – Dérivée seconde normalisée pour les deux modèles physiques : **a)** ancrage classique et **b)** ancrage mou ajustable en fréquence. **a)** La courbure augmente majoritairement à l’ancrage, sur le reste du tube nous avons des zones de plus fortes ou plus faibles courbure par rapport au tirage nul. **b)** Nous gardons le même type de profil mais la courbure à l’ancrage diminue lorsque la limite de rupture est approchée.

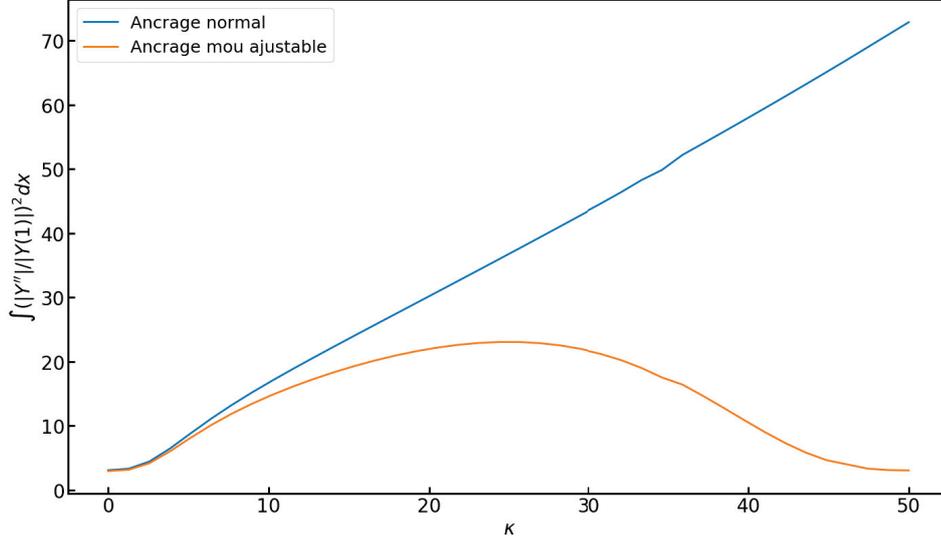


Figure 2.25 – Intégrale du module carré de la dérivée seconde normalisée sur l'ensemble du profil en x . Cette intégrale est proportionnelle à la dissipation dans le modèle viscoélastique. On peut voir que l'ancrage mou ajustable en fréquence permet une diminution de la dissipation à mesure que l'on approche du tirage de rupture.

stockée dans le ressort de torsion. Pour cela on revient à l'équation du mouvement (2.29) qu'on multiplie par le complexe conjugué de l'amplitude de vibration y^* pour passer en énergie :

$$\int_0^L \left[-EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + T \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right] y^* dx = \int_0^L \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} y^* dx \quad (2.80)$$

Un intégration par parties avec les conditions de bord pour un ancrage mou ajustable donne :

$$\int_0^L \left[-EI \left| \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right|^2 + T \left| \frac{\partial y}{\partial x} \right|^2 - \mu \omega^2 |y|^2 \right] dz + C \left| \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0}^2 = 0 \quad (2.81)$$

E et ω sont complexes dans cette équation (nous rappelons que C a été choisi réel car l'ancrage n'induit pas de dissipation). Si l'on sépare en deux équation les parties réelles et imaginaires et que l'on fait le rapport alors on peut calculer :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\Re(\omega^2)}{\Im(\omega^2)} \\ &= \frac{\int_0^L E_1 I |Y''|^2 + T |Y'|^2 dx + C \left| \frac{\partial Y}{\partial x} \right|_{x=0}^2}{\int_0^L E_2 I |Y''|^2 dx} \end{aligned} \quad (2.82)$$

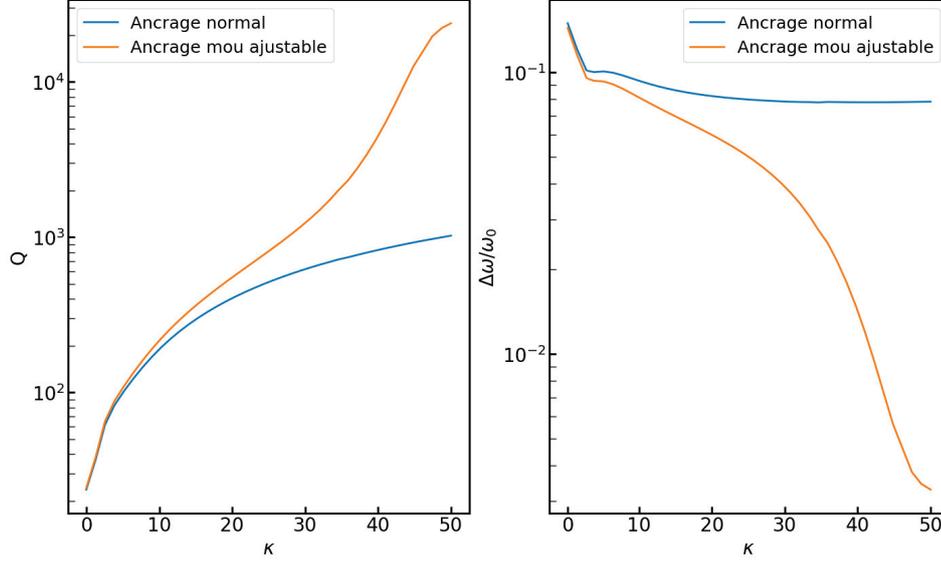


Figure 2.26 – **Gauche** : facteur de qualité calculé à partir des déformées en fonction de κ . **Droite** : Largeur de la résonance également calculée à partir des déformées, normalisée à ω_0 (la fréquence à tirage nul divisée par le β_n^2 du mode considéré, ici le premier mode). Les paramètres utilisés sont : $f_0 = 8,34\text{MHz}$, $V_c = 2,35\text{V}$, $Q_0 = 23,6$, $C_1 = 34,4\text{V}$, $V_B = 121\text{V}$.

En normalisant les longueurs à 1 et en factorisant par $E_1 I$ on peut alors faire facilement apparaître les paramètres d'ajustement. On montre ainsi que dans le cas de l'ancrage classique on a :

$$Q = \frac{\int_0^1 |Y''|^2 + \kappa^2 |Y'|^2 dx}{\int Q_0^{-1} |Y''|^2 dx} \quad (2.83)$$

Et dans le cas de l'ancrage mou :

$$Q = \frac{\int_0^1 |Y''|^2 + \kappa^2 |Y'|^2 dx + \left(\frac{V_B^2 - V_c^2 \kappa^2}{C_1^2}\right)^2 \left|\frac{\partial Y}{\partial x}\right|_{x=0}^2}{\int_0^1 Q_0^{-1} |Y''|^2 dx} \quad (2.84)$$

On peut alors tracer Q pour chacun des modèles physiques ainsi que $\Delta\omega = Q/\Re(\omega)$ (ω étant calculée pour chaque valeur de κ comme décrit par l'équation (2.74) car il faut connaître k et q pour calculer la déformée). Ces courbes sont montrées en figure 2.26. Sur cette figure on voit que la largeur de la résonance tend vers une valeur finie à fort tirage, ce qui entraîne une augmentation linéaire de Q avec la fréquence. En revanche, en lien avec la diminution de l'énergie dissipée par cycle d'oscillation, la largeur de la résonance diminue continûment et fortement dans le cas de l'ancrage mou ajustable (l'énergie dissipée est en $\omega\Delta\omega$ donc une diminution de cette grandeur avec ω grandissant implique une diminution importante de $\Delta\omega$).

2.6.4 Rupture de l'ancrage

Nous nous intéressons maintenant à l'estimation de la contrainte nécessaire à la rupture de l'ancrage. Nous définissons cette contrainte comme étant :

$$\begin{aligned}\sigma_B &= \frac{T}{\pi r^2} \\ T &= \frac{V_B^2 EI}{V_c^2 L^2}\end{aligned}\tag{2.85}$$

Nous avons considéré ici une base cylindrique du nanotube de rayon r . Nous savons ensuite que $(2\pi f_0)^2 = \Re(E)I/(\mu L^4)$ avec μ la masse linéique. Pour une section cylindrique nous avons $I = \pi r^4/4$. Enfin la masse par unité de surface du graphène est $\rho_S = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2$. On en déduit la masse linéique $\mu = 2\pi r \rho_S$. De tout cela on tire :

$$\sigma_B = \frac{V_B^2}{V_c^2} (2\pi f_0) \sqrt{\frac{1}{2} \Re(E) r \rho_S}\tag{2.86}$$

Typiquement on a $r = 0,5 \text{ nm}$ soit $\mu = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ kg/m}$ et $\Re(E) = 1 \text{TPa}$. Cette grandeur dépend de plusieurs paramètres issus de l'ajustement et ces variables ne sont pas indépendantes. Le calcul de l'incertitude n'est donc pas immédiat : à cause des corrélations entre f_0 , V_B et V_c on ne peut pas simplement calculer l'incertitude-type avec la propagation des erreurs car il faut faire intervenir les corrélations croisées. En effet si l'on considère une fonction f de N paramètres $\{x_N\}$ alors pour calculer l'incertitude on a le choix entre l'incertitude issue de la différentielle totale ou l'incertitude-type issue de la propagation d'erreur :

$$\begin{aligned}\Delta f &= \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \\ \Delta f &= \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2 + \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta(x_i x_j)}\end{aligned}\tag{2.87}$$

Avec $\Delta x_i x_j$ les covariances entre les paramètres dans la deuxième formule, celle de la propagation des erreurs. La première formule est une approximation de la seconde. Elle est la plus pessimiste et considère les pires corrélations entre les paramètres. Elle est utile pour estimer l'erreur que l'on va faire dans le pire des cas. La seconde formule tient compte des corrélations entre les paramètres et notamment du fait que certaines erreurs peuvent se compenser partiellement. Il s'agit d'un meilleur estimateur de l'erreur et nous allons utiliser cette forme. Dans le cas où les paramètres sont corrélés il faut connaître les covariances. Nous avons alors deux solutions équivalentes. La première option est d'utiliser la matrice de covariance C renvoyée par l'ajustement et de calculer directement la deuxième formule de (2.87). La deuxième méthode que nous avons utilisée est la suivante : on considère un nouveau jeu de paramètres faisant intervenir σ_B . Typiquement nous allons choisir $P_1 = (f_0, V_c^2, Q_0^{-1}, C_1^2, \sigma_B)$. On peut montrer (voir annexe B) que dans ce cas l'incertitude sur le k -ième paramètre est définie par :

$$\sigma_k = \sqrt{2 (J^T H J)_{kk}^{-1}}\tag{2.88}$$

H est la matrice Hessienne de la fonction χ^2 que nous avons minimisé et elle est liée à la matrice de covariance renvoyée par l'ajustement par $C = 2H^{-1}$ et J est le jacobien

associé au passage de la base P_1 à la base $P_2 = (f_0, V_c^2, Q_0^{-1}, C_1^2, V_B^2)$. On fait comme si on refaisait l'ajustement avec un jeu de paramètres différents, et l'un des nouveaux paramètres est une combinaison des anciens. Cela correspond à un changement de base et il n'est pas utile de refaire l'ajustement en pratique, on peut prévoir l'incertitude qu'on aura sur le nouveau paramètre en fonction des erreurs sur les anciens paramètres et la connaissance du changement de base. Cette incertitude qu'on aurait avec cet autre ajustement prend en compte les corrélations entre les paramètres. On montre facilement que :

$$J = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{V_c^2 \sigma_B}{f_0 D} & \frac{\sigma_B}{D} & 0 & 0 & \frac{V_c^2}{D} \end{bmatrix}$$

Avec $D = 2\pi f_0 \sqrt{\frac{1}{2} \Re(E) r \rho_S}$. L'application de cette méthode permet d'obtenir les résultats présentés en table 2.4. Les contraintes de rupture trouvées sont toutes inférieures aux contraintes maximales en traction des nanotubes de carbone ($> 10 \text{ GPa}$). Cela recoupe notre hypothèse que la rupture se fait à l'ancrage et non pas le long du tube. On peut voir que la valeur pour SWCNT4 est beaucoup plus faible que pour les autres échantillons, ce qui corrobore l'idée que l'échantillon n'a pas pu être testé dans un régime de tirage aussi fort que les autres échantillons, l'ancrage a rompu avant.

Il est possible de montrer via des simulations électrostatiques [24] que pour obtenir un courant de 10 pA (seuil de détection) à partir d'un SWCNT il faut avoir un champ électrique de l'ordre de $F \sim 1 \text{ V}/\text{Å}$. Cela correspond à une contrainte $\sigma = \epsilon_0 F^2 / 2 \sim 0,5 \text{ GPa}$. Pour les échantillons SWCNT 1 à 3 le simple fait d'être en émission de champ nous place déjà proche de la zone de rupture (sachant que $\sigma \propto V^2$). Par contre pour SWCNT4 le régime d'émission de champ ne devrait pas être atteignable car cela crée des contraintes déjà au delà de la limite de rupture. Il est très probable qu'une particule se soit déposée au bout du tube, augmentant localement l'effet amplificateur de champ et permettant l'étude du tube à des tensions moindres (pour une même tension nous avons plus de courant d'émission de champ via cette pollution). En revanche ce dépôt de particule ne modifie pas ou extrêmement peu la contrainte σ . Cela explique que nous puissions étudier cet échantillon pour des contraintes plus faibles.

Finalement comme nous pouvons le voir sur les courbes expérimentales, la rupture de l'ancrage n'est pas immédiate. Nous pouvons suivre l'évolution du facteur de qualité dans la zone où l'ancrage change significativement avant la rupture. Pour faire une analogie avec l'expérience classique de l'essai de traction, l'ancrage s'affine et son module d'Young différentiel diminue dans la gamme de tension de pré-rupture. Cela rend son ressort de torsion beaucoup plus mou à mesure que la tension augmente. Nous avons tenté de rendre compte de cet effet sur nos représentations 3D : la figure 2.20 montre l'ancrage au repos et la figure 2.12 montre l'ancrage qui s'affine sous l'effet de la traction.

2.6.5 Bruit de force et longueur

Une utilisation intéressante des NEMS est la mesure de force ultime mais celle-ci est limitée par le bruit thermique. Les vibrations thermiques sont une source fondamentale de bruit dans les systèmes mécaniques oscillants. La force associée à ce bruit thermique

Echantillon	SWCNT1	SWCNT2	SWCNT3	SWCNT4
σ_B (Gpa)	$2,18 \pm 0,16$	$2,01 \pm 0,39$	$0,4 \pm 0,05$	$0,038 \pm 0,002$
l (μm)	$0,29 \pm 0,007$	$0,70 \pm 0,07$	$1,41 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,02$
$\sqrt{S_{FF}}$ (aN/\sqrt{Hz})	$0,97 \pm 0,125$	$1,26 \pm 0,071$	$0,67 \pm 0,023$	$2,87 \pm 0,21$

Table 2.4 – Grandeurs complémentaires issues des ajustements : contrainte de rupture, longueur des tubes, bruit de force.

est importante dans les systèmes sensibles car elle limite le seuil de détection du système. Il sera impossible de détecter une force induisant une amplitude inférieure à celle de la vibration thermomécanique. Ce bruit de force est défini par [32] :

$$S_{FF} = 4k_B T_B m_{eff} \frac{\omega}{Q} \quad (2.89)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, $T_B = 300K$ et $m_{eff} \sim 0,5\mu L$ la masse effective du mode dans la limite de tirage fort (quand le mouvement devient celui d'une corde sans élasticité) [33]. Pour estimer la longueur on utilise encore une fois $(2\pi f_0)^2 = \Re(E)I/(\mu L^4)$ soit :

$$L^2 = \frac{1}{2\pi f_0} \sqrt{\frac{\Re(E)\pi r^4}{4\mu}} \quad (2.90)$$

Ici L ne dépend que d'un seul paramètre f_0 donc le changement de base n'est pas utile car il ne peut y avoir de corrélations entre plusieurs paramètres. Comme $L \propto 1/\sqrt{f_0}$ on en déduit $\Delta L = 0,5L\Delta f_0/f_0$. Ces données sont aussi récapitulées dans la table 2.4.

En ce qui concerne le bruit de force on voit qu'il dépend de ω/Q or comme Q croît plus vite que ω ce bruit de force va diminuer lorsqu'on applique une tension DC . On s'intéresse donc à la valeur S_{FF} pour la tension expérimentale la plus élevée. En ce qui concerne l'incertitude sur cette grandeur elle dépend de l'incertitude sur f_0 , ω et Q . L'incertitude sur ω et Q est tirée des incertitudes expérimentales présentées en table 2.3. L'incertitude sur f_0 est celle donnée par l'ajustement. Nous avons une corrélation possible entre l'incertitude sur le paramètre f_0 et l'incertitude sur les mesures car si un des points change alors l'ajustement change un peu. Pour la fréquence l'erreur est petite donc le point bougera peu et l'ajustement ne changera pas beaucoup, on peut aisément le négliger. Pour le facteur de qualité l'erreur est plus grande mais le calcul d'incertitude ne fait intervenir que le dernier point du graphe Q_{max} . On suppose qu'un déplacement ΔQ de Q_{max} ne générera pas un grand changement de f_0 et que donc la corrélation est négligeable. Nous calculons alors :

$$\begin{aligned} \sqrt{S_{FFmin}} &= \sqrt{2k_B T_B \mu L \frac{\omega_{max}}{Q_{max}}} \\ &= \sqrt{2k_B T_B \mu} \sqrt[4]{2\pi} \sqrt{\frac{\Re(E)\pi r^4}{4\mu}} \sqrt{\frac{f_{max}}{Q_{max}}} \frac{1}{\sqrt[4]{f_0}} \\ \Delta\sqrt{S_{FF}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial\sqrt{S_{FFmin}}}{\partial f_{max}} \Delta f_{max}\right)^2 + \left(\frac{\partial\sqrt{S_{FFmin}}}{\partial Q_{max}} \Delta Q_{max}\right)^2 + \left(\frac{\partial\sqrt{S_{FFmin}}}{\partial f_0} \Delta f_0\right)^2} \end{aligned} \quad (2.91)$$

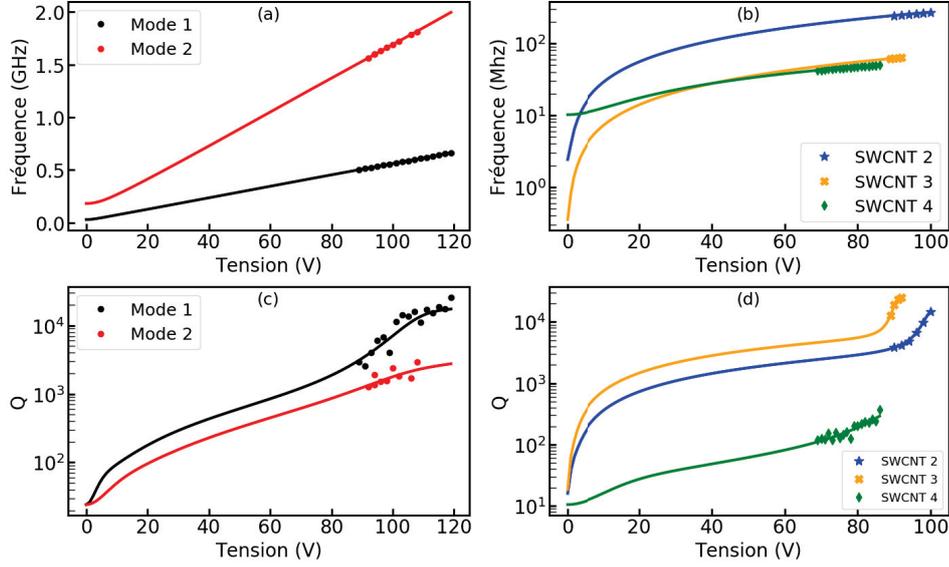


Figure 2.27 – Données expérimentales et ajustement pour les fréquences et les facteurs de qualité des échantillons SWCNT 1 à 4. Pour ces courbes nous avons utilisé un modèle dans lequel nous faisons l’approximation $E_2 \ll E_1$.

On remarque que pour deux échantillons (SWCNT 1 et 3) ce bruit de force est inférieur à $1 \text{ aN}/\sqrt{\text{Hz}}$.

2.7 Discussion

2.7.1 Approximations

On revient dans cette partie sur l’approximation faite dans notre article publié sur le sujet [34] qui est que $E_2 \ll E_1$ soit $Q_0^{-1} \ll 1$. Or en regardant la table 2.5 obtenue avec cette approximation, on peut voir qu’à faible tirage les facteurs de qualité sont aux alentours de 10 et la validité de cette approximation commence à être discutable. Nous présentons rapidement la méthode avec laquelle nous avons obtenus ces résultats. Les équations (2.74) et (2.93) deviennent avec un développement limité :

$$f = f_0 \left(1 + i \frac{1}{2} Q_0^{-1} \right) kq \quad (2.92)$$

$$\kappa^2 = \frac{V^2}{V_c^2} (1 - i Q_0^{-1}) \quad (2.93)$$

La table 2.5 résume les résultats ainsi obtenus pour les paramètres de fit et la table 2.6 résume les résultats pour les différentes grandeurs que nous avons déduites. SWCNT4 pour lequel nous avons le plus de points est l’ajustement le plus robuste. Les paramètres

f_0 , V_c et Q_0 varient peu sur SWCNT1, ce qui n'est pas le cas pour les autres. Sur les deux échantillons restant qui ont moins de points tous les paramètres varient, en dehors de la barre d'incertitude pour la plupart (voir tables 2.5 et 2.3). Ces résultats mettent en avant les difficultés de cet ajustement.

Premièrement certaines phases de l'ajustement sont délicates, notamment lors de la résolution de l'équation transcendante qui fait intervenir de grandes puissances de 10 parfois à la limite de la résolution numérique. L'écriture de l'algorithme lui même peut jouer sur le résultat, notamment au niveau du nombre et de l'ordre des opérations. Par exemple remplacer le paramètre d'ajustement V_c^2 par V_c modifie un peu la solution stable trouvée (et c'est encore une fois SWCNT4 l'échantillon le plus stable face à ce changement). Le fait d'enlever une approximation et donc d'augmenter le nombre d'opérations change notre solution ce qui n'est pas très surprenant. A ce niveau le changement est même indépendant de la validité de l'approximation.

La seconde difficulté vient du fait que nous essayons d'estimer des paramètres liés à la situation de repos, c'est à dire à $0V$. Or les points expérimentaux dont nous disposons sont éloignés d'une centaine de volts. Une petite modification de notre ajustement au niveau des points expérimentaux peut donc avoir une répercussion importante sur les paramètres à $0V$.

En revanche malgré les changements observés les conclusions tirées de ce nouvel ajustement ne sont pas infirmées. Les échantillons restent dans le même régime de tirage et les interprétations physiques du modèle demeurent les mêmes. On remarque également que les grandeurs (contrainte de rupture, longueur des tubes et bruit de force) sont relativement robustes. Encore une fois malgré les variations de valeur les interprétations restent les mêmes. Au delà des incertitudes calculées, il faut cependant relativiser la justesse des paramètres issus de l'ajustement et leur unicité. Les variations restent acceptables pour deux échantillons. Sur l'échantillon SWCNT 4 qui est le plus robuste au changement d'ajustement l'erreur n'excède pas 1,8% sur les paramètres. Sur SWCNT 1 qui est un peu moins robuste l'erreur varie de 0,36% sur f_0 à 16% sur C_1 . Pour SWCNT 2 et 3 le jeu de paramètres est plus modifié et dans ce cas on a plutôt une nouvelle solution : sur SWCNT 2 f_0 et V_c sont multipliés par 2,15 et sur SWCNT 3 f_0 , V_c et Q_0 varient d'un facteur 3,5 à 3,9. Malgré cela pour tous les échantillons le critère sur χ_0^2 est respecté et les incertitudes sur f et Q restent similaires. De plus la qualité visuelle du fit demeure identique (voir figure 2.27). Le modèle reste capable d'expliquer le phénomène observé, mais est probablement plus juste sans cette approximation en $1/Q^2$.

2.7.2 Dissipation à l'ancrage

Parmi les canaux de dissipation possibles, il en est un que nous n'avons pas considéré et qui est la dissipation via l'ancrage (par un transfert d'ondes acoustiques entre le nanotube et la pointe par exemple). Il est possible de prendre en compte ce type de canal dans notre modèle en rendant la constante C_1 complexe. Pour montrer ce que cela donne nous enlevons la dissipation due à la viscoélasticité du modèle, donc le module d'Young E devient réel et nous introduisons la dissipation à l'ancrage via C_1 . Ce qui donne à la place de l'équation (2.78) :

$$\alpha = \left[\frac{(C_1 + iC_2)^2}{V^2 - V_B^2} \right]^2 \quad (2.94)$$

Le paramètre Q_0^{-1} disparaît car E est réel et donc :

Echantillon	SWCNT1	SWCNT2	SWCNT3	SWCNT4
f_0 (MHz)	$8,34 \pm 0,45$	$0,688 \pm 0,103$	$0,1 \pm 0,02$	$2,97 \pm 0,28$
V_c (V)	$2,35 \pm 0,13$	$0,4 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,05$	$8,51 \pm 0,81$
Q_0	$23,57 \pm 2$	$16,1 \pm 0,56$	$18,45 \pm 0,2$	$10 \pm 2,78$
C_1 (V)	$34,4 \pm 3,14$	$8,02 \pm 1,1$	$5,01 \pm 0,71$	$35,58 \pm 7,22$
V_B (V)	$120,86 \pm 4,27$	$102,04 \pm 0,88$	$91,86 \pm 0,27$	$104,01 \pm 3,69$
$\Delta f/f$ (%)	0,17	0,085	0,01	0,27
$\Delta Q/Q$ (%)	25	2,8	4	13,7
Points	48	12	8	36
$\chi_{0,f}^2$	21,85	3,44	1,65	15,42
$\chi_{0,Q}^2$	21,48	3,53	1,65	15,59

Table 2.5 – Résultats sur l'ensemble des échantillons avec l'approximation $Q_0^{-1} \ll 1$.

Echantillon	SWCNT1	SWCNT2	SWCNT3	SWCNT4
σ_B (Gpa)	$1,89 \pm 0,14$	$3,86 \pm 0,51$	$1,39 \pm 0,28$	$0,038 \pm 0,002$
l (μm)	$0,29 \pm 0,008$	$1,02 \pm 0,08$	$2,68 \pm 0,27$	$0,49 \pm 0,02$
$\sqrt{S_{FF}}$ (aN/\sqrt{Hz})	$0,97 \pm 0,122$	$1,52 \pm 0,06$	$0,92 \pm 0,05$	$2,89 \pm 0,209$

Table 2.6 – Grandeurs complémentaires issues des ajustements avec l'approximation $Q_0^{-1} \ll 1$: contrainte de rupture, longueur des tubes, bruit de force.

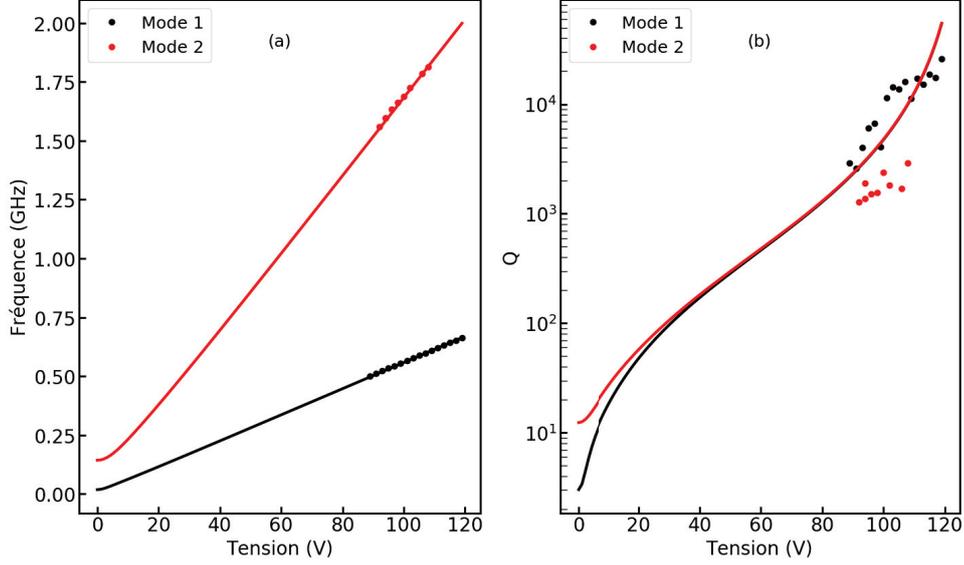


Figure 2.28 – a) Ajustement de la fréquence avec un modèle de dissipation purement à l’ancrage, b) Ajustement du facteur de qualité pour le même modèle. Les résultats sont présentés pour SWCNT1. Les paramètres utilisés sont $f_0 = 8,34.10^6 Hz$, $V_c = 2,35V$, $C_1 = 100V$, $C_2 = 13V$, $V_B = 128V$.

$$f = f_0 k q$$

$$\kappa^2 = \frac{V^2}{V_c^2} \quad (2.95)$$

Les nouveaux paramètres de ce modèle sont donc $(f_0, V_c^2, C_1, C_2, V_B^2)$. Comme le matériau n’est plus viscoélastique la dissipation ne se produit plus qu’à l’ancrage et non sur la globalité du tube. Ce modèle donne des résultats d’ajustement assez médiocres et nous ne chercherons pas à obtenir les paramètres du meilleur ajustement pour une raison visible en figure 2.28. Pour réaliser cette figure nous avons tracé les courbes avec le nouveau modèle de cette section mais avec des paramètres fixes pour SWCNT1. f_0 et V_c sont repris du modèle de viscoélasticité avec ancrage mou ajustable en fréquence. C_1 , C_2 et V_B sont variés jusqu’à avoir une courbe satisfaisante visuellement au moins pour les facteurs de qualité du premier mode. Or en faisant ces tracés on remarque que le facteur de qualité à fort tirage ne dépend pas du mode dans ce modèle, ce qui est contradictoire avec nos mesures.

Nous ne cherchons donc pas à avoir un algorithme d’ajustement complet pour ce modèle. Ce canal de dissipation, bien que potentiellement présent, n’est ni le canal de dissipation majoritaire ni la source du phénomène observé.

2.7.3 Auto oscillations

Le phénomène physique que l’on observe dans nos mesures est une diminution de la dissipation via une diminution de la largeur en fréquence. Il existe un autre phénomène présentant le même effet : il s’agit des auto oscillations. En effet lorsqu’un système approche

du seuil d'auto oscillation alors sa largeur en fréquence diminue jusqu'à s'annuler et devenir négative. Une piste alternative pour l'interprétation de nos données serait donc l'approche du seuil d'auto oscillation. Nous expliquons succinctement dans la suite le principe des auto oscillations, les mécanismes qui peuvent y mener dans notre cas et un élément de preuve qui nous permet d'écarter cette hypothèse.

2.7.3.1 Principe d'auto oscillation

L'auto oscillation est un phénomène caractérisé par une augmentation de l'amplitude de vibration de l'oscillateur à chaque période. On associe donc couramment ce phénomène à une dissipation d'énergie négative. Autrement dit il y a une rétroaction positive entre l'oscillation et la modulation de la force motrice du système. Considérons d'abord un oscillateur amorti non forcé en régime sous amorti ($\gamma \ll \omega_0$) :

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (2.96)$$

La solution bien connue est :

$$x(t) = x_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t\right) \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (2.97)$$

Dans ce cas à cause de la dissipation d'énergie via le terme $\gamma\dot{x}$ les oscillations sont amorties et l'amplitude diminue au cours du temps. Imaginons maintenant qu'une force extérieure s'applique sur le système, dont l'expression serait $F\dot{x}$. Dans ce cas l'équation devient :

$$\ddot{x} + (\gamma - F)\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (2.98)$$

Et la solution prend la forme :

$$x(t) = x_0 \exp\left(\frac{F - \gamma}{2}t\right) \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (2.99)$$

Si F devient plus grand que γ alors la dissipation change de signe. Dans ce cas les oscillations ne sont plus amorties mais leur amplitude augmente exponentiellement. L'amortissement négatif est associé à une force entretenant le mouvement : plus l'oscillateur va vite plus il est poussé par cette force dans la direction de sa vibration. Le déphasage qui apparaît naturellement est alors de $\pi/2$ (entre \dot{x} et x). L'amplitude de vibration va augmenter jusqu'à ce que des termes non linéaires apparaissent pour limiter ce phénomène. La modélisation complète de ce phénomène se traduit donc par l'ajout d'un terme non linéaire qui empêche les solutions de diverger. C'est ce qu'on appelle un oscillateur de Van der Pol dont l'équation est [35] :

$$\ddot{x} + \epsilon(x^2 - 1)\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (2.100)$$

L'approche des auto oscillations est donc caractérisée par une diminution de la largeur de la résonance, soit une augmentation du facteur de qualité.

Un oscillateur tel qu'on le définit habituellement n'a pas une dissipation négative et l'on va atteindre ce cas de figure via des phénomènes de couplage. Prenons maintenant

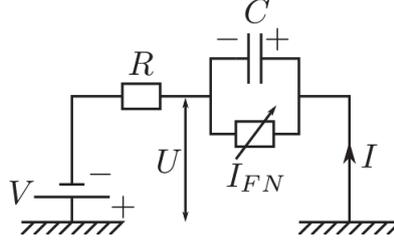


Figure 2.29 – Représentation d'un nanotube en émission de champ en circuit électrique équivalent.

un exemple plus proche de notre étude en gardant un modèle simple. On considère un oscillateur amorti sur lequel s'exerce une force électrique. En effet le nanotube de carbone est chargé et son mouvement oscillant entraîne ces charges. Cela aboutit à une équation mécanique couplée avec une équation électrique. Dans un modèle simpliste on écrit :

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{1}{Q}\dot{x} + x &= H\bar{U}U \\ r\dot{U} + U &= -\alpha x \end{aligned} \quad (2.101)$$

La première équation est l'équation mécanique et la deuxième l'équation électrique. On considère qu'au bout du tube on a une tension $\bar{U} + U$ avec \bar{U} la partie DC et U une composante oscillante. La force électrostatique qui s'applique sur le tube due à cette tension est $C'(\bar{U} + U)^2/2$. Dans l'équation on a développé ce terme et on a gardé le terme AC au premier ordre, soit $C'\bar{U}U$. Le pré-facteur est noté H . α est une transduction qui fait le lien entre déplacement et tension. r est la constante de temps caractéristique du circuit électrique modélisé par une équation du premier ordre (un circuit RC). On considère un système oscillant avec un déphasage ϕ entre la tension et le déplacement. On a donc x qui varie en $\exp(i\omega t)$ et U qui varie en $\exp[i(\omega t + \phi)]$. Ce qui nous donne dans la deuxième équation de (2.101) :

$$U = -\frac{\alpha x(1 - i\omega r)}{1 + (\omega r)^2} \quad (2.102)$$

Or on sait que $i\omega x = \dot{x}$. L'équation précédente injectée dans la première équation de (2.101) donne :

$$\ddot{x} + \dot{x} \left(\frac{1}{Q} - \frac{H\bar{U}r\alpha}{1 + (\omega r)^2} \right) + x \left(1 + \frac{H\bar{U}\alpha}{1 + (\omega r)^2} \right) \quad (2.103)$$

On peut voir avec cette équation que le système couplé va entrer en auto-oscillations lorsque le terme multiplicatif de \dot{x} associé à la dissipation devient négatif. Cela dépend de \bar{U} et de r . On peut voir que la condition qui maximise le terme négatif et donc favorise l'entrée en auto oscillations est $\omega r = \omega RC \sim 1$. Ce critère ne garanti pas une entrée en auto oscillation et s'en éloigner n'exclut pas le phénomène non plus. Cependant il nous indique si le système est plus ou moins favorable.

2.7.3.2 Auto oscillations dans un nanotube de carbone en émission de champ

Les équations régissant notre système sont plus complexes que ce qui a été introduit précédemment et nous présentons dans cette section une étude plus rigoureuse. Le nanotube

de carbone que nous étudions peut être représenté par le circuit électrique montré en figure 3.11. R comprend la résistance propre du tube et la résistance de contact avec la pointe, C la capacité formée avec l'extérieur, I_{FN} est le courant d'émission de champ, $\bar{U} + U$ est le potentiel au bout du tube et V la tension appliquée sur la pointe. L'équation électrique correspondante est :

$$\begin{aligned} \frac{V - (\bar{U} + U)}{R} - I_{FN} &= \frac{d}{dt}[C(\bar{U} + U)] \\ &= \dot{C}(\bar{U} + U) + C\dot{U} \end{aligned} \quad (2.104)$$

L'équation mécanique quant à elle s'écrit :

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \Gamma_0 \dot{x} + \omega_0^2 x &= \frac{C'}{2m}(\bar{U} + U)^2 \\ &= \frac{C'}{m}\bar{U}U \end{aligned} \quad (2.105)$$

Ici nous n'avons gardé que les termes AC dans l'équation. Nous allons faire de même pour l'équation électrique. Or le courant d'émission de champ n'est pas constant. Il dépend de la tension et de la position. En effet dans l'équation (2.6) J dépend de F le champ électrique qui vaut ici $\beta(\bar{U} + U)$. La dépendance en U est explicite et β dépend de x . En effet si x varie la distance entre le tube et la contre électrode varie (voir section 2.2.3.2). Si on fait un développement de Taylor autour de \bar{U} et x_0 la position d'équilibre du tube on a donc :

$$I_{FN}(U, x) = I_{FN}(U_0, x_0) + \left. \frac{\partial I}{\partial x} \right|_{x=x_0} x + \left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{U=U_0} U \quad (2.106)$$

De la même façon C dépend de x et on définit :

$$\begin{aligned} C &= C_0 + \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_0} x \\ &= C_0 + C'x \end{aligned} \quad (2.107)$$

L'équation électrique se réduit alors à (en ne gardant que les termes AC de premier ordre) :

$$\begin{aligned} C'\dot{x}\bar{U} + C_0\dot{U} &= -\frac{U}{R} - \frac{\partial I}{\partial U}U - \frac{\partial I}{\partial x}x \\ \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial I}{\partial U}\right)U + C_0\dot{U} &= -\frac{\partial I}{\partial x}x - C'\bar{U}\dot{x} \end{aligned} \quad (2.108)$$

Dans cette équation le terme \dot{U} est primordial car il introduit un déphasage entre la tension et la position qui permet au système de gagner de l'énergie. Par la même méthode que la section précédente on peut montrer que :

$$\ddot{x} + \dot{x} \left[\Gamma_0 + \frac{C'R_e\bar{U}}{m} \left(C'\bar{U} - C_0 \frac{\partial I}{\partial x} \right) \right] + x \left[\omega_0^2 + \frac{C'R_e\bar{U}}{m} \left(\frac{\partial I}{\partial x} + R_e C_0 C' \bar{U} \omega^2 \right) \right] = 0 \quad (2.109)$$

Avec $1/R_e = 1/R + \partial I/\partial U$. On voit apparaître dans le terme en pré-facteur de \dot{x} un terme moteur en $\partial I/\partial x$ et un terme freinant en C' . Ce n'est que lorsque ce pré-facteur devient négatif que l'oscillateur entre en auto oscillations et la frontière est donc plus complexe que le simple critère sur ωRC . Cependant nous ne connaissons pas C' ou $\partial I/\partial x$, il n'est donc pas possible de conclure définitivement sur l'apparition d'auto oscillations dans nos expériences. Nous nous restreindrons donc au critère ωRC par une estimation de R et de C dans notre système pour se donner une idée de la probabilité d'auto oscillations.

2.7.3.3 Estimation du critère ωRC

Nos fréquences de résonance sont entre $20MHz$ et $500MHz$ soit $\omega \sim [10^8, 10^9 rad.s^{-1}]$. Pour estimer R et C on se base sur la référence [24]. Dans cet article sur le blocage de Coulomb à température ambiante des valeurs de capacité on été obtenues grâce à des simulations électrostatiques. La capacité C pour le nanotube de carbone peut être décomposée en deux capacités C_1 avec la pointe et C_2 avec l'environnement et $C = C_1 + C_2$. Dans notre géométrie le tube est très peu lié à son environnement donc C_1 domine, or elle n'a pas d'expression analytique. Nous voulons donc utiliser les ordres de grandeur trouvés dans l'article. Cette capacité dépend du rayon de la pointe et de la longueur des tubes. Ici les variations sont de $466zF$ pour un tube de $10nm$ à $1,26aF$ pour un tube de $60nm$, le tout pour une pointe dont le rayon de courbure à l'apex est d'environ $100nm$. Pour estimer le rayon de nos pointes nous utilisons l'équation (2.11) en sachant que le champ typique pour entrer en émission de champ avec une pointe est de $3V/nm$ et que nos pointes émettent entre $500V$ et $1500V$. Ce qui nous donne un rayon $r \sim [30nm, 100nm]$, ce qui est du même ordre de grandeur. Pour la capacité, on estime qu'elle varie linéairement avec la longueur du tube tant que celle ci n'est pas du même ordre de grandeur que le rayon de courbure de la pointe [36]. Les résultats du tableau 2.4 indiquent une longueur des tubes entre $300nm$ et $3\mu m$. On en déduit une valeur de $C \sim [5aF, 50aF]$.

Pour la résistance on suit le raisonnement suivant : pour notre géométrie à partir du moment où la résistance R dépasse la valeur $h/4e^2 = 6,5k\Omega$ (avec h la constante de Planck et e la charge élémentaire de l'électron) alors on peut voir apparaître le phénomène de blocage de Coulomb [37]. En pratique dépasser ce seuil ne suffit pas forcément à avoir la résolution nécessaire pour voir le phénomène (qui se traduit par une oscillation dans les courbes IV d'émission de champ et dans les courbes fréquence de résonance en fonction de la tension appliquée sur le tube). On prend donc une marge sur cette valeur et on considère que $R \sim [100k\Omega, 1M\Omega]$, au delà nous aurions probablement vu du blocage de Coulomb dans les graphes de tuning.

Cela nous donne $\omega RC \sim [5.10^{-5}, 5.10^{-2}]$. La borne supérieure n'est pas si éloignée de 1 même si elle est probablement surévaluée. Ces valeurs indiquent que nous ne sommes pas dans le régime le plus favorable aux auto oscillations mais ce critère ne permet en aucun cas de les écarter formellement. Pour cela une étude plus poussée serait nécessaire. Cette autre piste reste donc ouverte même si le bon accord de notre modèle mécanique semble satisfaisant.

2.8 Conclusion

Ce chapitre aborde la méthode de croissance de nanotubes de carbone mono-feuillets et leur étude mécanique sous fort tirage en configuration d'émission de champ. Ces travaux sont motivés par la problématique de la compréhension des phénomènes de dissipation dans les structures à base de graphène dans le but d'atteindre une meilleure maîtrise de ces excellents résonateurs mécaniques. Notre étude montre que la dissipation intrinsèque dans

les nanotubes de carbone mono feuillets en configuration encastré libre est de nature visco-élastique et que l'application d'un fort tirage permet de la diminuer drastiquement. Ce type d'effet a déjà été observé sur des structures avec un tirage fixe préalablement appliqué [38]. Nous atteignons ainsi des facteurs de qualité jusqu'ici inégalés pour ce type d'échantillons à température ambiante ($Q > 25000$). La configuration utilisée nous permet d'atteindre de tels résultats car elle supprime les autres canaux de dissipation qui masqueraient les phénomènes viscoélastiques (un seul point d'ancrage, matériau conducteur, pas de surface proche, UHV...). Cependant nous attribuons l'importante variation du facteur de qualité à l'effet d'ancrage mou. Un comportement similaire a été observé récemment sur des cristaux phononiques avec une masse effective un million de fois plus élevée [39]. Un des problèmes de notre étude est que les points sont peu dispersés en tension. Une solution serait de réaliser l'étude à la fois en FEM et en FIM. Cependant la méthode de croissance utilisée ne permet pas d'appliquer des tensions suffisamment élevées pour atteindre le seuil de détection en FIM à température ambiante. Une méthode de croissance plus robuste peut être appliquée mais des test préliminaires montrent que le régime de FIM est tout juste atteint avant la rupture de l'ancrage dans ce cas. L'émission ionique étant plus favorable à des températures cryogéniques les prochaines perspectives seraient donc d'utiliser la même géométrie avec un système de refroidissement adapté à de telles températures. Ainsi il serait possible d'obtenir des mesures à la fois en émission ionique et en émission de champ, donc sur des plages de tensions distinctes et éloignées, ce qui permettrait de renforcer la robustesse du modèle. Ces résultats ouvrent des perspectives d'utilisation des ces échantillons en configuration AFM pour des capteurs de force ultra sensibles : par exemple pour la détection de spin unique [40] ou pour la mesure d'interactions faibles (force de Casimir ou Van Der Waals) [41]. Le bruit de force dans nos échantillons, bien que supérieur à ce qui est atteignable dans un cryostat [42], tombe sous le seuil des $1aN/\sqrt{Hz}$ pour deux d'entre eux, ce qui rejoint les meilleurs résultats expérimentaux atteints à température ambiante [43].

Références

- [1] G. JOURDAN et al. “Tuning the effective coupling of an AFM lever to a thermal bath”. Dans : *Nanotechnology* 18.47 (oct. 2007), p. 475502.
- [2] M.C. CROSS et R. LIFSHITZ. “Elastic wave transmission at an abrupt junction in a thin plate with application to heat transport and vibrations in mesoscopic systems”. Dans : *Phys. Rev. B* 64 (2001), p. 085324.
- [3] R. LIFSHITZ et M.L. ROUKES. “Thermoelastic damping in micro- and nanomechanical systems”. Dans : *Phys. Rev. B* 61 (fév. 2000), p. 5600-5609.
- [4] L. MEIROVITCH. *Fundamentals of vibrations*. Waveland Press, 2010.
- [5] R.W. WOOD. “A New Form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays, together with Some Notes on Diffraction. Preliminary Communication”. Dans : *Phys. Rev. (Series I)* 5 (1897), p. 1-10.
- [6] J.E. LILIENFELD. “Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung”. Dans : *Physikalische Zeitschrift* 23 (1922), p. 506-511.
- [7] R.A. MILLIKAN et C.F. EYRING. “Laws Governing the Pulling of Electrons out of Metals by Intense Electrical Fields”. Dans : *Phys. Rev.* 27 (1926), p. 51-67.
- [8] B.S. GOSSLING. “LII. The emission of electrons under the influence of intense electric fields”. Dans : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1.3 (1926), p. 609-635.
- [9] R.A. MILLIKAN et C.C. LAURITSEN. “Relations of Field-Currents to Thermionic-Currents”. Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 14.1 (1928), p. 45-49.
- [10] J.R. OPPENHEIMER. “Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects”. Dans : *Phys. Rev.* 31 (1928), p. 66-81.
- [11] R.H. FOWLER et L. NORDHEIM. “Electron emission in intense electric fields”. Dans : *Proceedings of the Royal Society of London* 119 (1928), p. 173-181.
- [12] L.W. NORDHEIM et R.H. FOWLER. “The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals”. Dans : *Proceedings of the Royal Society of London* 121 (1928), p. 626-639.
- [13] L.W. NORDHEIM. “Die theorie der elektronenemission der metalle”. Dans : *Physikalische Zeitschrift* 30 (1929), p. 117-196.
- [14] T. E. STERN, B. S. GOSSLING et R. H. FOWLER. “Further studies in the emission of electrons from cold metals”. Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 124 (1929), p. 699-723.
- [15] E.W. MULLER et T.T. TSONG. *Field Ion Microscopy : Principles and Applications*. American Elsevier, 1969.
- [16] A. JORIO, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS. *Carbon nanotubes : advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. T. 111. Springer Science & Business Media, 2007.
- [17] W.A. De HEER, A. CHATELAIN et D. UGARTE. “A carbon nanotube field-emission electron source”. Dans : *science* 270 (1995), p. 1179-1180.
- [18] W. ZHU et al. “Large current density from carbon nanotube field emitters”. Dans : *Applied Physics Letters* 75 (1999), p. 873-875.
- [19] W.H. CONYERS et M.H. NICHOLS. “Thermionic Emission”. Dans : *Rev. Mod. Phys.* 21 (1949), p. 185-270.

- [20] G. WENTZEL. “Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik”. Dans : *Zeitschrift für Physik* 38 (1926), p. 518-529.
- [21] J.Y. HUANG et al. “Giant field enhancement at carbon nanotube tips induced by multistage effect”. Dans : *Applied Physics Letters* 87 (2005), p. 053110.
- [22] J.P. IBE et al. “On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy”. Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8 (1990), p. 3570-3575.
- [23] G. EHRLICH et F.G. HUDDA. “Atomic View of Surface Self-Diffusion : Tungsten on Tungsten”. Dans : *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966), p. 1039-1049.
- [24] A. PASCALE-HAMRI et al. “Ultrashort Single-Wall Carbon Nanotubes Reveal Field-Emission Coulomb Blockade and Highest Electron-Source Brightness”. Dans : *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), p. 126805.
- [25] S. PERISANU et al. “Ultra high sensitive detection of mechanical resonances of nanowires by field emission microscopy”. Dans : *physica status solidi (a)* 204 (2007), p. 1645-1652.
- [26] L.D. LANDAU et al. *Course of Theoretical Physics : Theory of Elasticity*. 1995.
- [27] S. PERISANU et al. “Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies”. Dans : *Physical Review B* 77 (2008), p. 165434.
- [28] A.S. NOWICK. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. T. 1. Elsevier, 2012.
- [29] W.H. PRESS et al. *Numerical recipes 3rd edition : The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [30] B. LASSAGNE et al. “Coupling mechanics to charge transport in carbon nanotube mechanical resonators”. Dans : *Science* 325 (2009), p. 1107-1110.
- [31] G.A. STEELE et al. “Strong coupling between single-electron tunneling and nano-mechanical motion”. Dans : *Science* 325 (2009), p. 1103-1107.
- [32] P.R. SAULSON. “Thermal noise in mechanical experiments”. Dans : *Phys. Rev. D* 42 (1990), p. 2437-2445.
- [33] B.D. HAUER et al. “A general procedure for thermomechanical calibration of nano/micro-mechanical resonators”. Dans : *Annals of Physics* 339 (2013), p. 181-207.
- [34] A. DESCOMBIN et al. “Giant, Voltage Tuned, Q-factors of Single Wall Carbon Nanotubes and Graphene at Room Temperature”. Dans : *Nano letters* (2019).
- [35] B. Van Der POL et J. Van Der MARK. “LXXII. The heartbeat considered as a relaxation oscillation, and an electrical model of the heart”. Dans : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 6 (1928), p. 763-775.
- [36] O.E. RAICHEV. “Coulomb blockade of field emission from nanoscale conductors”. Dans : *Physical Review B* 73 (2006), p. 195328.
- [37] K.K. LIKHAREV. “Single-electron devices and their applications”. Dans : *Proceedings of the IEEE* 87 (1999), p. 606-632.
- [38] Q.P. UNTERREITHMEIER, T. FAUST et J.P. KOTTHAUS. “Damping of nano-mechanical resonators”. Dans : *Physical review letters* 105 (2010), p. 027205.
- [39] A.H. GHADIMI et al. “Elastic strain engineering for ultralow mechanical dissipation”. Dans : *Science* 360 (2018), p. 764-768.
- [40] D. RUGAR et al. “Single spin detection by magnetic resonance force microscopy”. Dans : *Nature* 430 (2004), p. 329.

- [41] L. Mercier de LÉPINAY et al. “A universal and ultrasensitive vectorial nanomechanical sensor for imaging 2D force fields”. Dans : *Nature nanotechnology* 12 (2017), p. 156.
- [42] J. MOSER et al. “Ultrasensitive force detection with a nanotube mechanical resonator”. Dans : *Nature nanotechnology* 8 (2013), p. 493.
- [43] A. TAVERNARAKIS et al. “Optomechanics with a hybrid carbon nanotube resonator”. Dans : *Nature communications* 9 (2018), p. 662.

Chapitre 3

Machine thermique mécanique stochastique

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier la réalisation d'une machine thermique miniature constituée d'un nanofil vibrant sous UHV. Du fait de ses faibles dimensions, cette nano-structure ne peut stocker et échanger que de faibles quantités d'énergie, typiquement quelques $mk_B T^1$. Or pour réaliser une machine thermique nous avons besoin de mettre cette structure en contact avec un bain thermique et il se trouve que les fluctuations de ce bain sont du même ordre ou supérieures à ses échanges avec le système. Notre machine thermique se place donc nécessairement dans le domaine de la physique stochastique pour réussir à isoler l'énergie propre de notre structure au milieu des fluctuations de ce bain thermique. Nous utiliserons donc la thermodynamique stochastique[1, 2], adaptée aux petites échelles, qui redéfinit les principes de la thermodynamique macroscopique pour des grandeurs moyennées.

Les fondements de la thermodynamique reposants sur le cycle de Carnot[3], c'est le premier objectif d'étude que nous nous fixons. Le but des travaux présentés est de réussir à reconstituer un cycle complet de Carnot pour un nanofil vibrant, d'être capable de mesurer les énergies pertinentes et finalement de mesurer le rendement de ce cycle. De précédentes études ont confirmé le cadre théorique de la thermodynamique stochastique et une telle machine est capable d'atteindre le rendement ultime de Carnot[4, 5].

3.2 Cycle de Carnot

Dans un premier temps nous expliquons comment réaliser un cycle de Carnot avec un nanofil. Si on prend le cas d'école d'un gaz parfait pour réaliser un cycle thermodynamique moteur on a besoin d'une source chaude à la température T_h , d'une source froide à la température T_c et de quatre transformations jouant sur trois paramètres qui sont la température, la pression et le volume. Ces quatre transformations sont :

1. Une expansion isotherme à la température de la source chaude. Durant cette phase la source chaude fournit au gaz une chaleur Q_h équivalente au travail effectué par

1. A lire 'milli $k_B T$ '. Nous utilisons cette notation pour signifier que nous avons divisé l'énergie par $k_B T$ pour la normaliser puis multiplié par 10^3 pour obtenir un ordre de grandeur plus parlant.

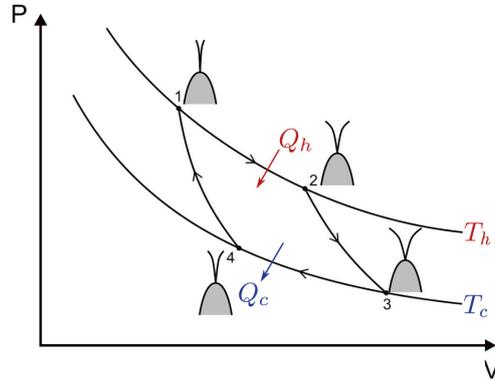


Figure 3.1 – Représentation en diagramme PV des 4 transformations nécessaires à la réalisation d'un Cycle de Carnot. T_c et T_h indiquent les deux courbes isothermes. Les points de départ de chaque transformation sont associés au numéro de la description du cycle dans le corps du texte. On représente pour chacun de ces points la variation d'amplitude de vibration du fil liée à la variation de pression et de température.

celui ci car comme la température est constante l'énergie interne ne varie pas. On a donc $\Delta U = W + Q = 0$ avec W le travail, Q la chaleur et U l'énergie interne.

2. Une expansion adiabatique. Pendant cette étape le gaz est isolé thermiquement donc la chaleur échangée est nulle.
3. Une compression isotherme à la température de la source froide. Pendant cette étape le gaz fournit une quantité de chaleur Q_c à la source froide équivalente au travail effectué sur lui, pour la même raison que le point 1.
4. Une compression adiabatique qui ramène le système au point de départ. Le travail exercé sur le gaz compense celui de la phase 2.

A l'issue du cycle le gaz a fourni un travail $W < 0$ (on prend la convention de l'énergie entrante positive) en contrepartie d'un apport de chaleur Q_h . On définit le rendement d'un tel cycle comme :

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{W}{Q_h} \\ &= 1 - \frac{T_c}{T_h} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Ce rendement qu'on appelle le rendement de Carnot n'est jamais unitaire sauf si la source froide est à $0K$. Il est la limite fondamentale du rendement des machines thermiques[3].

Pour faire le lien entre les paramètres du nanofil et ceux d'un gaz parfait nous faisons un parallèle entre l'équation d'état d'un gaz parfait et l'équipartition de l'énergie[6].

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ k \langle x^2 \rangle &= k_B T \end{aligned} \quad (3.2)$$

La moyenne quadratique du déplacement x est le volume exploré par le nanofil, la raideur est équivalente à la pression.

Il nous manque un moyen de faire varier ces paramètres. Or dans le chapitre 2 nous avons vu en section 2.4.1.3 qu'appliquer une tension DC sur un nanofil ou nanotube permet de changer sa fréquence de résonance et $k = m\omega^2$. Pour modifier la température nous utilisons les notions vues dans la section 2.7.3.2. Si nous appliquons une tension entre l'échantillon et une contre électrode du type $V = \bar{V} + \tilde{V}$, \bar{V} étant une composante DC et \tilde{V} étant une composante AC, alors une force capacitive $C'\bar{V}\tilde{V}$ s'exerce sur le fil. Si pour la composante AC on choisit un bruit électrique possédant les caractéristiques d'un bruit blanc gaussien alors cette force est de la même nature que la force thermique à laquelle est soumis l'échantillon et elle s'ajoute à celle ci. Cela revient à avoir une force thermique plus forte appliquée sur l'échantillon, autrement dit une température plus élevée. Une autre façon de voir les choses est que l'on met le système en contact avec un réservoir actif de la même nature qu'un bain thermique et qui lui fournit de l'énergie. Cela a pour effet d'augmenter la température *effective* de l'échantillon[7, 8], à ne pas confondre avec la température associée à l'équilibre thermodynamique avec le bain thermique. La figure 3.1 montre les différentes branches de cycle de Carnot sur un diagramme PV avec l'évolution concomitante de l'amplitude de vibration du fil.

3.3 Théorie de la thermodynamique stochastique

3.3.1 Travail et chaleur

Dans cette section nous exposons les bases théoriques de la thermodynamique stochastique pour notre système. Ce dernier est un nanofil collé sur une pointe. Il peut être modélisé par un oscillateur harmonique à deux degrés de liberté avec une masse effective $m_{eff} = m/4$ où m est la masse du nanofil (ceci est valable si l'on étudie l'amplitude de vibration au bout du nanofil)[9], et d'amortissement Γ_0 . L'équation qui régit cet oscillateur est alors l'équation de Langevin [10] :

$$m_{eff}\ddot{x} + m_{eff}\Gamma_0\dot{x} + kx = f(t) \quad (3.3)$$

Avec k la constante de raideur liée à la pulsation de résonance ω_0 du fil par $k = m_{eff}\omega_0^2$. $f(t)$ est la force de Langevin qui modélise l'interaction entre le nanofil et le bain thermique, *i.e* les chocs entre les particules du bain thermique et le nanofil. Comme nous sommes sous UHV il serait même plus juste de parler d'échange d'énergie au sens large (notamment avec le support du nanofil). Ce type de force sert typiquement à modéliser le mouvement Brownien[11, 12]. Cette force a deux propriétés [13, 14] :

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= 0 \\ \langle f(t)f(t') \rangle &= 2m_{eff}\Gamma_0k_B T\delta(t-t') \end{aligned} \quad (3.4)$$

La première égalité indique qu'en moyenne la force est nulle, si on moyenne suffisamment longtemps on a des chocs dans toutes les directions et la résultante de toutes ces forces s'annule. La deuxième équation stipule que cette force n'a pas de corrélation temporelle, ce qui se passe à t et t' n'est pas lié. Si $t = t'$ alors on trouve le moment d'ordre 2 qui diverge à cause de la distribution de Dirac. Le coefficient multiplicateur découle du théorème de fluctuation dissipation (en utilisant la transformée de Fourier). L'idée de la thermodynamique stochastique est d'introduire les notions de travail, de chaleur et d'énergie interne à partir de l'équation du mouvement (3.3). Pour cela on commence par

définir l'énergie interne du système qui est constitué d'un terme d'énergie potentielle et d'un terme d'énergie cinétique qu'on ne peut négliger car le système est sous amorti (nous sommes sous UHV et $\Gamma_0 \ll \omega$). A partir de ce point nous noterons la masse effective m par simplicité.

$$U = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.5)$$

Le terme de gauche est l'énergie potentielle et celui de droite l'énergie cinétique. Cette énergie est une fonction d'état de x , v et k (position, vitesse, raideur)(nous ne prenons pas en compte de variation de masse mais cela serait possible, voir la fin de la section 3.10.2.3). L'amplitude de vibration $x(t)$ sera mesurée dans le référentiel tournant avec un détecteur synchrone. On définit donc :

$$x(t) = X(t)\cos(\omega t) - Y(t)\sin(\omega t) \quad (3.6)$$

avec $X(t)$ et $Y(t)$ deux fonctions dont la variation temporelle est lente par rapport au cosinus et au sinus (on négligera leur dérivée première)[15]. Le choix du signe apparaîtra en section 3.6. On peut dès lors écrire :

$$\begin{aligned} x^2(t) &= X^2(t)\cos^2(\omega t) + Y^2(t)\sin^2(\omega t) - 2X(t)Y(t)\cos(\omega t)\sin(\omega t) \\ v^2(t) &= \omega^2 X^2(t)\sin^2(\omega t) + \omega^2 Y^2(t)\cos^2(\omega t) + 2\omega^2 X(t)Y(t)\cos(\omega t)\sin(\omega t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Si l'on moyenne les équations (3.7) on obtient :

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle X^2 \rangle + \frac{1}{2} \langle Y^2 \rangle \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{\omega^2}{2} \langle X^2 \rangle + \frac{\omega^2}{2} \langle Y^2 \rangle \\ &= \omega^2 \langle x^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Avec (3.5) on peut réécrire l'équation (3.3) :

$$m\ddot{x} + m\Gamma_0\dot{x} + \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{(v,k)} = f(t) \quad (3.9)$$

On va maintenant définir la chaleur dans un premier temps. Pour bien visualiser les échanges énergétiques on a besoin de définir trois ensembles.

- Le système : c'est notre nanofil vibrant. Son état est défini par un point $(x, p = mv)$ dans l'espace des phases.
- L'environnement thermique : c'est le bain auquel notre système est connecté. L'énergie échangée avec ce bain est par définition de la chaleur. Ce sous ensemble n'est caractérisé que par sa température T et il est immuable. Toute interaction avec le système est suivie d'un retour instantané à l'équilibre thermodynamique. Le coefficient de friction Γ_0 ainsi que la température T caractérisent son interaction avec le système et donc l'importance de la force de Langevin $f(t)$
- Le système externe : il s'agit d'un agent extérieur capable de contrôler l'énergie potentielle du système via un paramètre, ici k la constante de raideur du système. On spécifie externe car l'évolution du paramètre k n'est pas régie par l'équation (3.3).

3.3. THÉORIE DE LA THERMODYNAMIQUE STOCHASTIQUE

Soit un déplacement dx de notre oscillateur sur une durée dt . La variation infinitésimale d'énergie du système causée par son interaction avec l'environnement thermique est alors le produit entre la force appliquée par l'environnement thermique sur le système et le déplacement :

$$\delta Q = (-m\Gamma_0\dot{x} + f(t)) \circ dx \quad (3.10)$$

Le symbole \circ dénote un produit de Stratonovich qui permet de conserver les règles du calcul différentiel pour des grandeurs fluctuantes (voir annexe C)[16]. Si cette énergie est positive alors elle est fournie au système par l'environnement thermique, ce qui est une chaleur par définition (un transfert désordonné d'énergie cinétique par chocs aléatoires). Grâce à l'équation (3.3) en utilisant $p = mv$ alors on peut remplacer (3.10) par :

$$\delta Q = \left(\frac{dp}{dt} + \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{(p,k)} \right) \circ dx \quad (3.11)$$

Pour définir le travail nous remodelons cette équation. D'une part :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} \circ dx &= \frac{dp}{dx} \frac{dx}{dt} \circ dx \\ &= \frac{p}{m} \circ dp \end{aligned} \quad (3.12)$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{(p,k)} \circ dx &= dU(x, p, k) - \frac{\partial U}{\partial p} \Big|_{(x,k)} \circ dp - \frac{\partial U}{\partial k} \Big|_{(x,p)} \circ dk \\ &= dU(x, p, k) - \frac{p}{m} \circ dp - \frac{\partial U}{\partial k} \Big|_{(x,p)} \circ dk \end{aligned} \quad (3.13)$$

En injectant (3.12) et (3.13) dans (3.11) alors on trouve :

$$dU = \delta Q + \frac{\partial U}{\partial k} \Big|_{(x,p)} \circ dk \quad (3.14)$$

Cette équation n'est autre que le premier principe de la thermodynamique. Par identification le terme de droite dans le second membre est donc le travail.

$$\delta W = \frac{\partial U}{\partial k} \Big|_{(x,p)} \circ dk \quad (3.15)$$

En remplaçant les dérivées par leurs valeurs et en moyennant les équations (3.11) et (3.15) afin de pouvoir utiliser l'équation (3.8) on trouve :

$$\begin{aligned} \langle \delta W \rangle &= \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle \circ dk \\ \langle \delta Q \rangle &= \frac{1}{2} m \circ d[\omega^2 \langle x^2 \rangle] + \frac{1}{2} k \circ d \langle x^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.3.2 Transformations thermodynamiques

Comme nous l'avons vu dans la section 3.2 pour construire une machine thermique de Carnot nous avons besoin de transformations isothermes et adiabatiques. Nous nous intéressons dans la suite au calcul du travail et de la chaleur pour de telles transformations.

3.3.2.1 Transformation isotherme

Nous rappelons l'équipartition de l'énergie pour notre oscillateur $k_B T = k \langle x^2 \rangle = m\omega^2 \langle x^2 \rangle$ qui lie nos paramètres, avec ici une température constante sur l'ensemble de la transformation. En utilisant l'équipartition dans l'équation (3.16) on trouve en moyenne pour chaque variation infinitésimale de k une quantité de travail associée :

$$\langle \delta W \rangle = \frac{1}{2} \frac{k_B T}{k} \circ dk \quad (3.17)$$

Pour obtenir le travail total sur la branche on intègre sur toute la transformation :

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \frac{1}{2} \int \frac{k_B T}{k} \circ dk \\ &= k_B T \ln \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Avec ω_i la pulsation avant la transformation et ω_f la pulsation après. On fait de même pour la chaleur, cependant on peut remarquer que dans l'équation (3.16) le premier terme pour le travail en $d(\omega^2 \langle x^2 \rangle)$ est nul car cette grandeur est constante sur une branche isotherme. Il ne reste donc que le terme de droite à intégrer.

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \frac{1}{2} \int k \circ d \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{k_B T}{\langle x^2 \rangle} \circ d \langle x^2 \rangle \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Finalement on trouve $\langle Q \rangle = -\langle W \rangle$ ce qui est le résultat attendu pour une branche isotherme.

3.3.2.2 Transformation adiabatique

Pour ce type de transformation on doit garder le volume de l'espace des phases exploré par le système constant [17, 18]. Pour un gaz parfait la condition adiabatique est donnée par la loi de Laplace $PV^\gamma = cst$ ou encore $P^{\gamma-1}/T^\gamma = cst$ avec $\gamma = C_p/C_v$. C_p et C_v sont respectivement les capacités thermiques isobares et isochores. Pour un gaz parfait monoatomique on a $C_v = nR/2$ et $C_p = C_v + R$ avec n le nombre de degrés de liberté et R la constante des gaz parfaits.

Mécaniquement nous avons vu que nous traitons notre nanofil comme un oscillateur harmonique amorti du second ordre soumis à une force stochastique. Notre système a donc deux degrés de liberté ce qui nous donne $C_v = R$, $C_p = 2R$ et $\gamma = 2$. La transformation adiabatique doit donc vérifier $P/T^2 = cst \leftrightarrow k/T^2 = cst$. Nous avons raisonné par analogie il est évidemment possible de faire une démonstration rigoureuse [19]. Il convient de noter qu'à

cause de la nature de notre système une transformation ne peut être adiabatique à cause des transferts thermiques inévitables entre un système microscopique et son environnement. Une trajectoire unique ne sera donc jamais adiabatique. En revanche la condition que nous avons décrite permet de satisfaire à la condition de microadiabaticité : en moyennant sur un grand nombre de trajectoires l'échange thermique entre le système et l'environnement sera nul.

Pour une transformation on a donc à tout instant pour la raideur et la température :

$$T = \sqrt{\frac{k}{k_i}} T_i \quad (3.20)$$

Ou on a déduit la constante à partir de l'état initial i de la transformation. En reprenant l'équation (3.16), en passant à l'intégrale, en utilisant l'équipartition de l'énergie et en injectant l'équation précédente on a :

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \frac{1}{2} \int d(k_B T) + \frac{1}{2} \int k \circ d\left(\frac{k_B T}{k}\right) \\ &= \frac{k_B T_0}{2\sqrt{k_i}} \int d\sqrt{k} + \frac{k_B T_0}{2\sqrt{k_i}} \int k \circ d\left(\frac{\sqrt{k}}{k}\right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

On retrouve bien que la chaleur échangée est nulle pour une transformation adiabatique. On fait de même pour le travail :

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \frac{1}{2} \int \left(\frac{k_B T}{k}\right) \circ dk \\ &= \frac{k_B T_i}{2\sqrt{k_i}} \int \left(\frac{\sqrt{k}}{k}\right) \circ dk \\ &= k_B T_i \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} - 1\right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.4 Fabrication des échantillons

Avant toute chose nous avons besoin d'un échantillon adapté à nos besoins. Nous choisissons d'utiliser des nanofils en carbure de silicium (SiC) pour leurs propriétés mécaniques [20, 21, 22] et leur facilité d'accès [23]. Cependant nous avons deux problèmes potentiels avec ce matériau. Premièrement il s'agit d'un matériau résistif, donc en appliquant une tension pour modifier la fréquence de résonance nous risquons d'introduire une dissipation électrostatique qui va parasiter notre signal. Ensuite, nous souhaitons mesurer une seule des deux polarisations mécaniques² car nous avons besoin de mesurer des évolutions de signal de résonance en fonction de tensions AC ou DC appliquées qui vont modifier la température effective et/ou la fréquence de résonance (en pratique nous mesurons la variance d'un signal dont la fréquence évolue). Or ces effets dépendent de la capacité que l'échantillon forme avec son environnement ainsi que de ses dérivées spatiales. Ces valeurs

2. La vibration d'un cylindre encastré-libre peut se décomposer dans une base avec deux directions privilégiées orthogonales. Si la symétrie est parfaite la fréquence associée à ces deux directions est la même. Une asymétrie de l'objet induit un écart de fréquence. Ces deux directions privilégiées associées chacune à une fréquence différente sont ce qu'on appelle les polarisations mécaniques [24].

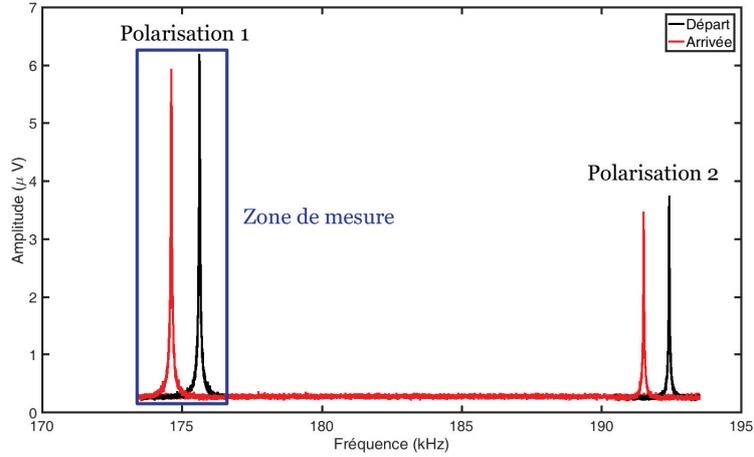


Figure 3.2 – Mesure des deux polarisations mécaniques entre le point de départ et le point d’arrivée de la mesure. La fréquence de résonance et le signal de chacun des pics a évolué à cause de l’application de tensions sur l’échantillon. L’effet des tensions n’étant pas le même pour chacune des polarisations on ne souhaite en mesurer qu’une. On définit une zone de mesure fixe de $3kHz$ qui contient une des deux polarisations et ses variations de fréquence pendant la mesure. On a intérêt à écarter les deux polarisations afin que la polarisation non mesurée n’empiète pas sur notre zone de mesure quand sa fréquence change.

sont à priori différentes pour les deux polarisations car l’environnement électrostatique est complexe. Nous avons une électrode, une contre électrode mais également des lentilles qui perturbent le champ électrique à proximité. Il est donc dans notre intérêt de séparer les polarisations au maximum en fréquence (donc d’accentuer la dissymétrie du nanofil) pour être capable au maximum de distinguer les signaux issus des deux polarisations. La figure 3.2 illustre le déplacement en fréquence de notre signal et la nécessité de bien séparer les polarisations. Pour réaliser cela nous effectuons un dépôt GIS (Gas Injection System) sous MEB (Microscope Electronique à Balayage) de platine sur le nanofil en SiC.

3.4.1 Perturbation de la fréquence de résonance

Nous étudions l’effet d’un ajout de matière sur la fréquence de résonance d’un oscillateur pour essayer d’optimiser l’effet de notre dépôt [25]. Pour cela nous revenons à des notions de mécanique continue évoquées dans la section 2.4.1. Nous rappelons l’équation du mouvement :

$$\rho S \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} \quad (3.23)$$

En normalisant les temps par $\sqrt{EI/(\mu L^4)}$ et les distances par L (longueur du nanofil) et en cherchant des solutions sous la forme $y(x, t) = Y(x) \exp(j\omega t)$ on a :

$$Y'''' - \kappa^2 Y'' = \omega^2 Y \quad (3.24)$$

Avec $\kappa = \sqrt{TL^2/(EI)}$. Nous avons vu que pour cette équation on peut calculer les ω_n du système et les déformées $Y_n(x)$ associées pour les différents modes. Pour voir ce qu’une

perturbation va changer dans ces solutions nous appliquons un équivalent de la théorie des perturbations en physique quantique [26]. On définit alors un produit scalaire :

$$\langle Y_n | Y_m \rangle = \int_0^1 Y_n Y_m dx \quad (3.25)$$

Nous définissons un opérateur $H = \frac{\partial^4}{\partial x^4} - \kappa^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ainsi que son action sur les fonctions de l'espace :

$$\langle Y_n | H | Y_m \rangle = \int_0^1 Y_n \left[\frac{\partial^4 Y_m}{\partial x^4} - \kappa^2 \frac{\partial^2 Y_m}{\partial x^2} \right] dx \quad (3.26)$$

Dans l'espace des fonctions qui respectent les conditions de bord d'un oscillateur encasté libre que nous avons décrit dans le chapitre 2 cet opérateur est hermitien (ou auto-adjoint) ce qui implique que $\langle Y_n | H | Y_m \rangle = \langle Y_m | H | Y_n \rangle$ et $\langle Y_n | Y_m \rangle = \delta_{n,m}$. Supposons une perturbation de notre opérateur λ qui va impliquer un changement de pulsation $\omega_n^2 + \delta(\omega_n^2)$ et de déformée $|Y_n\rangle + |\delta Y_n\rangle$.

$$(H + \lambda)(|Y_n\rangle + |\delta Y_n\rangle) = (\omega_n^2 + \delta(\omega_n^2))(|Y_n\rangle + |\delta Y_n\rangle) \quad (3.27)$$

Au premier ordre en perturbation cela nous donne :

$$\begin{aligned} H |\delta Y_n\rangle + \lambda |Y_n\rangle &= \omega_n^2 |\delta Y_n\rangle + \delta(\omega_n^2) |Y_n\rangle \\ (H - \omega_n^2) |\delta Y_n\rangle + \lambda |Y_n\rangle &= \delta(\omega_n^2) |Y_n\rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

On suppose que la perturbation ne fait pas sortir la nouvelle déformée de l'espace initial des solutions, soit :

$$\begin{aligned} \langle Y_n + \delta Y_n | Y_n + \delta Y_n \rangle &= 1 \\ \langle Y_n | Y_n \rangle + \langle Y_n | \delta Y_n \rangle + \langle \delta Y_n | Y_n \rangle + \langle \delta Y_n | \delta Y_n \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dans le membre de gauche le premier terme est unitaire par définition du produit scalaire et le dernier terme est négligeable car d'ordre 2. On a alors :

$$\langle Y_n | \delta Y_n \rangle = -\langle \delta Y_n | Y_n \rangle = 0 \quad (3.30)$$

Car le produit scalaire est symétrique. En multipliant l'équation (3.28) par $\langle Y_n |$ et en utilisant le résultat de (3.30) on obtient :

$$\langle Y_n | \lambda | Y_n \rangle = \delta(\omega_n^2) \quad (3.31)$$

Considérons maintenant un nanofil parfaitement circulaire de rayon r . On réalise ensuite un dépôt quasi demi elliptique avec un demi petit axe r et un demi grand axe R . Le dépôt est fait sur une longueur h de la longueur totale L du fil (voir figure 3.3). Le dépôt ne va pas perturber le terme de traction en T , on ne considère donc qu'une variation du premier terme de l'hamiltonien (issu du terme $EI\partial^4/\partial x^4$). Soit λ_a la perturbation de l'hamiltonien pour la vibration selon l'axe rapide (selon le demi grand axe R)³.

3. Pour un cylindre de rayon D on a $I = \pi D^4/64$ donc $I/S = D^2/16$. La fréquence vaut $f = \beta^2/(2\pi L^2)\sqrt{EI/(\rho S)} = R\beta^2/(4\pi L^2)\sqrt{E/\rho}$. La fréquence dans l'axe avec le plus grand rayon est la plus élevée, on parle donc d'axe rapide

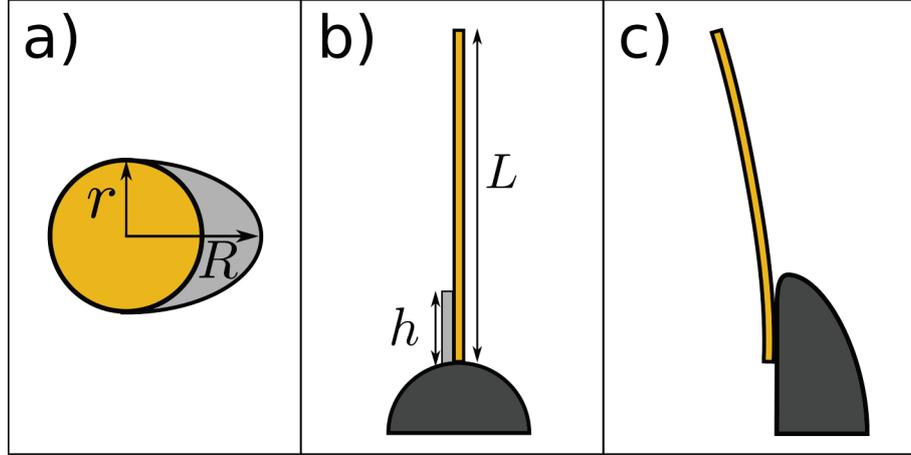


Figure 3.3 – Diverses représentations du nanofil. **a)** : Vue en coupe du nanofil (jaune) idéalement symétrique de rayon r et de son dépôt (gris). On considère en première approximation qu'après le dépôt on a une demi ellipse dans la direction du dépôt dont le demi grand axe est R , dans la direction normale à l'axe du dépôt l'épaisseur n'a pas changée et le demi petit axe est r . **b)** Vision idéalisée de l'ancrage du nanofil sur la pointe et du dépôt sur une hauteur h à partir de la base du nanofil. **c)** Vision plus réaliste de l'ancrage.

$$\lambda_a = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{E_a I_a}{EI} \theta(h-x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \quad (3.32)$$

Ou E et E_a sont les modules d'Young avant et après dépôt, I et I_a les moments d'inertie d'ordre 2 avant et après le dépôt, θ la fonction Heaviside. Nous avons pris le ratio des EI car l'opérateur H faisant intervenir le terme en $\partial^4/\partial x^4$ qui est perturbé a été obtenu par normalisation en divisant par EI . De façon équivalente selon l'axe lent (dans la direction de demi petit axe r) :

$$\lambda_b = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{E_b I_b}{EI} \theta(h-x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \quad (3.33)$$

La géométrie du problème nous donne :

$$\begin{aligned} \frac{I_a}{I} &= \frac{R}{r} \\ \frac{I_b}{I} &= \frac{R^3}{r^3} \end{aligned} \quad (3.34)$$

On va considérer que le dépôt change peu le module d'Young en première approximation, soit $E_1 \sim E_2 \sim E$. Dans la situation symétrique les deux polarisations ont la même fréquence de résonance fondamentale ω_1 . On peut écrire au premier ordre en $(\delta\omega_n)^2$: $\omega_n^2 + \delta(\omega_n^2) = (\omega_n + \delta\omega_n)^2 = \omega_n^2 + 2\omega_n\delta\omega_n$. On va considérer que la tension est nulle donc $\kappa = 0$ et dans ce cas la forme du fil est Y_1 et nous pouvons l'obtenir à partir de l'équation (2.79) en prenant $\alpha = 0$ et $k = q = \beta_1 = 1,8751$. On a donc :

$$\begin{aligned} \delta(\omega_{1,a}^2) &= \langle Y_1 | \lambda_a | Y_1 \rangle = 2\omega_1 \delta\omega_{1,a} \\ \delta(\omega_{1,b}^2) &= \langle Y_1 | \lambda_b | Y_1 \rangle = 2\omega_1 \delta\omega_{1,b} \end{aligned} \quad (3.35)$$

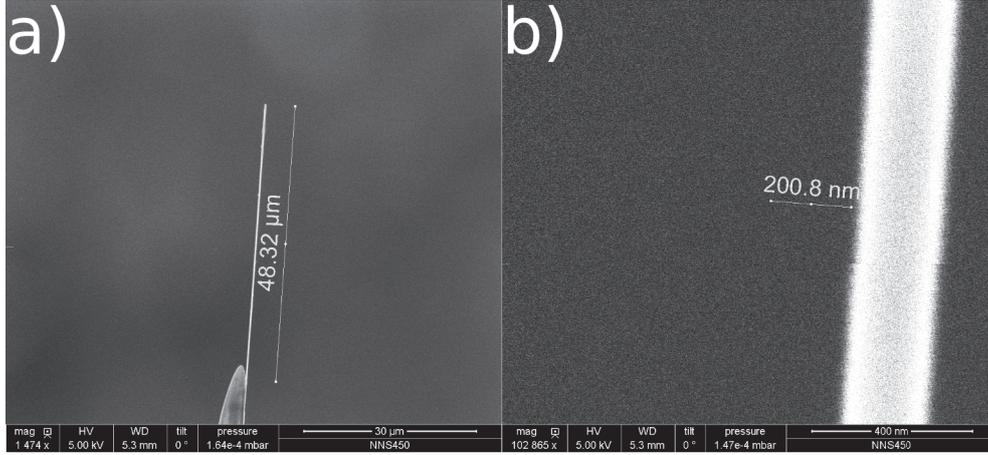


Figure 3.4 – Images MEB du nanofil de SiC collé sur une pointe de tungstène avant le dépôt. Le système utilisé pour l'imagerie est un MEB FEI Nova NanoSEM 450. **a)** : mesure de la longueur du nanofil $L = 48,32\mu m$. **b)** : mesure du diamètre du nanofil $D = 200,8nm$.

On souhaite exprimer l'écartement relatif en fréquence dû au dépôt. On calcule donc la quantité :

$$\frac{\delta\omega_{1,a} - \delta\omega_{1,b}}{\omega_1} = \frac{\langle Y_1 | \lambda_a | Y_1 \rangle - \langle Y_1 | \lambda_b | Y_1 \rangle}{2\omega_1^2} \quad (3.36)$$

$$\langle Y_1 | \lambda_a | Y_1 \rangle = \int_0^1 Y_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{I_a}{I} \theta(h-x) \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} \right] dx$$

Par intégration par parties en utilisant les conditions de bord on montre que :

$$\frac{\delta\omega_{1,a} - \delta\omega_{1,b}}{\omega_1} = \frac{1}{2\omega_1^2} \int_0^{h/L} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} \frac{R(R^2 - r^2)}{r^3} dx \quad (3.37)$$

3.4.2 Réalisation expérimentale

Nous pouvons à présent estimer le dépôt nécessaire à la modification de l'écartement en fréquence. Pour cela nous commençons par réaliser des mesures de dimension grâce à un passage de l'échantillon dans un MEB. Les images obtenues présentées en figure 3.4 permettent d'obtenir la longueur L et le diamètre D du nanofil. L'échantillon consiste en un nanofil de SiC collé sur une pointe en tungstène grâce à une colle à base de scotch carbone. Le collage des nanotubes est réalisé grâce à des micro-manipulateurs sous microscope optique. Le tungstène a été préalablement taillé en pointe avec une méthode similaire à celle décrite dans le chapitre 2.

A partir des dimensions du nanofil et de ses propriétés physiques nous souhaitons estimer quel dépôt il nous faut avoir pour écarter les polarisations d'au moins $10kHz$ sachant que typiquement pour les échantillons de SiC que nous avons l'écartement des polarisations va de $100Hz$ à quelques centaines de Hz . Nous prenons $E = 450GPa$, $\rho_{fil} = 3,21.10^3 kg/m^3$, $\rho_{dépôt} = 21,45.10^3 kg/m^3$ (ce qui correspond à du platine). Nous considérons un dépôt sur une hauteur de $5\mu m$ et un épaissement de $1/10$ ème du rayon initial. Nous avons donc



Figure 3.5 – Image MEB de l'échantillon après un dépôt de platine. La longueur mesurée du dépôt est de $5,122\mu m$.

$r = D/2$ et $R = D/2 + D/20$. Pour le premier mode on a $\beta_1 = 1,8751$ et $\omega_0 = \beta_1^2$. Pour le fil on considère un cylindre de diamètre D et donc la masse est :

$$m_{fil} = \rho_{fil} \frac{\pi D^2}{4} L \quad (3.38)$$

Pour le dépôt on considère la surface de la demi ellipse moins la surface du demi-cercle correspondant au fil. La masse est donc :

$$m_{dépôt} = \frac{1}{2} \rho_{dépôt} \pi \left[\frac{D}{2} \left(\frac{D}{2} + \frac{D}{20} \right) - \frac{D^2}{4} \right] h \quad (3.39)$$

On évalue alors pour la fréquence de résonance avant le dépôt :

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{\beta_1^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho_{fil} S}} \\ &= 142,453 kHz \end{aligned} \quad (3.40)$$

Nous évaluons un écartement en fréquence de $20,697 kHz$ suite au dépôt de $0,17 fg$ de platine sur un nanofil pesant $4,91 fg$. Cette estimation est loin d'être parfaite car la géométrie a été grandement simplifiée. En comparant les images b) et c) de la figure 3.3 nous pouvons voir les différences entre la géométrie à l'ancrage que nous avons considéré et une représentation un peu plus fidèle de la façon dont le fil est collé sur la pointe. Cependant elle nous donne une bonne idée des ordres de grandeur et laisse supposer que la réalisation est possible : la masse à déposer sur 10% de la longueur du fil est un ordre de grandeur en dessous de la masse propre du fil.

Le dépôt est réalisé dans le MEB qui a servi à l'imagerie sur la figure 3.4. L'échantillon que nous avons inséré n'est pas symétrique et les polarisations sont déjà séparées en fréquence. L'idée est d'élargir l'échantillon dans son axe le plus épais pour aller dans le même sens que notre cas théorique. Nous disposons d'un moteur piezo-électriques monté sur le

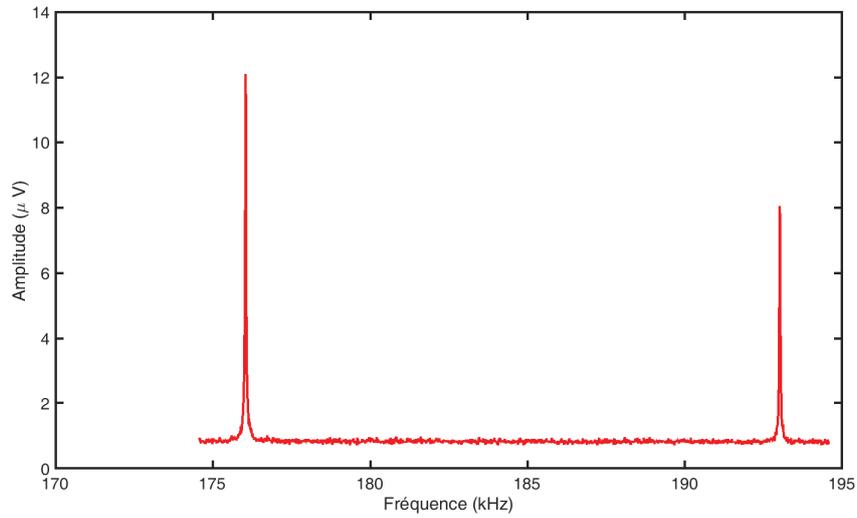


Figure 3.6 – Mesure simultanée des deux polarisations de l'échantillon. Après deux ans et plusieurs recuits, sous une tension de $450V$, la séparation des fréquences est alors de $16,977kHz$.

porte échantillon pour exciter les résonances du nanofil et nous les observons donc en temps réel grâce au faisceau d'électrons secondaires collectés sur le SED (Secondary Electron Detector). Afin d'orienter le dépôt nous utilisons l'inclinaison de la platine du MEB. Si une direction de vibration est orientée dans le même axe que le faisceau d'électrons arrivant sur le SED alors on ne voit plus cette vibration. Nous inclinons donc la platine jusqu'à ce que la polarisation haute fréquence (associée à la direction la plus épaisse) disparaisse. L'injecteur de GIS est orienté dans le même axe que le faisceau électronique et notre zone de dépôt est alors la bonne.

Le dépôt se fait en deux temps. Nous faisons d'abord un dépôt de 5 minutes sur toute la longueur du fil pour le métalliser et diminuer sa résistance afin de réduire les effets d'amortissement électrostatique. Les paramètres utilisés pour le MEB sont une taille de faisceau de 5 (soit un courant de faisceau d'environ $1nA$ pour une ouverture de $30\mu m$), une tension d'accélération de $20kV$ et une vitesse de balayage de $60\mu s$. Le deuxième dépôt se fait seulement vers la base du fil sur une zone d'environ $5\mu m$ avec les mêmes paramètres pendant 5 minutes. Le résultat obtenu est montré en figure 3.5.

Suite à ce dépôt et un recuit de l'échantillon nous mesurons les deux polarisations à $134,214kHz$ et $155,858kHz$ soit un écartement de $21,644kHz$, ce qui correspond aux attentes. La figure 3.6 présente une mesure des deux polarisations de l'échantillon deux ans après sa confection, il a alors été recuit plusieurs fois. De plus lors de cette mesure il est soumis à une tension de $450V$, ce qui nous permet d'être dans un régime de tuning linéaire (voir section 2.4.1.3).

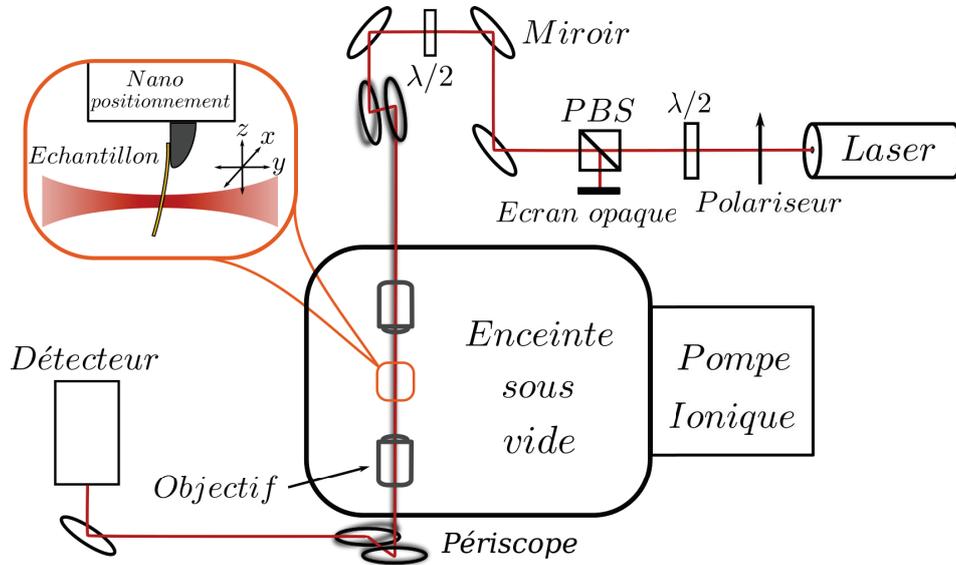


Figure 3.7 – Représentation schématique des divers éléments composant notre ligne optique.

3.5 Dispositif expérimental

3.5.1 Détection optique

La figure 3.7 présente le système expérimental que nous utilisons. Notre échantillon est placé dans une enceinte sous vide dynamique (typiquement 10^{-9} Torr) entretenu par une pompe ionique. Les vibrations sont mesurées grâce à un système de détection optique. La source est un laser stabilisé Hélium-Néon (Thorlabs HRS015, $633nm$). Nous plaçons ensuite un polariseur pour assurer une polarisation rectiligne de la lumière. Une lame $\lambda/2$ nous permet de faire tourner la polarisation par rapport à l'orientation fixée par le polariseur. Elle est située devant un cube séparateur polarisant (CM1 PBS251, PBS sur la figure) qui va séparer notre faisceau en deux rayons avec des polarisations rectilignes perpendiculaires. La lame $\lambda/2$ nous permet en fait de régler l'intensité laser injectée dans l'enceinte sous vide en changeant l'orientation de la polarisation par rapport aux directions privilégiées du PBS (on récupère la projection de la polarisation en entrée du cube sur une des deux directions). Une seconde lame $\lambda/2$ nous permet éventuellement de changer l'orientation de la polarisation avant l'interaction avec l'échantillon. Le laser est focalisé dans l'enceinte sous vide grâce à une lentille convergente. L'échantillon sera placé dans le waist du laser pour réaliser les mesures. Le nano-positionnement se fait avec des moteurs Attocube reliés à un contrôleur ECC100. Ensuite le faisceau est collecté par une seconde lentille et dirigé dans un détecteur dont nous allons détailler l'utilité. Le détecteur est composé d'une photodiode 4 cadrans regroupés pour former deux cadrans séparés verticalement. Lorsque le laser est focalisé sur l'échantillon et que celui-ci vibre, les variations d'intensité lumineuse sur les deux cadrans sont transformées en tension par le boîtier de détection et utilisées pour les mesures. Le filtrage des tensions permet de récupérer à la fois les signaux haute fréquence (HF) et basse fréquence (BF) sur les cadrans.

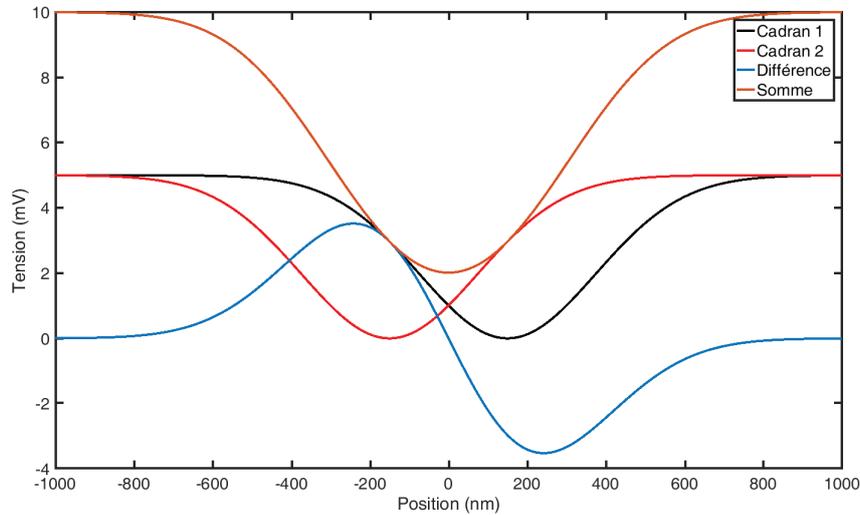


Figure 3.8 – Tracé des variations typiques de signal BF en sortie du boîtier de mesure en fonction de la position de l'échantillon dans le laser.

3.5.2 Mesures basse fréquence

Pour placer l'échantillon dans le faisceau laser on utilise les signaux basse fréquence à savoir la somme et la différence des signaux sur les deux cadrans. Les variations typiques de signal lorsque le laser est centré sur la photodiode et que l'échantillon traverse le waist sont présentées en figure 3.8. On peut y voir que le passage devant chacun des cadrans entraîne une diminution de signal car l'échantillon obstrue le faisceau. Si l'on regarde la somme des signaux on peut voir qu'il existe un minimum de transmission associé à une zone de variation linéaire du signal de différence. Ce point est celui où l'échantillon est bien centré dans le waist. Il s'agit d'un point de fonctionnement assez facile à trouver. Il est possible de choisir une autre position mais il faut toujours être sûr d'avoir une transduction constante entre la position et la tension sur le signal de différence (car on utilise la différence pour le signal HF). On a ainsi une relation linéaire entre la tension et l'amplitude de vibration avec le point de fonctionnement choisi.

Typiquement nous utilisons une puissance laser de $1\mu W$ en injection (mesuré après la dernière lame $\lambda/2$). Le réglage de l'alignement des miroirs permet de récupérer 70% de ce signal sur le boîtier de détection après passage par les lentilles (qui génèrent le plus de pertes), générant ainsi des tensions de l'ordre de $10mV$ sur les voies basse fréquence. Le détail du circuit du boîtier est disponible dans la source [27]. Nous choisissons une puissance laser faible pour éviter au maximum que la mesure ne soit perturbative. En effet en absorbant la puissance laser l'échantillon s'échauffe et sa fréquence de résonance change. L'interaction avec le laser crée une force d'origine électromagnétique appelée pression de radiation [28] qui peut également modifier la fréquence de résonance. Plus la puissance est élevée et plus ces effets perturbatifs sont importants, nous cherchons donc à travailler à faible puissance pour être stable en fréquence sans trop sacrifier notre rapport signal sur bruit.

Finalement il nous faut choisir la position à laquelle nous allons focaliser le laser sur la nanofil : proche de l'extrémité ou proche de la base? L'extrémité présente l'avantage d'avoir les plus grandes amplitudes de vibration donc plus de signal. En revanche les effets

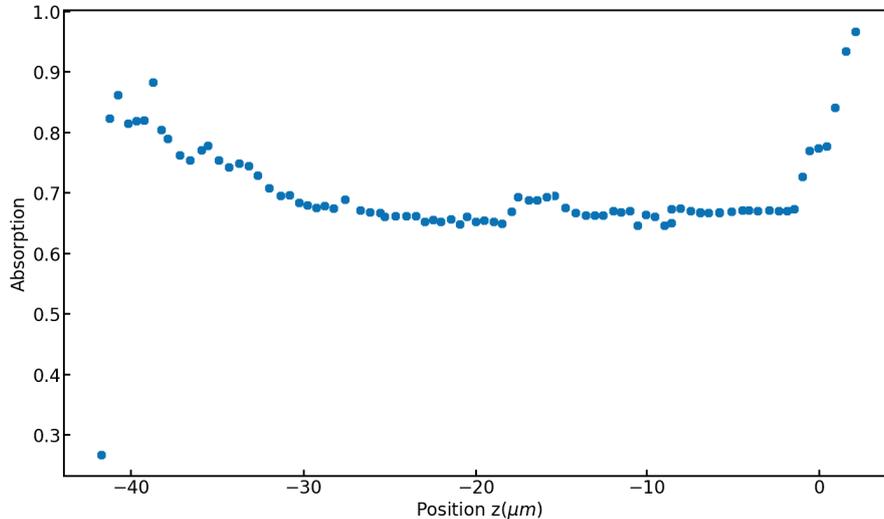


Figure 3.9 – Profil d’absorption du fil. On mesure le signal de somme A_{0max} maximal sans le fil dans le laser puis le signal A_0 avec le fil centré dans le waist et l’absorption est obtenue par $(A_{0max} - A_0)/A_{0max}$. La pointe est située vers $z = 0$.

de déflexion y seront d’autant plus visibles⁴ et le chauffage par le laser y est aussi plus important. En effet nous sommes sous UHV donc les effets de convection sont négligeables. Il reste donc la radiation qui ne dépend pas de la position et la conduction qui elle en dépend. Quand le fil absorbe de la puissance laser il a tendance à s’échauffer. Une partie de cette chaleur va être évacuée par conduction dans la pointe. Plus le laser est focalisé proche de la base du fil et plus il sera facile d’évacuer cette chaleur dans la pointe (en étant tout de même limité par la résistance thermique de contact à l’ancrage) et donc moins la mesure sera perturbative. Pour améliorer la stabilité et ne pas être gênés par la déflexion nous choisissons donc de nous placer assez proches de la pointe. Pour conserver suffisamment de signal sans trop augmenter la puissance laser nous serons forcés de compenser en injectant plus de bruit électronique dans le fil. Pour choisir notre position le long du fil nous mesurons son profil d’absorption, de l’extrémité jusqu’à la pointe (la variable de position dans cette direction est nommée z). Le résultat est présenté sur la figure 3.9.

On peut voir sur la gauche de la courbe le point où le fil commence à rentrer dans le faisceau mais n’est pas encore totalement dedans. L’absorption commence à augmenter mais reste bien plus faible que sur le reste du profil. À droite de la courbe l’absorption augmente rapidement et se rapproche de 1. Nous arrivons vers l’ancrage et la pointe qui est assez grosse pour obstruer totalement le faisceau. Sur la portion $[-10\mu\text{m}, 0\mu\text{m}]$ on a une zone relativement plate. On va donc se placer vers $-9\mu\text{m}$, nous sommes suffisamment proches de l’ancrage pour que la déflexion ne soit plus gênante mais nous restons sur la partie la plus éloignée pour avoir le maximum de signal. Comme la transmission est stable sur au moins $1\mu\text{m}$ de part et d’autre une dérive dans l’axe z devrait peu changer le signal.

4. En appliquant des tensions DC pour changer la fréquence de résonance on tire sur le fil selon un axe qu’on ne contrôle pas totalement à cause de l’environnement électrostatique complexe. On risque donc de changer la position d’équilibre du fil, donc de le défléchir.

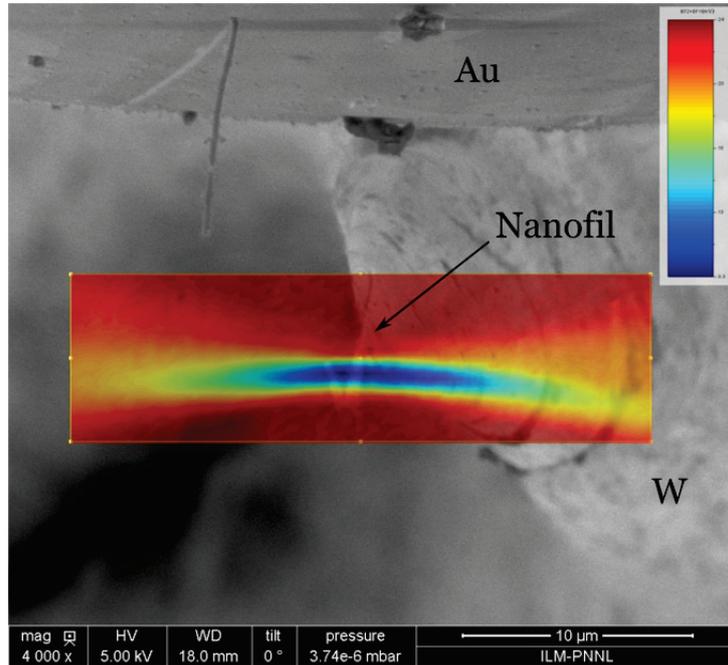


Figure 3.10 – Cartographie du profil spatial du laser basée sur l'absorption du fil. Réalisé grâce aux mesures BF du système de détection optique adapté pour un MEB. Au centre du waïst on distingue le nanofil et en dessous la pointe sur laquelle il est collé (vu par le haut). Sur le haut de l'image on voit une contre électrode qui est une boule d'or. On peut distinguer un fil qui date d'une expérience antérieure collé sur cette boule d'or en haut à gauche de l'image.

Pour finir avec ces mesures d'absorption on peut reconstituer le profil spatial du faisceau laser par cartographie. La figure 3.10 présente ce genre de mesure. Dans ce cas un boîtier similaire et un système optique compact (lentille+miroirs+moteurs) ont été placés dans un MEB avec le laser injecté par fibre optique. Le déplacement de l'échantillon dans un plan avec une mesure simultanée permet de reconstituer le profil du laser et de le superposer à une image MEB de l'échantillon (ici la géométrie est un peu différente, le fil est orienté apex vers le haut et non vers le bas comme jusqu'à présent). On arrive à observer directement le waïst du laser via la mesure de l'intensité lumineuse transmise par le fil.

3.5.3 Mesures haute fréquence

Pour effectuer nos mesures haute fréquence nous pouvons utiliser deux appareils en sortie du boîtier de détection : un analyseur de spectre Agilent MXA Signal Analyzer N9020A ou un détecteur synchrone Zurich Instruments HF2LI. La détection synchrone fera l'objet d'une section et nous détaillerons ici les mesures effectuées à l'analyseur de spectre et le détail des divers appareils servant à appliquer des tensions.

3.5.3.1 Circuit électrique

Les divers éléments présents dans le circuit électrique ont été présentés sur la figure 3.11. On peut y voir d'abord l'échantillon sur lequel est branché un Keithley 6517B qui va nous servir de source de tension. L'échantillon est en permanence soumis à une tension $V_K = 450V$. Cela permet deux choses : la première est d'être dans un régime de tuning linéaire, ce qui va nous arranger pour nos transformations thermodynamiques. La seconde

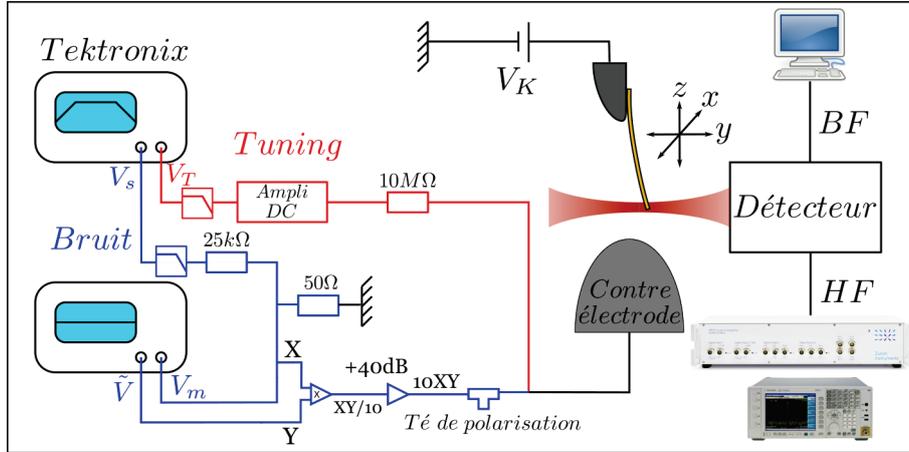


Figure 3.11 – Schématisation des divers éléments composant le circuit électrique utilisé pour les mesures. La partie en noir est la haute tension constante appliquée par le Keithley pour s’assurer un tuning linéaire sur la plage que nous explorons et pour saturer les phénomènes de déflexion et de rotation des polarisations. La partie en rouge gère les rampes de tension V_T pour la modification de la fréquence de résonance (tuning). La partie en bleu sert pour l’injection d’un bruit d’intensité variable. Dans cette branche nous avons le bruit en lui même \tilde{V} qui est constant. Il est multiplié par une tension DC V_m qui peut être modulée finement par l’addition d’une faible tension V_s . La multiplication de $\tilde{V} \times (V_m + V_s)$ permet de créer une rampe de bruit analogique. Les branches bleue et rouge sont combinées dans un té BNC pour être appliquées sur la contre électrode en face de l’échantillon et appliquer capacitivement une force sur ceui-ci.

est que lorsqu’on applique des tensions, l’échantillon peut se défléchir à cause des forces électrostatiques. Le changement de position qui en découle induit un changement de signal qui perturbe les mesures. Également on peut voir apparaître des phénomènes de rotation des polarisations mécaniques (une torsion apparaît dans l’échantillon). Si les polarisations tournent l’interaction avec le faisceau laser change [29] et le signal est perturbé. Appliquer une forte tension en permanence permet de saturer la déflexion, en tendant à aligner le nanofil dans l’axe de la contre électrode, ainsi que la rotation des polarisations. Cet effet s’ajoute au fait que nous mesurons proche de la base du fil.

Le reste des signaux est appliqué directement sur la contre électrode située à $250\mu\text{m}$ du waist et va induire des forces capacitives sur l’échantillon. Pour générer ces signaux nous utilisons deux Tektronix AFG 3052C. Celui du bas sur la figure génère des signaux d’amplitude constante et l’autre génère des rampes qui vont servir à la réalisation du cycle de Carnot. V_T est une tension appliquée pour changer la fréquence de résonance de l’échantillon (partie tuning en rouge sur la figure). Elle passe dans un amplificateur DC (Thorlabs MDT694B) avec un gain de 15V/V . En pratique le Tektronix est prévu pour une impédance de 50Ω et l’impédance d’entrée de l’amplificateur DC est de $10\text{k}\Omega$ on a donc un rapport de 30 en théorie et de 29,44 en pratique entre l’affichage du Tektronix et la sortie de l’amplificateur. On met ensuite une résistance de $10\text{M}\Omega$ pour assurer que la charge sur l’amplificateur de tension DC soit suffisante. En effet il faut au moins $R = 2,5\text{k}\Omega$ sinon la protection de court circuit va limiter la tension de sortie.

Le reste du circuit est dédié à l’injection de bruit électronique pour modifier la température effective du fil (partie bruit en bleu sur la figure). La tension \tilde{V} est un bruit blanc gaussien électronique généré directement par le Tektronix. Ce bruit est multiplié par une

tension DC dont la valeur peut changer afin de créer des rampes de bruit analogiques. Cela permet d'avoir des rampes plus rapides et plus lisses qu'avec une méthode numérique. En effet on aurait pu réaliser une rampe en modifiant directement la fonction de bruit du Tektronix via des commandes Labview, mais dans ce cas l'envoi des ordres prend un certain temps et la rampe obtenue est très digitalisée. Pour obtenir cette tension on a une composante constante V_m additionnée à une composante variable V_s qui passe d'abord par un pont diviseur de tension (facteur 1/500) afin de pouvoir appliquer précisément de faibles corrections. L'étape de multiplication se fait en fait en deux temps : on a en premier un multiplicateur avec un gain 1/10 à base d'un amplificateur opérationnel AD633JN. La division par 10 est intégrée au multiplicateur donc on ajoute un amplificateur avec un gain 100 pour pouvoir avoir plus de signal. Nous avons fait le choix d'un multiplicateur actif et non d'un mixer passif car cela permet d'avoir plus de signal. Le mixer avec lequel nous avons réalisé le test sature à $50mW$ de puissance d'entrée ce qui nous donne environ $10mV_{RMS}$ de bruit en sortie. Avec notre combinaison multiplicateur/amplificateur nous atteignons $1,72V_{RMS}$ de bruit injecté (la limite étant maintenant fixée par la saturation de l'amplificateur). On intercale un té de polarisation avant la jonction avec la tension de tuning pour isoler la partie bruit du circuit des hautes tensions. Nous n'utilisons pas la connexion reliée à l'inductance car le té de polarisation ne supporte pas plus de $30V$ sur sa borne DC , or nos tensions appliquées peuvent être supérieures à cette valeur.

On a également ajouté un filtre passe bas ($DC-1,9MHz$) sur chacune des sorties du Tektronix qui gère les rampes car cela améliore la qualité du signal. Les deux voies de cet appareil sont synchronisées car cela est nécessaire pour réaliser une rampe adiabatique où la température varie en même temps que la pression (voir section 3.3.2.2). La sortie TTL est reliée au détecteur synchrone afin de pouvoir synchroniser l'acquisition de données avec le cycle thermodynamique et ainsi reconstituer chacune des quatre transformations. La liaison passe par un découpleur de masse car sinon on forme une boucle de masse qui perturbe la mesure, notamment en faisant apparaître du bruit $50Hz$ issu du secteur.

En sortie du boîtier de détection optique nous pouvons traiter les signaux HF avec un des deux appareils (analyseur de spectre ou détecteur synchrone) afin de mesurer les amplitudes de vibration.

3.5.3.2 Fréquence et largeur de la résonance

Le signal HF est envoyé dans l'analyseur de spectre et celui-ci nous renvoie la densité spectrale de puissance (PSD) grâce à une transformée de Fourier. Nous avons donc accès à la fonction de réponse fréquentielle de notre oscillateur qui n'est autre qu'une lorentzienne, comme pour les nanotubes de carbone dans le chapitre 2. Par une méthode d'ajustement similaire à celle de ce chapitre nous avons accès à diverses informations. Un spectre typique d'une des polarisations et son ajustement sont présentés en figure 3.12. Nous pouvons en déduire la fréquence de résonance et la largeur de la résonance (soit le facteur de qualité). Pour obtenir le signal de vibration on intègre la PSD mesurée en fonction de la fréquence en utilisant l'égalité de Parseval :

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (V^2(\omega) - V_b^2) d\omega} \quad (3.41)$$

On soustrait le bruit de fond V_b qui est le signal dans la partie plate du spectre. Les paramètres de spectre typiques sont une bande passante $BW = 3kHz$ avec 3001 points soit une résolution $RBW = 1Hz$ et un moyennage sur 100 spectres. Cela nous donne pour la

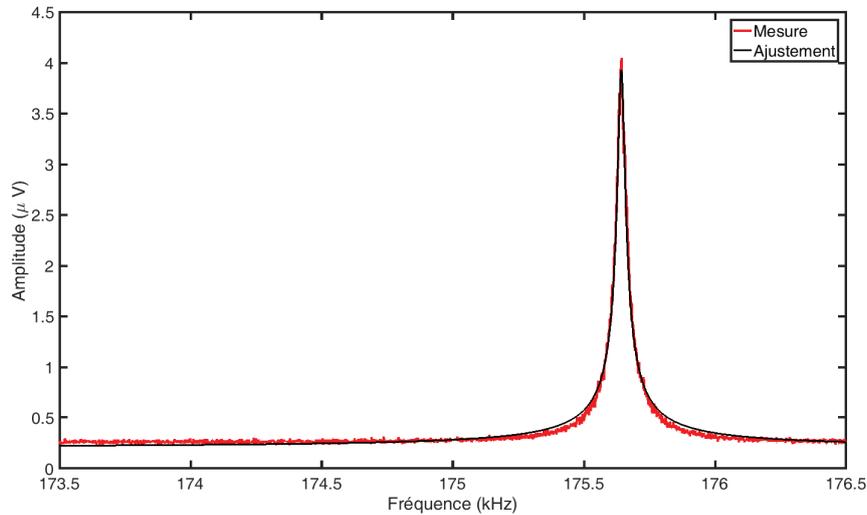


Figure 3.12 – Mesure à l’analyseur de spectre d’une résonance thermomécanique de nanofil.

figure 3.12 une fréquence $f_0 = 175,6436 \text{ kHz}$ ⁵, une largeur $\gamma = 28,91 \text{ Hz}$ et un signal de $28 \mu\text{V}$ pour un bruit de fond de $0,257 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$, soit un rapport signal sur bruit de 1,99, ce qui est représentatif de ce que nous avons en général. Cette mesure a été prise avec $1 \mu\text{W}$ de puissance laser, dans la zone de transmission plate présentée dans la section précédente, avec une tension $V_K = 450 \text{ V}$ et du bruit électronique injecté ($1,5 \tilde{V} \times (4,988 V_m + 0 V_s)$).

Avec ce moyen de mesurer la fréquence nous avons pu tracer la courbe de tuning de notre échantillon présentée en figure 3.13. Dans le cas de cette courbe la tension a été appliquée sur la contre électrode avec une tension nulle sur l’échantillon. Nous avons fait des spectres afin de mesurer la fréquence et la largeur de la résonance pour des tensions allant de 0 à 150V. Dans la suite nous avons changé de configuration pour appliquer la tension positive sur la pointe directement. L’effet sur la fréquence est à peu de choses près le même et nous ne risquons pas d’entrer en émission de champ. Le résultat en fréquence peut être ajusté avec un modèle à deux paramètres (f_0, V_c) comme dans le chapitre 2 ce qui nous donne $f_0 = 37890,9 \text{ Hz}$ et $V_c = 307,45 \text{ V}$. Nous ne sommes donc pas dans la région linéaire ou $V > 10 V_c$ [30]. Cependant nous sommes suffisamment loin sur la courbe pour que sur les gammes de variation de fréquence que nous envisageons ($\sim 1 \text{ kHz}$) la variation soit linéaire.

Pour chaque spectre on extrait également γ la largeur de la résonance afin de vérifier qu’elle ne change pas avec la tension, ce qui impliquerait une variation de dissipation appelée dissipation électrostatique [31]. Le résultat est présenté en figure 3.14. Nous pouvons voir que la largeur est constante sur toute la gamme de tension explorée, on peut donc considérer que la dissipation électrostatique a bien été supprimée par la métallisation de l’échantillon. Si ce n’était pas le cas on verrait une augmentation de la largeur avec la tension.

5. Pour rappel cette grandeur n’est pas la fréquence de résonance du mode fondamental mais un paramètre d’ajustement. Il s’agit de la fréquence du mode fondamental qui a été divisée par le β^2 de ce même mode.

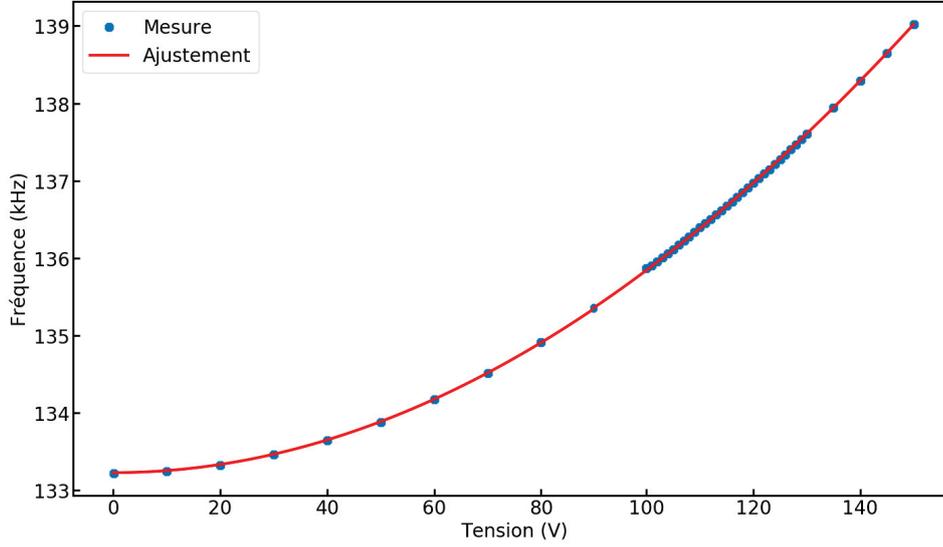


Figure 3.13 – Mesure de la fréquence de résonance en fonction de la tension DC appliquée sur la contre électrode face à l'échantillon. La courbe est ajustée avec deux paramètres f_0 la fréquence de résonance à tirage nul divisée par le β^2 du mode, et V_c la tension caractéristique introduite en 2.4.1.3.

3.5.3.3 Effet de chauffage

Nous revenons dans cette section sur l'injection de bruit électronique et son effet de modification de la température effective. Pour cela nous repartons de l'équation du mouvement de l'oscillateur soumis à une force électrostatique en plus de la force thermique.

$$m\ddot{x} + m\Gamma_0\dot{x} + m\omega^2x = f_T + \frac{C'}{2}V^2 \quad (3.42)$$

Nous pouvons décomposer V en un terme DC et un terme AC soit $V = V_{T,eff} + \tilde{V}_n$. $V_{T,eff}$ est la tension DC qui va gouverner le tuning. Ce potentiel est fonction de V_K et de V_T mais nous ne connaissons pas son expression car l'environnement électrostatique est complexe (pointe, contre électrode, lentilles...). \tilde{V}_n est le bruit blanc gaussien injecté dans l'échantillon. Il dépend de V_m , \tilde{V} et V_s . Dans cette force nous avons le terme en $V_{T,eff}^2$ qui est un terme constant qui va modifier la position d'équilibre de l'échantillon ; le terme \tilde{V}_n^2 comprend aussi un terme constant qui va avoir ce même effet et des termes dont la fréquence est éloignée de la résonance et qui n'ont donc pas d'effet. La portion de \tilde{V}_n^2 qui coïncide avec la résonance a une amplitude négligeable. Le terme dominant est $V_{T,eff}\tilde{V}_n$. Notre équation se résume donc à :

$$m\ddot{x} + m\Gamma_0\dot{x} + m\omega^2x = f_T + C'V_{T,eff}\tilde{V}_n \quad (3.43)$$

Le passage dans l'espace de Fourier (le symbole $F\{h\}(\omega)$ désigne la transformée de Fourier⁶ d'une fonction $h(t)$) avec des solutions $F\{x\}$ oscillant à la fréquence Ω donne :

6. Nous utilisons la convention suivante pour la transformée de Fourier : $F\{h\} = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) \exp(-i\omega t) dt$

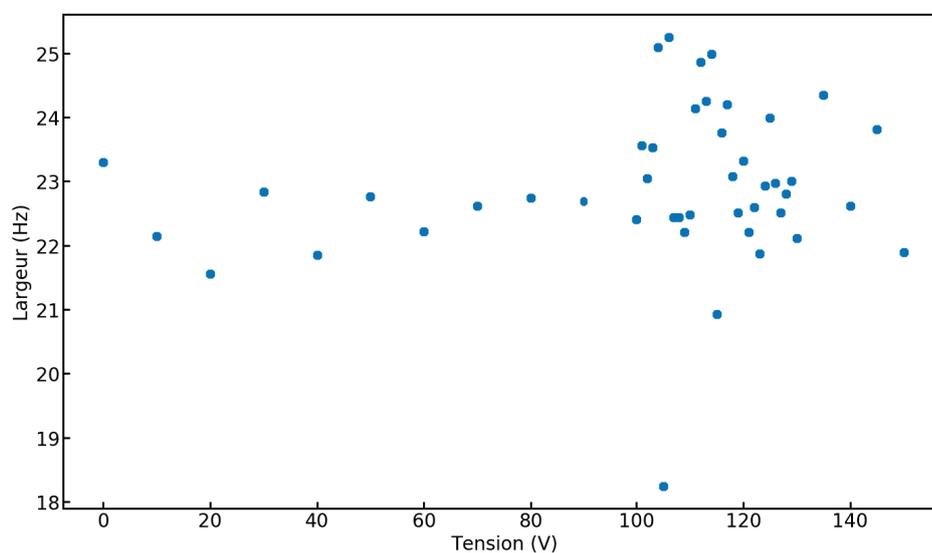


Figure 3.14 – Variation de la largeur de la résonance en fonction de la tension DC appliquée. Aucune variation sensible autre que l'imprécision de la mesure n'est visible. La métallisation de l'échantillon a donc bien réussi à supprimer la dissipation électrostatique. Dans la zone au delà de 100V nous avons plus d'incertitude sur la mesure sans que nous ne soyons en mesure de l'expliquer. Cependant en moyenne la largeur de la résonance reste constante.

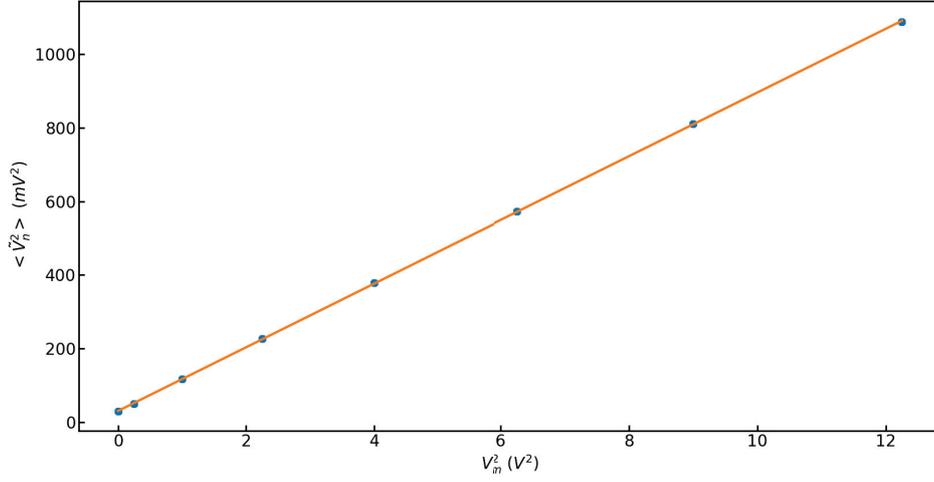


Figure 3.15 – Valeur RMS du bruit de tension injecté dans la contre électrode en fonction du carré de la tension V_m qui multiplie le bruit électronique. La relation est linéaire avec une pente de $86,56mV^2/V^2$ et une origine de $30,61mV^2$.

$$\begin{aligned} F\{x\}(\Omega) &= \frac{F_T + C'V_{T,eff}F\{\tilde{V}_n\}}{m(\omega^2 - \Omega^2 + i\Gamma_0\Omega)} \\ &= \chi(F_T + C'V_{T,eff}F\{\tilde{V}_n\}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

Avec $F_T = F\{f_T\}$ une constante et $F\{\tilde{V}_n\}$ est également une constante car \tilde{V}_n est un bruit blanc gaussien. Ce qui nous intéresse est $\langle V^2 \rangle$, c'est à dire la tension RMS (Root Mean Square) que l'on mesure sur la voie HF en sortie de détecteur. On calcule donc toujours avec l'égalité de Parseval :

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |F\{V\}|^2 d\Omega \\ &= \frac{G}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |F\{x\}|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (3.45)$$

Ou G est un coefficient qui tient compte de la transduction d'une position en une tension via notre mesure optique. La densité spectrale d'une grandeur f est définie par $S_f = |F\{f\}|^2$

$$\langle V^2 \rangle = \frac{G}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{f_T} |\chi|^2 d\Omega + \frac{G}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C'^2 V_{T,eff}^2 S_{\tilde{V}_n} |\chi|^2 d\Omega \quad (3.46)$$

On peut démontrer que :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\chi|^2 d\Omega = \frac{1}{2m\Gamma_0\omega^2} \quad (3.47)$$

Et $S_{f_T} = 2k_B T m \Gamma_0$ est la densité spectrale de puissance de la force thermique [32]⁷. On en déduit alors :

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \frac{Gk_B}{m\omega^2} \left(T + \frac{C'^2}{2k_B m \Gamma_0} V_{T,eff}^2 S_{\tilde{v}_n} \right) \\ &= \frac{Gk_B T_{eff}}{m\omega^2} \end{aligned} \quad (3.48)$$

L'action de la force électrique a donc modifié la température effective de l'échantillon : celui-ci vibre avec une amplitude identique à celle qu'il aurait s'il était en équilibre thermodynamique avec un bain à la température T_{eff} . Il nous manque encore une dépendance plus claire de cette température sur nos paramètres et notamment sur le paramètre que nous varions en cours d'expérience, *i.e* la tension par laquelle est multipliée le bruit \tilde{V} (voir section 3.5.3.1). Cette tension multiplicatrice est V_m (éventuellement corrigée par une tension V_s additionnée). La figure 3.15 montre $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle$ en fonction de V_m^2 . Les conditions de mesure sont les suivantes : nous fixons l'amplitude de bruit blanc électronique $\tilde{V} = 1V_{pp}$ (pp→pic à pic) et $V_s = 0V$ et nous faisons varier V_m de $0V$ à $3,5V$. Nous mesurons à l'analyseur de spectre le signal avant l'application sur la contre électrode en utilisant l'égalité de Parseval et nous intégrons donc sur la PSD ($\langle \tilde{V}_n^2 \rangle = \int S_{\tilde{v}_n} df$).

On peut voir que $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle$ varie linéairement avec V_m^2 mais la droite a un offset. Même lorsque $V_m = 0V$ on a un plancher de bruit qui sort de l'amplificateur. On peut voir sur la figure 3.16 l'effet du chauffage sur le spectre de l'oscillateur. Quand la contre électrode est à la masse nous sommes trop proches de la pointe pour détecter la moindre vibration thermomécanique car l'amplitude est trop faible. Le simple fait de brancher l'injection de bruit même avec $V_m = 0V$ nous permet d'avoir un pic de résonance. En augmentant V_m on augmente le signal. Par l'équipartition de l'énergie $k_B T = m\omega^2 \langle x^2 \rangle$ à fréquence constante (donc à V_T et V_K constants) le rapport des tensions $\langle V^2 \rangle$ nous donne le rapport des températures. Ces tensions sont montrées sur la figure 3.17 où nous avons extrait la tension RMS au carré $\langle V^2 \rangle$ avec l'égalité de Parseval en soustrayant le carré du bruit de fond. Encore une fois la relation est linéaire. Cette fois la courbe passe par l'origine (modulo les incertitudes) car quand nous n'injectons pas de bruit nous n'avons pas de pic.

Si l'on compare les points à $V_m = 0V$ qui est notre seuil de détection et $V_m = 3V$ qui est notre point de fonctionnement nous avons un rapport de signal et donc de température de 30,52. En ce qui concerne le bruit injecté à $V_m = 0V$ nous avons l'offset qui vaut $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle = 30,61\mu V^2$ et quand nous sommes à $V_m = 3V$ alors $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle = 809,65\mu V^2$, ce qui est presque deux ordres de grandeur au dessus. Nous allons donc négliger cet offset et considérer que $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle = aV_m^2$ avec a une constante. Or $\langle \tilde{V}_n^2 \rangle = BW \times S_{\tilde{v}_n}$ (avec BW la bande passante) donc $S_{\tilde{v}_n} = aV_m^2/BW = a'V_m^2$. Pour $\langle V^2 \rangle$ l'offset est nul et nous pouvons donc négliger le terme T qui est la température effective initiale de l'échantillon sans bruit injecté dans l'équation (3.48).

Nous avons donc :

$$\langle V^2 \rangle = \frac{Gk_B}{m\omega^2} \frac{C'^2 a'}{2k_B m \Gamma_0} V_{T,eff}^2 V_m^2 \quad (3.49)$$

7. C'est le cas pour des transformées de Fourier bilatérales, *i.e* allant de $-\infty$ à $+\infty$. En pratique comme on ne peut accéder aux pulsations négatives il est courant d'utiliser la convention unilatérale, soit des intégrales allant de 0 à $+\infty$. Dans ce cas $S_{f_T} = 4k_B T m \Gamma_0$.

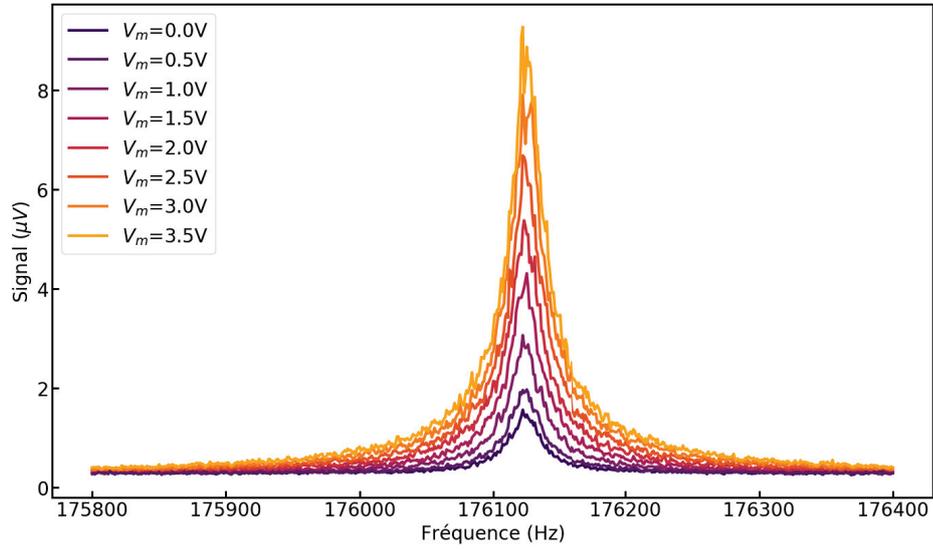


Figure 3.16 – Variation du spectre en fonction de la tension V_m donc du bruit électronique injecté. Plus de signal signifie une température effective plus élevée selon l'équipartition de l'énergie.

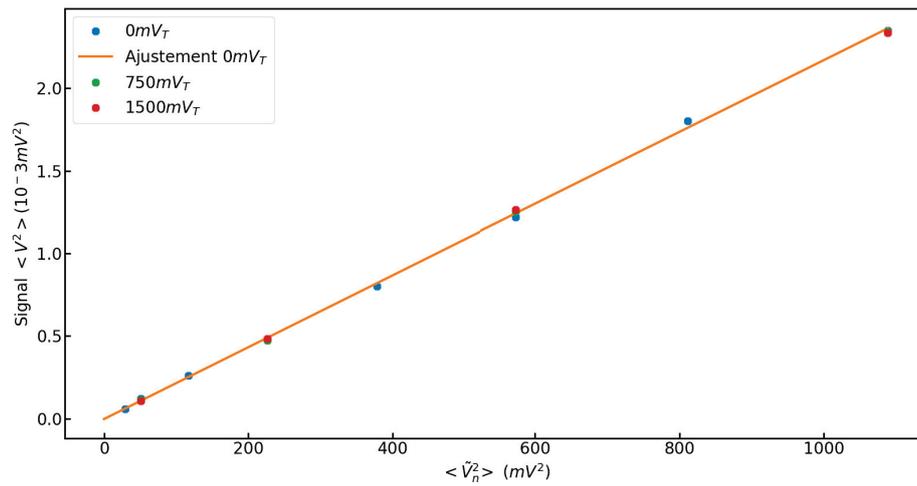


Figure 3.17 – Signal intégré $\langle V^2 \rangle$ mesuré à l'analyseur de spectre (après soustraction du bruit de fond) et sa variation en fonction du bruit injecté.

Nous allons noter $\langle V^2 \rangle = SV_m^2/\omega^2$ avec $T_{eff} \propto \omega^2 \langle V^2 \rangle = SV_m^2$. Donc la température de l'échantillon varie linéairement avec V_m^2 . La dernière chose à se demander est si S est une constante. En effet si on change la fréquence de résonance on le fait via V_T , or nous avons mentionné que $V_{T,eff}$ dépend, non trivialement, de V_T et V_K et cette grandeur apparaît dans S . On peut présupposer, comme V_K est grand devant les V_T appliqué (450V contre environ 40V au maximum) que $V_{T,eff}$ va peu varier si on change V_T mais cela n'est pas certain. Nous le vérifions donc expérimentalement en reproduisant la mesure de $\langle V^2 \rangle$ en fonction du bruit injecté soit de V_m^2 (toujours avec un \tilde{V} constant et $V_s = 0$) pour différents V_T . Le résultat est présenté en figure 3.17 et nous pouvons voir que les droites sont superposées. On peut donc raisonnablement considérer que S ne dépend pas de V_T .

3.6 Réglages du détecteur synchrone

Dans cette section nous détaillons les différents réglages du détecteur synchrone et les corrections que nous devons appliquer au signal.

3.6.1 Rappels sur la détection synchrone

Nous commençons par quelques rappels sur le principe de détection synchrone. Soit le signal $s(t)$ périodique que nous voulons mesurer avec une pulsation ω_0 et une amplitude A_s et une phase ϕ . Soit $r(t)$ le signal de référence que le détecteur synchrone va générer à la pulsation ω_r .

$$\begin{aligned} s(t) &= A_s \cos(\omega_0 t + \phi) \\ r(t) &= \sqrt{2} e^{-i\omega_r t} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Le détecteur synchrone effectue une multiplication des signaux $s(t)$ et $r(t)$:

$$s.r(t) = \frac{A_s}{\sqrt{2}} \left[e^{i(\omega_0 - \omega_r)t + i\phi} + e^{-i(\omega_0 + \omega_r)t - i\phi} \right] \quad (3.51)$$

Cela crée une composante lente associée à la différence des fréquences et une composante rapide associée à la somme. Il faut ensuite filtrer le signal pour supprimer la composante rapide. De multiples fonctions peuvent être choisies à cet effet mais pour rester dans un cas simple nous utilisons une moyenne temporelle (une fonction porte dans l'espace de Fourier).

$$\langle s.r \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0 - \frac{\Delta t}{2}}^{t_0 + \frac{\Delta t}{2}} s.r(t) dt \quad (3.52)$$

Avec Δt l'inverse de la bande passante (BW) qui va caractériser notre filtre. Dans le cas général on se place dans le cas $\omega_0 = \omega_r$. Le produit devient alors :

$$s.r(t) = \frac{A_s e^{i\phi}}{\sqrt{2}} [1 + e^{-2i\omega_0 t - 2i\phi}] \quad (3.53)$$

Et après la moyenne temporelle nous obtenons :

$$\langle s.r \rangle = \frac{A_s e^{i\phi}}{\sqrt{2}} \quad (3.54)$$

En notant que dans l'équation (3.53) le premier terme est constant et le second est négligeable à cause du filtre passe bas. On définit :

$$\begin{aligned} X &= \Re(\langle s.r \rangle) = \frac{A_s}{\sqrt{2}} \cos(\phi) \\ Y &= \Im(\langle s.r \rangle) = \frac{A_s}{\sqrt{2}} \sin(\phi) \end{aligned} \quad (3.55)$$

On peut détailler l'écriture de $s(t)$ comme la somme de deux signaux en quadrature de phase :

$$s(t) = A_s \cos(\phi) \cos(\omega_0 t) - A_s \sin(\phi) \sin(\omega_0 t) \quad (3.56)$$

On peut alors réécrire (3.56) en :

$$s(t) = \sqrt{2}X \cos(\omega_0 t) - \sqrt{2}Y \sin(\omega_0 t) \quad (3.57)$$

On retrouve donc X et Y (à un facteur $\sqrt{2}$ près) que nous avons défini au début du chapitre en 3.3. Ce sont ces grandeurs que le détecteur synchrone mesure, permettant d'extraire le signal à une fréquence donnée. Cependant dans notre cas la fréquence de résonance de l'échantillon change au cours des transformations thermodynamiques car la pression (paramètre thermodynamique associé) change. Une possibilité serait alors de modifier la fréquence de référence du détecteur, mais cela est trop lent car l'oscillateur interne qui fournit le signal de référence a un temps de stabilisation. La deuxième option est alors de travailler à fréquence de référence fixe et de prendre une bande passante suffisamment grande pour contenir toutes les variations de fréquence. Nous optons pour cette méthode avec une $BW = 3kHz$. Or nous ne pouvons plus considérer $\omega_0 = \omega_r$ dans ce cas. Nous revenons donc sur les équations (3.51) et (3.52) :

$$\langle s.r \rangle = \frac{A_s e^{i\phi}}{\Delta t} \int_{t_0 - \frac{\Delta t}{2}}^{t_0 + \frac{\Delta t}{2}} e^{i\Delta\omega t} dt \quad (3.58)$$

Avec $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_r$. Le terme haute fréquence est supprimé par le filtre passe bas comme précédemment. ω_0 et ω_r sont différents mais l'écart reste faible (quelques centaines de Hz pour des fréquence de l'ordre de $100kHz$). Le calcul donne :

$$\begin{aligned} \langle s.r \rangle &= \frac{A_s e^{i\phi}}{\sqrt{2}} e^{i\Delta\omega t_0} \text{sinc} \left(\frac{\Delta\omega \Delta t}{2} \right) \\ X_r &= \frac{A_s}{\sqrt{2}} \cos(\Delta\omega t_0 + \phi) \text{sinc} \left(\frac{\Delta\omega \Delta t}{2} \right) \\ Y_r &= \frac{A_s}{\sqrt{2}} \sin(\Delta\omega t_0 + \phi) \text{sinc} \left(\frac{\Delta\omega \Delta t}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.59)$$

On fait alors la distinction entre X_r mesuré avec cette méthode et X évalué précédemment (idem pour Y). Plus précisément le facteur respectivement en cosinus et en sinus qui était présent dépend maintenant de $\Delta\omega$ en plus de ϕ . A cause des écarts de fréquence nous sommes dans un référentiel tournant dont la vitesse de rotation est un peu décalée. A cause de cela nous mesurons X_r et Y_r qui sont en fait une combinaison de X et Y , cette

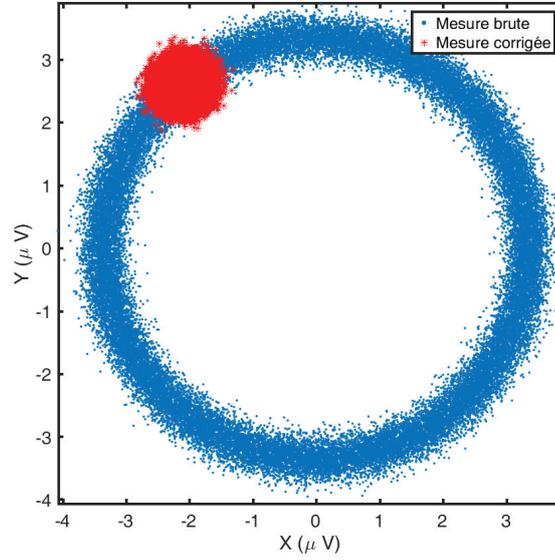


Figure 3.18 – Illustration du problème de l'écart entre la fréquence de référence du détecteur ω_r et la fréquence de résonance de l'oscillateur ω_0 . L'application de la matrice de rotation permet de passer d'un tore à un disque dans l'espace des phases.

combinaison étant dépendante du temps. La figure 3.18 illustre ce qu'il se passe alors. Pour faire cette mesure nous avons pris un signal sinusoïdal à la fréquence $\omega_0/(2\pi) = 170800\text{Hz}$ et nous mesurons au détecteur synchrone avec une fréquence décalée de 500Hz pendant 10s , sur une BW de 3kHz avec 3000 échantillons par seconde (Sa/s). L'anneau composé de points bleus correspond au tracé de X et Y mesurés tels quels. On peut voir que les facteurs en $\cos(\Delta\omega t_0 + \phi)$ et $\sin(\Delta\omega t_0 + \phi)$ induisent une rotation dépendante du temps dans l'espace XY et le disque que l'on devrait mesurer (ce n'est pas un point à cause des incertitudes) se transforme en anneau.

En utilisant les équations (3.55) et (3.59) on montre facilement :

$$\begin{aligned} X_r &= X \cos(\Delta\omega t_0) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) - Y \sin(\Delta\omega t_0) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \\ Y_r &= Y \cos(\Delta\omega t_0) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) + X \sin(\Delta\omega t_0) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.60)$$

Un moyennage direct sur X_r et Y_r pourrait causer des erreurs en fonction de la vitesse de rotation par rapport à la durée de moyennage. Pour contrer cela on peut appliquer une matrice de rotation pour revenir dans le bon référentiel. On a alors :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} X_r \\ Y_r \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos(\Delta\omega t_0) & -\sin(\Delta\omega t_0) \\ \sin(\Delta\omega t_0) & \cos(\Delta\omega t_0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \\ Y \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} X \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \\ Y \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos(\Delta\omega t_0) & \sin(\Delta\omega t_0) \\ -\sin(\Delta\omega t_0) & \cos(\Delta\omega t_0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_r \\ Y_r \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.61)$$

L'équation (3.61) met en avant la matrice de rotation à utiliser. Via cette méthode on

obtient les points en rouge sur la figure 3.18. La rotation a été supprimée. Une méthode plus directe consiste à travailler avec le module $\langle R^2 \rangle = \langle X_r^2 \rangle + \langle Y_r^2 \rangle$. On voit facilement que dans ce cas la rotation disparaît. La comparaison du calcul du module moyen avec et sans la correction par la matrice de rotation donne un résultat identique pour la mesure de la figure 3.18. Historiquement nous avons commencé à travailler avec X et Y pour nos mesures donc cette correction a été appliquée. Puis par la suite nous avons travaillé directement avec le module et donc la nécessité de cette correction est discutable mais elle est restée dans les programmes.

3.6.2 Bande passante et échantillonnage

Nous abordons ici succinctement la choix de la bande passante et de l'échantillonnage. Comme nous l'avons dit précédemment nous travaillons à fréquence de référence du détecteur fixe. L'avantage est de pouvoir mesurer plus rapidement, l'inconvénient est qu'il faut prendre une BW plus grande. Et qui dit grande BW dit plus de bruit. En effet la quantité de bruit dépend de la bande passante. Un bruit blanc est caractérisé par une valeur en V/\sqrt{Hz} (voir annexe C) qui est une constante. Pour savoir le bruit qu'on va mesurer dans la bande passante choisie on doit multiplier cette constante par \sqrt{BW} . A bruit constant et signal d'intérêt constant plus on augmente la bande passante plus notre ratio signal sur bruit diminue.

L'autre grandeur importante est l'échantillonnage en Sa/s (Sample/seconde). Le détecteur synchrone échantillonne avec un taux de $250MSa/s$ mais ne renvoie pas toute ces données à l'utilisateur. L'utilisateur fixe un échantillonnage qui va déterminer le nombre de points par rapport à la durée de la mesure et donc la taille de ses fichiers. Pour passer de ce qu'il mesure à ce dont l'utilisateur a besoin l'appareil effectue un downsampling, c'est à dire qu'il supprime des points jusqu'à avoir le bon taux d'échantillonnage. Le danger avec l'échantillonnage est l'effet de repli des fréquences qui mène à confondre une haute fréquence avec une fréquence plus basse. C'est ce qu'on appelle l'aliasing et ce phénomène peut perturber les mesures. Pour s'en prémunir il faut régler son échantillonnage en fonction de sa bande passante.

Pour régler la bande passante le critère est de s'assurer qu'elle contienne tout le signal. Typiquement quand nous modifions la fréquence l'incursion est d'environ $2kHz$. Nous réglons la fréquence de centrage au milieu. Une fois la transformée de Fourier effectuée sur le module il n'y a pas de distinction entre les fréquences positives et négatives, notre écart à la fréquence de centrage sera donc toujours au maximum de $1kHz$ (au minimum et au maximum de tuning). Notre bande passante doit être supérieure à cela. Nous prenons $BW = 3kHz$ ainsi nous gardons un peu de marge pour pouvoir éventuellement augmenter le tuning et être certains de ne pas perdre de signal.

L'aliasing va se produire quand les fréquence supérieures au taux d'échantillonnage ne sont pas suffisamment filtrées. Dans notre cas le taux d'échantillonnage doit donc être supérieur à $3kHz$ et même le plus grand possible pour s'assurer de ne pas avoir de problèmes : les fréquences supérieures proches seront correctement échantillonnées et filtrées. Un critère pour fixer le taux d'échantillonnage en fonction de la bande passante est celui de Shannon-Nyquist [33, 34] qui stipule qu'il faut au moins un taux d'échantillonnage qui soit le double de la bande passante pour éviter l'aliasing, soit $6kSa/s$ dans notre cas. Nous avons fixé le taux d'échantillonnage à $14,4kSa/s$ (l'appareil ne permet que certaines valeurs fixées) pour respecter ce critère et repousser au maximum le problème. Au delà de ce taux nous risquons une perte de donnée par la liaison USB entre l'appareil et l'ordinateur qui traite les données.

3.6.3 Correction du filtre

3.6.3.1 Théorie

Il nous reste un problème très important dans notre cas, à savoir la correction du filtrage. En effet ce processus n'est pas très important quand la fréquence de référence est proche de la fréquence à mesurer. Mais dans notre cas où notre incursion peut nous en éloigner jusqu'à $1kHz$ et où les signaux mesurés doivent être comparables sur toute la plage mesurée, il est primordial de compenser la fonction de réponse du filtre. Jusqu'à maintenant nous avons considéré une fonction de réponse simplifiée en une fonction porte. La documentation de l'appareil nous apprend qu'en vérité il s'agit d'un filtre d'ordre 4 dont la fonction de réponse fréquentielle peut être décrite par :

$$H(\omega) = \frac{1}{\left(1 + i\left(\frac{\omega - \omega_r}{\omega_c}\right)\right)^4} \quad (3.62)$$

Avec ω_r la fréquence de référence et ω_c la fréquence de coupure du filtre liée à la bande passante. Il va nous falloir diviser la mesure par cette fonction de réponse. Après la matrice de rotation (voir section 3.6.1) nous calculons la somme du carré des signaux obtenus qui vaut $R_{filtré}^2 = (X^2 + Y^2) \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta\omega\Delta t}{2}\right)$. Nous faisons apparaître explicitement le sinus cardinal pour rappeler que ces signaux ont été filtrés. Nous ne connaissons pas la réponse temporelle associée à la fonction de réponse de l'équation (3.62), il nous faut donc trouver par quoi diviser (on pourrait calculer la transformée de Fourier inverse mais ce n'est pas la méthode choisie ici). Nous savons qu'un filtre s'applique sur la PSD.

$$\begin{aligned} S_{R_{filtré}} &= |H(\omega)|^2 S_R \\ |H(\omega)|^2 &= \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\omega - \omega_r}{\omega_c}\right)^2\right)^4} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Nous voulons maintenant savoir ce qu'on a pour $\langle R_{filtré}^2 \rangle$ et cette information s'obtient avec le théorème de Parseval.

$$\begin{aligned} \langle R_{filtré}^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{R_{filtré}} d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_R \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\omega - \omega_r}{\omega_c}\right)^2\right)^4} d\omega \end{aligned} \quad (3.64)$$

L'idée pour effectuer ce calcul est de considérer que l'intégrande est non négligeable seulement lorsque $\omega \sim \omega_0$ (la partie mécanique donne une lorentzienne centrée sur ω_0 et ω_r reste relativement proche de ω_0).

$$\begin{aligned}
 \langle R_{filtré}^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_R \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_c}\right)^2\right)^4} d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_c}\right)^2\right)^4} \int_{-\infty}^{\infty} S_R d\omega \\
 &= \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_c}\right)^2\right)^4} \langle R^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

Nous savons donc maintenant par quoi diviser et la correction appliquée ne concerne que la fréquence de l'oscillateur.

3.6.3.2 Mesure de la fonction de réponse

Pour appliquer la correction il nous manque encore la connaissance précise de ω_r et ω_c . Pour cela nous mesurons directement la fonction de réponse fréquentielle de la Zurich. Nous utilisons un Tektronix générant un signal sinusoïdal de $10mV_{pp}$ pour une fréquence variant de $166600Hz$ à $176600Hz$. Sur cette plage nous relevons le signal en 40 points, chaque mesure durant 40s. La bande passante est de $3kHz$ avec $14,4kSa/s$ comme nous l'avons évoqué précédemment. Le résultat est présenté en figure 3.19. On trouve alors que $\omega_c = 2\pi \times 6896 rad/s$ (qui est supérieur au $3kHz$ nominal de consigne) et que $\omega_r = 2\pi \times (f_r + 2,49 Hz) rad/s$ avec f_r la valeur de la fréquence de référence réglée par l'utilisateur soit dans le logiciel de commande soit avec un langage tiers permettant de piloter l'appareil (Labview dans notre cas). Nous avons donc un léger offset de la fréquence centrale qui est de $2,49Hz$. Ce résultat est obtenu en ajustant la fonction de réponse mesurée avec la fonction en (3.65).

Pour faire le meilleur ajustement possible nous soustrayons au préalable le plancher de bruit. Il conviendra donc de faire de même pour les données expérimentales. Nous avons aussi d'autres raisons de soustraire le bruit que nous détaillerons dans la section 3.8.2.

3.7 Réalisation d'un cycle de Carnot

3.7.1 Paramètres pertinents

Nous avons déjà fait les liens entre les grandeurs importantes pour la thermodynamique d'un gaz parfait (P,V,T) et les grandeurs équivalentes pour la thermodynamique d'un nanofil ($\omega^2, \langle x^2 \rangle, T$). Nous avons également abordé la dépendance de ces grandeurs en fonction des paramètres que nous contrôlons. Pour réaliser un cycle nous avons besoin, comme il l'a été évoqué dans la section 3.2, de deux transformations isothermes à deux températures différentes (source chaude et source froide) et de deux transformations adiabatiques pour les relier. Pour les transformations isothermes nous gardons la température constante donc \tilde{V} , V_m et V_s sont constants et V_T change pour modifier ω^2 (la pression). Comme nous avons vu dans la section 3.5.3.3 la température effective ne dépend pas de V_T (voir figure 3.17) nous pouvons donc laisser V_m et V_s constants. Si cela n'avait pas été le cas nous aurions dû modifier $V_m + V_s$ pour contrebalancer l'effet de V_T sur la température effective et ainsi conserver l'isothermicité. Sur une branche adiabatique l'échange de chaleur doit être nul, et le critère qui permet d'accomplir ceci est $k/T^2 = cst$ comme vu en section 3.3.2.2. Nous changeons la température via un $V_s(t)$ qui permet de conserver k/T^2 constant en accord

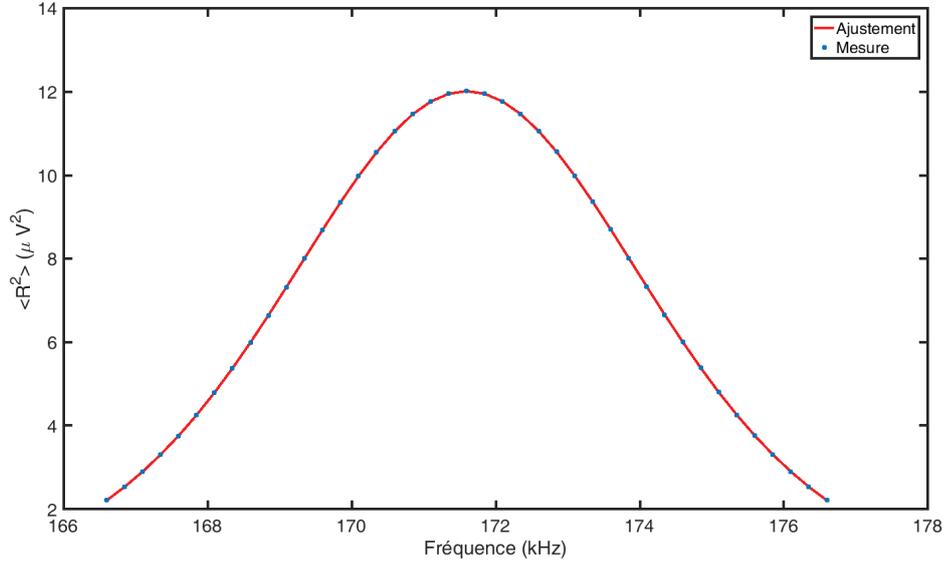


Figure 3.19 – Mesure de la fonction de réponse fréquentielle du détecteur synchrone et ajustement avec un filtre d’ordre 4. On trouve $\omega_r = 2\pi \times (f_r + 2,49)$ rad/s et $\omega_c = 2\pi \times 6896$ Hz.

avec $V_T(t)$.

Les numérotations que nous allons utiliser pour les différentes branches du cycle sont basées sur la figure 3.1. Dans la suite nous décrivons la procédure pour constituer un cycle thermodynamique de Carnot.

3.7.2 Mise en équation du cycle de Carnot

Un cycle de Carnot n’a qu’un nombre restreint de paramètres libres. Nous devons donc savoir pour la suite quels sont les paramètres que nous pouvons choisir et quels seront alors les paramètres sous contraintes. Nous rappelons ici que le coefficient de transduction d’un signal mécanique en signal électrique est G et $\langle V^2 \rangle = G \langle x^2 \rangle$ (comme défini dans l’équation (3.45)). Dans l’équation (3.8) nous avons défini que pour l’amplitude de vibration $\langle x^2 \rangle = (\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle) / 2 = \langle R^2 \rangle / 2$ avec X et Y les composantes de la position dans le référentiel tournant et $R^2 = X^2 + Y^2$ le module de la position dans ce référentiel. Avec le détecteur synchrone on mesure les tensions associées aux composantes de la position dans le référentiel tournant : $\langle V_X^2 \rangle = G \langle X^2 \rangle$, $\langle V_Y^2 \rangle = G \langle Y^2 \rangle$ et donc $\langle V_R^2 \rangle = G \langle R^2 \rangle$ (à noter que ces égalités restent vraies sans les valeurs moyennes). On en déduit finalement que $\langle x^2 \rangle = \langle V_R^2 \rangle / (2G)$.

Sur la branche isotherme $1 \rightarrow 2$ qui se fait à la température de la source chaude T_h l’équipartition de l’énergie nous donne :

$$\begin{aligned} m\omega_1^2 \frac{\langle V_R^2 \rangle_1}{2G} &= m\omega_2^2 \frac{\langle V_R^2 \rangle_2}{2G} = k_B T_h \\ \omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 &= \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2 \end{aligned} \quad (3.66)$$

3.7. RÉALISATION D'UN CYCLE DE CARNOT

Les indices 1, 2, 3 et 4 font référence aux extrémités des différentes branches du cycle. Sur une branche adiabatique, par exemple $2 \rightarrow 3$ on doit avoir :

$$\begin{aligned} \frac{k}{T^2} &= cst \\ \frac{m\omega_2^2 k_B^2}{\left(m\omega_2^2 \frac{\langle V_R^2 \rangle_2}{2G}\right)^2} &= \frac{m\omega_3^2 k_B^2}{\left(m\omega_3^2 \frac{\langle V_R^2 \rangle_3}{2G}\right)^2} \\ \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2^2 &= \omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3^2 \end{aligned} \quad (3.67)$$

Ou nous avons exprimé $k = m\omega^2$ et $1/T^2$ avec l'équipartition de l'énergie. Ces relations appliquées au cycle complet nous donnent :

$$\begin{aligned} 1 \rightarrow 2 : \quad \omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 &= \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2 \\ 2 \rightarrow 3 : \quad \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2 &= \omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3 \\ 3 \rightarrow 4 : \quad \omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3 &= \omega_4^2 \langle V_R^2 \rangle_4 \\ 4 \rightarrow 1 : \quad \omega_4^2 \langle V_R^2 \rangle_4 &= \omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 \end{aligned} \quad (3.68)$$

Nous avons un jeu de 4 équations avec 8 paramètres, nous pouvons donc en fixer 4 et les 4 autres seront contraints. Nous choisissons de fixer $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ et la température de la source chaude via $\langle V_R^2 \rangle_1$ ($T_h \propto \omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1$). En effet comme dit dans la section 3.5.3.3 nous sommes obligés de chauffer pour observer un signal, il est donc naturel de fixer la température d'une des sources. Ensuite il ne nous reste plus qu'à fixer 3 fréquences par 3 valeurs de V_T . Comme l'amplificateur de tension DC ne supporte pas de tensions négatives nous appliquons $V_T \geq 0$. Or comme nous appliquons une tension $V_K > 0$ constamment sur la pointe qui supporte l'échantillon, appliquer V_T sur la contre électrode diminue la différence de potentiel entre la pointe et la contre électrode, donc la fréquence de résonance du fil diminue. En prenant comme principe que l'on démarre à $V_T = 0V$ alors le point 1 est au début de la rampe isotherme à la température de la source chaude (à partir de ce point la pression, donc la fréquence de résonance, diminue). Conséquemment on déduit les équations pour le reste du cycle :

$$\begin{aligned}
 1 \rightarrow 2 : \quad \langle V_R^2 \rangle_2 &= \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} \langle V_R^2 \rangle_1 \\
 2 \rightarrow 3 : \quad \langle V_R^2 \rangle_3^2 &= \frac{\omega_1^4}{\omega_3^2 \omega_2^2} \langle V_R^2 \rangle_1^2 \\
 \frac{T_c}{T_h} &= \frac{\omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3}{\omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1} \\
 \frac{T_c}{T_h} &= \frac{\omega_3}{\omega_2} \\
 3 \rightarrow 4 : \quad \omega_4^2 \langle V_R^2 \rangle_4 &= \omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3 \\
 4 \rightarrow 1 : \quad \langle V_R^2 \rangle_4 &= \frac{\omega_1}{\omega_4} \langle V_R^2 \rangle_1 \\
 \frac{T_c}{T_h} &= \frac{\omega_4^2 \langle V_R^2 \rangle_4}{\omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1} \\
 \frac{\langle V_R^2 \rangle_4}{\langle V_R^2 \rangle_1} &= \frac{\omega_1^2 \omega_3}{\omega_4^2 \omega_2} = \frac{\omega_1}{\omega_4} \\
 \frac{\omega_1}{\omega_4} &= \frac{\omega_2}{\omega_3}
 \end{aligned} \tag{3.69}$$

Ici nous avons deux conditions plus particulièrement importantes qui nous donnent la quatrième et dernière fréquence du cycle ainsi que le rapport des températures des sources chaude et froide, soit le rendement du cycle (voir 3.7.4).

3.7.3 Valeur attendues de travail et de chaleur

Nous détaillons à présent avec quelle valeur nous allons comparer nos résultats de mesure sur les différentes portions du cycle. Toutes les valeurs d'énergie seront référencées à $k_B T$ à la fois car cela nous affranchit d'avoir à connaître la température, dont la calibration est très délicate, et cette normalisation apparaît assez naturelle. La température de référence pour $k_B T$ sera toujours la même et nous choisissons la température de la première phase du cycle à savoir T_h la température de la source chaude.

3.7.3.1 Transformation 1 → 2 : détente isotherme

Pour le travail nous utilisons l'équation (3.18) avec $T = T_h$, $\omega_f = \omega_2$, $\omega_i = \omega_1$.

$$\frac{\langle W \rangle}{k_B T_h} = \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \tag{3.70}$$

Et nous avons déjà calculé que la chaleur est la valeur opposée.

3.7.3.2 Transformation 2 → 3 : détente adiabatique

Pour le travail nous utilisons l'équation (3.22) avec $T_0 = T_h$ car nous avons défini T_0 comme étant la température initiale avant la détente adiabatique, $\omega_f = \omega_3$, $\omega_i = \omega_2$.

$$\frac{\langle W \rangle}{k_B T_h} = \frac{\omega_3}{\omega_2} - 1 \tag{3.71}$$

Et la chaleur est nulle.

3.7.3.3 Transformation 3 → 4 : compression isotherme

Pour le travail nous utilisons l'équation (3.18) avec $T = T_c$, $\omega_f = \omega_4$, $\omega_i = \omega_3$.

$$\begin{aligned} \frac{\langle W \rangle}{k_B T_h} &= \frac{T_c}{T_h} \ln \left(\frac{\omega_4}{\omega_3} \right) \\ &= \frac{\omega_3}{\omega_2} \ln \left(\frac{\omega_4}{\omega_3} \right) \end{aligned} \quad (3.72)$$

En reprenant le ratio des températures évalué avec l'équation (3.69).

3.7.3.4 Transformation 4 → 1 : compression adiabatique

Pour le travail nous utilisons l'équation (3.22) avec $T_0 = T_c$, $\omega_f = \omega_1$, $\omega_i = \omega_4$.

$$\begin{aligned} \frac{\langle W \rangle}{k_B T_h} &= \frac{T_c}{T_h} \left(\frac{\omega_1}{\omega_4} - 1 \right) \\ &= \frac{\omega_3}{\omega_2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_4} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.73)$$

On peut vérifier, avec les contraintes de l'équation (3.69) que :

$$\begin{aligned} \frac{\langle W \rangle_{4 \rightarrow 1}}{k_B T_h} &= \frac{\omega_3}{\omega_2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_4} - 1 \right) \\ &= \frac{\omega_3}{\omega_2} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_3 \omega_1} - 1 \right) \\ &= 1 - \frac{\omega_3}{\omega_2} \\ &= - \frac{\langle W \rangle_{2 \rightarrow 3}}{k_B T_h} \end{aligned} \quad (3.74)$$

Ce qui encore une fois est caractéristique d'un cycle de Carnot.

3.7.4 Valeur attendue de rendement

Par définition le rendement de Carnot est défini par $\eta = -W/Q_h$ avec $-W$ le travail extrait et Q_h le flux de chaleur entre la source chaude et le fluide, c'est à dire l'énergie injectée dans le système. Par le premier principe de la thermodynamique on a $-W = Q_c + Q_h$, avec dans notre cas $Q_h = Q_{1 \rightarrow 2}$ et $Q_c = Q_{3 \rightarrow 4}$. En utilisant les résultats de la section précédente :

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{-k_B T_h \ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) - k_B T_c \ln\left(\frac{\omega_4}{\omega_3}\right)}{-k_B T_h \ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)} \\
 &= \frac{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) - \frac{T_c}{T_h} \ln\left(\frac{\omega_3}{\omega_4}\right)}{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)} \\
 &= \frac{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) - \frac{\omega_3}{\omega_2} \ln\left(\frac{\omega_3}{\omega_4}\right)}{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)} \\
 &= 1 - \frac{\omega_3}{\omega_2} \frac{\ln\left(\frac{\omega_3}{\omega_4}\right)}{\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)}
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

L'utilisation de la contrainte des fréquences trouvée en équation (3.69) nous donne :

$$\begin{aligned}
 \eta &= 1 - \frac{\omega_3}{\omega_2} \\
 &= 1 - \frac{T_c}{T_h}
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Nous avons donc bien retrouvé toutes les caractéristiques d'un cycle de Carnot avec un gaz parfait.

3.7.5 Choix des paramètres

Pour fixer la température de la source chaude nous sommes restreints par : avoir un signal détectable en borne inférieure, ne pas faire saturer l'amplificateur en borne supérieure. Le choix de la fréquence de résonance du nanofil au point 1 se fait comme nous l'avons dit précédemment par $V_T = 0V$. Pour fixer la tension au point 3 qui correspond à l'excursion maximale en fréquence nous prenons la tension maximale qui autorise toujours une mesure juste. En effet si la tension appliquée sur la contre électrode est trop grande nous risquons de voir à nouveau surgir des effets de déflexion ou de rotation des polarisations mécaniques. La tension maximale pour laquelle nous avons des mesures non perturbées est $V_T = 1,5V$. Reste ensuite à fixer la fréquence au point 2 et le choix ne paraît pas évident.

Pour illustrer ce choix nous allons tracer le rendement du cycle et le travail extrait en fonction de la tension $V_{T,2}$. Le rendement du cycle est défini par $\eta = 1 - T_h/T_c = 1 - \omega_3/\omega_2$. Les définitions d'énergie que nous avons prises jusqu'à maintenant sont issues de considérations thermodynamiques classique et le travail que nous avons défini est positif s'il est entrant dans le système et négatif sinon. Pour obtenir le travail extrait (positif s'il est sortant) nous avons donc besoin de l'opposé. Nous avons donc :

$$\begin{aligned}
 \frac{W_{\text{extrait}}}{k_B T_h} &= -\frac{\langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle}{k_B T_h} - \frac{\langle W_{3 \rightarrow 4} \rangle}{k_B T_h} \\
 &= -\ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) - \frac{\omega_3}{\omega_2} \ln\left(\frac{\omega_4}{\omega_3}\right)
 \end{aligned} \tag{3.77}$$

On rappelle que $W_{2 \rightarrow 3} + W_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} + \Delta U_{4 \rightarrow 1} = 0$ car la variation d'énergie interne sur le cycle complet est nulle et $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{3 \rightarrow 4} = 0$ car ces branches sont isothermes.

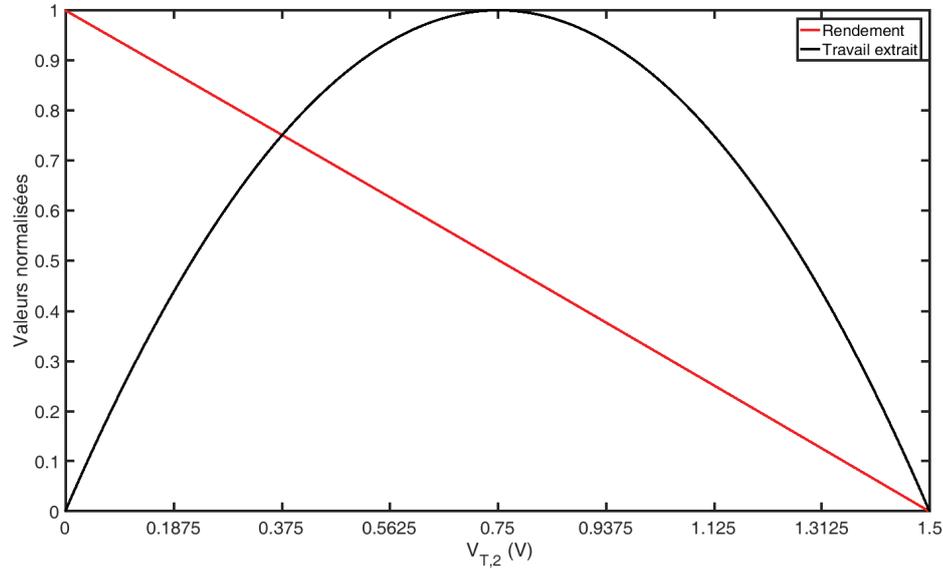


Figure 3.20 – Travail extrait (normalisé à sa valeur maximale $3,29\mu k_B T_h$) et rendement (normalisé à sa valeur maximale 1,14%) en fonction de $V_{T,2}$. Le tracé est réalisé pour $\omega_1 = 2\pi \times 175kHz$ ($V_{T,1} = 0V$) et $\omega_3 = 2\pi \times 173kHz$ ($V_{T,3} = 1,5V$).

La figure 3.20 présente ce tracé. Nous avons pris des valeurs standard à titre d'illustration. Nous prenons donc $\omega_1 = 2\pi \times 175kHz$ pour $V_{T,1} = 0V$ et un tuning de $2kHz$ pour $V_T = 1,5V$. Soit $\omega_3 = 2\pi \times 173kHz$ pour $V_{T,3} = 1,5V$. Nous prenons entre ces deux points une variation linéaire de la fréquence en fonction de la tension défini comme : $\omega = \omega_1 - \beta V_T$. Avec $\beta = 8,38.10^3 rad.s^{-1}.V^{-1}$ obtenu avec le point 3.

Nous avons alors deux choix plus évidents que les autres. Soit nous choisissons le point d'intersection non trivial des deux courbes pour $V_{T,2} = 0,38V$ pour lequel on a la meilleure balance entre le rendement et le travail extrait (on a alors 75% à la fois du travail extrait maximal et du rendement maximal). Ou alors nous prenons la tension $V_{T,2} = 0,75V$ qui maximise le travail extrait avec 50% du rendement maximal. C'est le second choix que nous avons réalisé.

3.7.6 Rampes de tension

Nous avons maintenant suffisamment d'informations pour définir les rampes de tension à appliquer. Nous avons besoin de deux rampes : une pour V_T qui va contrôler la fréquence du système et une pour V_s qui va contrôler la température. Ces rampes sont présentées en figure 3.21. La tension V_T varie de 0 à 0,8V en passant par 0,4V (afin de maximiser le travail extrait). Les plateaux servent à vérifier que les rapports de tension aux extrémités des branches vérifient bien la relation (3.66) ou (3.67) (en fonction de la nature de la branche : isotherme ou adiabatique). On place 3 paliers pour contrôler deux de ces rapports de tension. La tension varie linéairement entre ces plateaux pour faire varier linéairement la fréquence. Toutes les rampes et paliers ont été pris avec la même durée de 1 minute.

Revenons maintenant au cas de V_m dont nous avons discuté en 3.5.3.3. Pour rappel cette tension DC multiplie le bruit \tilde{V} et sa variation permet de réaliser des rampes de bruit

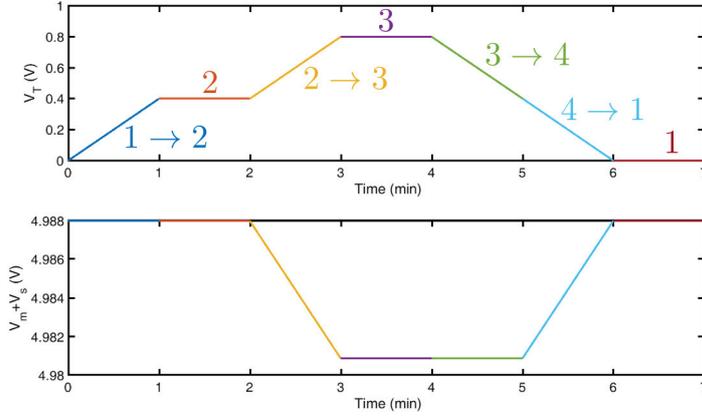


Figure 3.21 – Ranges de tension nécessaires à la réalisation d'un cycle. La tension V_T varie de 0 à 0,8V en passant par 0,4V (pour un tuning maximal de $2kHz$). La tension V_m vaut 4,988V et la tension V_s varie entre 0V et $-3,51V$ pour produire cette courbe. Ici la durée des rampes a été prise égale à 1 minute.

analogiques afin de faire varier la température effective de l'échantillon. Nous avons besoin que la tension multipliant le bruit soit assez grande pour maximiser notre rapport signal sur bruit. Cependant les variations de température ne sont pas très grandes comparativement à notre température effective de référence, nous utilisons donc une tension constante V_m de quelques Volts (nous assurant un signal correct) que nous modifions avec l'addition d'une tension V_s de l'ordre de quelques mV afin d'assurer le changement de température dans les parties adiabatiques du cycle de Carnot. Nous avons dit en section 3.5.3.3 suite à l'équation (3.49) que $\langle V^2 \rangle = SV_m^2/\omega^2$. Nous en déduisons donc pour une transformation isotherme (par exemple $1 \rightarrow 2$) :

$$\begin{aligned} \omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 &= \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2 \\ SV_{m,1}^2 &= SV_{m,2}^2 \\ \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} &= 1 \end{aligned} \quad (3.78)$$

Comme le bruit injecté ne dépend pas de V_T il n'y a pas besoin de modifier V_m (donc V_s) sur une branche isotherme. Sur une branche adiabatique (par exemple $2 \rightarrow 3$) nous avons :

$$\begin{aligned} \omega_3^2 \langle V_R^2 \rangle_3 &= \omega_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2 \\ \frac{1}{\omega_3^2} S^2 V_{m,3}^4 &= \frac{1}{\omega_2^2} S^2 V_{m,2}^4 \\ \frac{V_{m,3}}{V_{m,2}} &= \sqrt{\frac{\omega_3}{\omega_2}} \end{aligned} \quad (3.79)$$

Nous sommes dans un régime où la tension dépend linéairement de la tension V_T . Nous avons donc $\omega = \omega_1 - \beta V_T$ avec $\beta > 0$. La référence est le point 1 car c'est celui où nous sommes en l'absence de tuning. En chaque instant t nous avons donc :

$$V_{m,2\rightarrow 3}(t) = \sqrt{\frac{\omega_1 - \beta V_{T,2\rightarrow 3}(t)}{\omega_2}} V_{m,2} \quad (3.80)$$

Avec $V_{T,2\rightarrow 3}(t)$ la rampe V_T correspondante à cette portion du cycle. Typiquement β est calculé avec deux points, en général 1 et 3 (le maximum d'incursion en fréquence) et $\beta = (\omega_1 - \omega_3)/V_{T,3}$. Nous fixons V_m pour que le ΔV théorique soit une valeur ronde et nous ajustons V_s expérimentalement pour obtenir le bon ΔV en sortie du té BNC avant le multiplicateur dans la partie bruit (en bleu) de la figure 3.11 (nous avons un pont diviseur après V_s et le té BNC a sa réponse propre). Par exemple un V_m de 4,988V nous donne un $\Delta V = -50mV$ avec les valeurs de tuning suivantes : $\omega_1 = 2\pi \times 175,645kHz$, $\beta = 7,857.10^3 rad/s/V$ et $V_{T,3} = 0,8V$, $\omega_2 = \omega_1 - \beta V_{T,2} = 2\pi \times 175,145kHz$, $V_{T,2} = 0,4V$. Pour obtenir ce ΔV en pratique on doit régler $V_s = -3,51V$. Les rampes obtenues sont illustrées sur la figure 3.21.

3.8 Mesure des grandeurs thermodynamiques

Cette section s'intéresse au traitement des données issues de la mesure du cycle, c'est à dire au moyen d'extraire un travail et une chaleur. Nous explorerons aussi l'utilité et la nécessité de soustraire le bruit de fond dans nos mesures.

3.8.1 Discrétisation sur une branche

Pour définir le travail et la chaleur dans le cadre de la théorie de la thermodynamique stochastique nous avons défini des grandeurs intégrales. Or pour traiter nos données nous allons avoir besoin d'une version discrète de ces formules car nous mesurons un ensemble fini de points. Nous allons donc repartir de l'équation (3.16). Avant cela nous avons besoin de quelques informations complémentaires. Nous ne mesurons pas un déplacement $x(t)$ mais une tension (en module) $V_R(t)$. Un coefficient de transduction G permet de passer de l'un à l'autre : $\langle V_R^2 \rangle = G \langle R^2 \rangle = 2G \langle x^2 \rangle$. Ce coefficient de transduction peut être exprimé en fonction de la tension mesurée à un point de référence (le point 1 dans notre cas) via l'équipartition de l'énergie :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}k_B T_h &= \frac{1}{2}m\omega_1^2 \langle x^2 \rangle_1 \\ &= \frac{1}{4G}m\omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 \\ \frac{1}{G} &= \frac{2k_B T_h}{m\omega_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1} \end{aligned} \quad (3.81)$$

Nous passons alors à la version discrète de la formule en commençant par le travail. Le travail effectué pendant une transformation est la somme de chaque quantité infinitésimale de travail évaluée à chaque point d'échantillonnage. Nous moyennons ensuite cette quantité sur plusieurs réalisations de la transformation.

$$\begin{aligned}
 \delta W_t &= \frac{1}{2} x_t^2 \circ dk \\
 \delta W_t &= \frac{1}{4} R_t^2 \circ dk \\
 &= \frac{1}{4G} V_{R,t}^2 \circ dk \\
 &= \frac{k_B T_h}{2m\omega_1^2} \frac{V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \circ dk \\
 &= \frac{k_B T_h}{2\omega_1^2} \frac{V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \circ d\omega^2
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

$d\omega^2$ est calculé avec la relation linéaire entre la pulsation et la tension V_T :

$$d\omega^2 = \omega_{t+dt}^2 - \omega_t^2 = (\omega_1 - \beta V_{T,t+dt})^2 - (\omega_1 - \beta V_{T,t})^2 \tag{3.83}$$

Finalement, comme nous traitons des processus stochastiques nous devons traiter les intégrales avec un produit de Stratonovich car dans ce cas l'intégrale au sens de Riemann ne fonctionne pas (voir annexe C). Pour chaque segment nous utilisons donc le point médian.

$$\frac{\delta W_t}{k_B T_h} = \frac{1}{4\omega_1^2} \frac{V_{R,t}^2 + V_{R,t+dt}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} (\omega_{t+dt}^2 - \omega_t^2) \tag{3.84}$$

Au final on a :

$$\frac{\langle W \rangle}{k_B T_h} = \left\langle \sum \frac{\delta W_t}{k_B T_h} \right\rangle \tag{3.85}$$

On fait de même pour la chaleur :

$$\begin{aligned}
 \delta Q_t &= \frac{1}{2} m \circ d[\omega_t^2 x_t^2] + \frac{1}{2} k_t \circ d[x_t^2] \\
 &= \frac{1}{4} m \circ d \left[\frac{\omega_t^2 V_{R,t}^2}{G} \right] + \frac{1}{4} k_t \circ d \left[\frac{V_{R,t}^2}{G} \right] \\
 &= \frac{k_B T_h}{2\omega_1^2} \circ d \left[\frac{\omega_t^2 V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \right] + \frac{k_B T_h}{2\omega_1^2} \omega_t^2 \circ d \left[\frac{V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \right]
 \end{aligned} \tag{3.86}$$

En appliquant Stratonovich on obtient :

$$\frac{\delta Q_t}{k_B T_h} = \frac{1}{2\omega_1^2} \left[\frac{\omega_{t+dt}^2 V_{R,t+dt}^2 - \omega_t^2 V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \right] + \frac{1}{4\omega_1^2} (\omega_t^2 + \omega_{t+dt}^2) \left[\frac{V_{R,t+dt}^2 - V_{R,t}^2}{\langle V_R^2 \rangle_1} \right] \tag{3.87}$$

3.8.2 Impact du bruit

Nous avons déjà avancé un argument pour soustraire le bruit de fond qui est celui de l'amélioration de la correction de mesure sur le détecteur synchrone. Nous voulons à présent étudier l'effet du bruit sur les grandeurs thermodynamiques pour avoir une autre perspective

sur son impact. Supposons que nous mesurons un bruit blanc gaussien x_b en plus de notre déplacement x , les deux signaux étant décorrélés. Pour le travail le calcul devient alors :

$$\begin{aligned}
 \langle W \rangle &= \left\langle \int \frac{1}{2} (x + x_b)^2 \circ dk \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int (\langle x^2 \rangle + \langle x_b^2 \rangle + 2 \langle x x_b \rangle) \circ dk \\
 &= \frac{1}{2} \int (\langle x^2 \rangle + \langle x_b^2 \rangle + 0) \circ dk \\
 &= \frac{1}{2} \int \langle x^2 \rangle dk + \frac{\langle x_b^2 \rangle}{2} (k_f - k_i)
 \end{aligned} \tag{3.88}$$

On définit $\Delta k = k_f - k_i$. Comme l'écart entre les états initial et final est faible on peut écrire au premier ordre $\ln(k_f/k_i) = \ln(1 + \Delta k/k_i) \sim \Delta k/k_i$. Tant que l'écart en fréquence et donc en raideur est faible on peut donc écrire, tant pour une branche isotherme que pour une branche adiabatique :

$$\begin{aligned}
 \langle W \rangle &\sim \frac{k_B T}{2} \frac{\Delta k}{k_i} + \frac{\langle x_b^2 \rangle}{2} (k_f - k_i) \\
 &= \frac{\langle x^2 \rangle_i}{2} (k_f - k_i) + \frac{\langle x_b^2 \rangle}{2} (k_f - k_i)
 \end{aligned} \tag{3.89}$$

Ou on a appliqué le théorème de l'équipartition de l'énergie au point de départ i de la branche. Comme notre ratio signal sur bruit est faible (typiquement 2) $\langle x_b^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle_i$ sont proches et les deux termes de l'équation précédente sont du même ordre. Pour une mesure correcte du travail il est donc indispensable de soustraire le bruit.

On fait le même raisonnement avec le calcul de la chaleur :

$$\begin{aligned}
 \langle Q \rangle &= \left\langle \int k(x + x_b) \circ d(x + x_b) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int k \circ d \langle (x + x_b)^2 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int k \circ d \langle (x^2 + x_b^2 + 2x x_b) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int k \circ d \langle x^2 \rangle + \frac{1}{2} \int k \circ d \langle x_b^2 \rangle + 0
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

Le premier terme est celui que nous cherchons, le second s'annule car la valeurs RMS du bruit de fond n'est pas impactée par la transformation ($d \langle x_b^2 \rangle = 0$). Pour la chaleur la soustraction du bruit n'est pas utile.

Le rendement est évalué à partir d'un ratio entre un travail et une chaleur. Comme la mesure du travail est impactée par le bruit et que la mesure de la chaleur ne l'est pas il est certain que la mesure de rendement va être faussée également. Nous avons donc tout intérêt à soustraire le bruit de fond.

3.9 Moyennage du signal

3.9.1 Reproduction des données d'une rampe

Dans cette section nous allons nous intéresser à la reproduction de données en vue de simulations. Notre problématique est la suivante : la mesure de la chaleur est extrêmement bruitée. Pour les variations de fréquence que nous avons l'ordre de grandeur du travail et de la chaleur est de l'ordre du $mk_B T$. Comme nous le verrons par la suite l'incertitude sur le travail est en deçà, ce qui nous permet de le mesurer assez facilement. En revanche l'incertitude sur la chaleur est de l'ordre de $k_B T$, ce qui rend sa mesure délicate. Pour obtenir sa valeur il faut donc au choix : faire une mesure assez longue pour sortir du bruit, ce qui implique la stabilité du système sur un temps suffisamment long, ou bien trouver un moyen de réduire l'incertitude. Les simulations ont pour but d'explorer cette deuxième possibilité, il nous faut donc être capable de générer aléatoirement des données correspondant à une transformation thermodynamique. Pour cela nous allons dans un premier temps nous intéresser à la distribution statistique des signaux de tension mesurés sur un palier pour ensuite reproduire une rampe isotherme. Ces simulations sont réalisées avec Python.

Dans un premier temps nous nous intéressons au signal de tension en phase V_X issu d'une mesure au détecteur synchrone. Nous nous plaçons à $V_T = 0V$ et l'injection de bruit est constante avec $V_s = 0V$. La mesure se fait pendant une minute avec un échantillonnage de $14400Sa/s$. Ce signal est aléatoire car il est issu de l'excitation de l'échantillon par un bruit blanc gaussien et nous sommes dans le cas d'un mouvement Brownien. Le nombre d'échantillons obtenus est grand au vu de la durée de l'acquisition et du taux d'échantillonnage, donc d'après le théorème de la limite centrale [35, 36, 37] la distribution statistique qui décrit notre mesure sera une gaussienne de toute façon.

La figure 3.22 montre l'histogramme tiré de cette mesure et l'ajustement par une distribution gaussienne. Cela nous permet d'en tirer la moyenne et l'écart type caractéristique de notre vibration. On trouve alors pour la moyenne $\mu = 4,95nV$ et pour l'écart type $\sigma = 29,64\mu V$. C'est ce qui est attendu pour un mouvement Brownien : en moyenne le déplacement est nul mais l'écart type non nul indique que le système explore une certaine portion de l'espace qui l'entoure.

On peut maintenant simuler une autre mesure de V_X en générant aléatoirement un jeu de données issu d'une distribution Gaussienne avec les mêmes caractéristiques (variance et moyenne). On utilise pour cela le package *random* de *numpy*. Ceci est illustré en figure 3.23. On peut voir qu'on a un généré un jeu de données dont l'évolution temporelle est différente mais qui répond à la même statistique.

On veut maintenant être capables de simuler une rampe. Or lors de ce type de mesure on utilise $V_R^2 = V_X^2 + V_Y^2$. V_X et V_Y ont les mêmes distributions car la phase est aléatoire. Si V_X a une distribution gaussienne de moyenne μ et d'écart type σ on peut alors définir la variable centrée réduite $V'_X = (V_X - \mu)/\sigma$ qui suit une loi normale de moyenne nulle et d'écart type unitaire. Nous allons nommer $\varphi(x)$ la densité de probabilité d'une telle loi normale et $\chi^2(x, k)$ la densité de probabilité d'une distribution chi carré de dimension k [38].

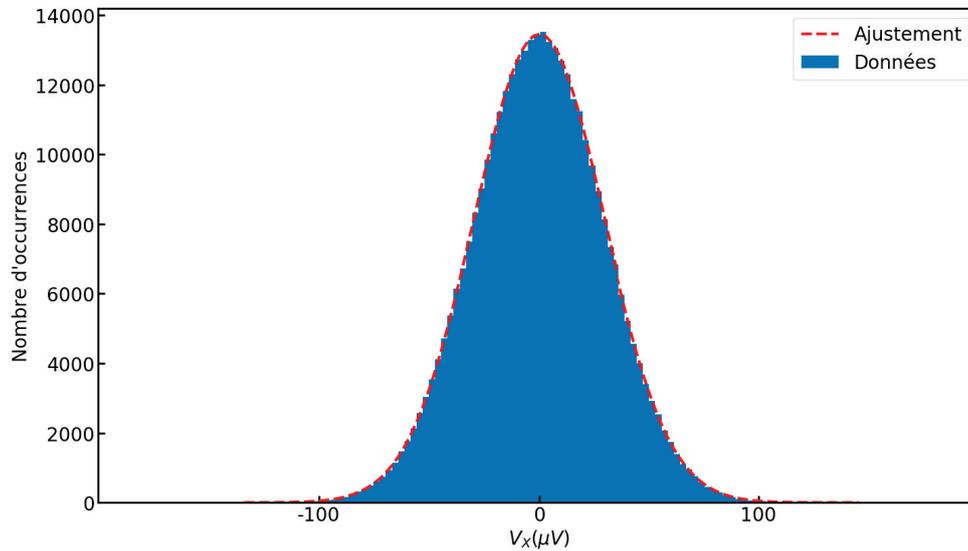


Figure 3.22 – Histogramme de la mesure de V_X sur une durée de 1 minute avec un échantillonnage de $14400 Sa/s$. Cet histogramme est ajusté avec une gaussienne et on trouve pour la moyenne $\mu = 4,95 nV$ et pour l'écart type $\sigma = 29,64 \mu V$.

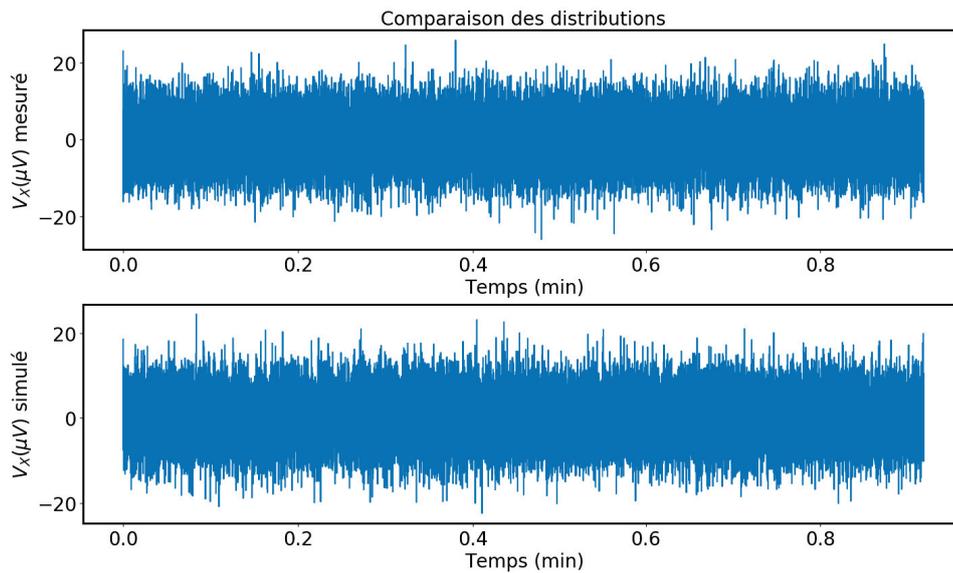


Figure 3.23 – Comparaison des histogrammes obtenus via les données de mesure et la génération aléatoire de données issues d'une statistique Gaussienne.

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \\ \chi^2(x, k) &= \begin{cases} \frac{x^{k/2-1} \exp(-\frac{x}{2})}{2^{k/2} \Gamma(\frac{k}{2})} & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.91)$$

Avec $\Gamma(k/2)$ la fonction gamma, notamment $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. Nous connaissons la distribution de V'_X mais nous avons besoin de la distribution de V'^2_X . Pour cela nous utilisons la technique de transformation des distributions. Soit X une variables aléatoire suivant une densité de probabilité connue $f_X(x)$. Soit une nouvelle variable aléatoire Y obtenue par transformation monotone de $X : Y = g(X)$. Alors la densité de probabilité de la variable aléatoire Y est obtenue par :

$$f_Y(y) = \left| \frac{d}{dy} (g^{-1}(y)) \right| f_X(g^{-1}(y)) \quad (3.92)$$

Avec g^{-1} la fonction réciproque de g . Dans le cas qui nous intéresse nous avons $X = V'_X$, $Y = V'^2_X$ et $g : x \rightarrow x^2$ qui n'est pas monotone (pour une valeur de x^2 nous avons deux valeurs possibles de x). La fonction inverse est la fonction racine. Dans ce cas nous pouvons utiliser une extension de la formule (3.92) sur chaque sous ensemble où la fonction g est monotone :

$$f_Y(y) = \sum_{k=1}^n \left| \frac{d}{dy} (g_k^{-1}(y)) \right| f_X(g_k^{-1}(y)) \quad (3.93)$$

Où n est le nombre de solutions de $g(x) = y$ et $g_k^{-1}(y)$ sont ces solutions. Pour notre fonction g nous avons comme dit précédemment deux solutions et les fonctions inverses sont $x = \pm\sqrt{y}$. L'application de la formule (3.93) nous donne :

$$\begin{aligned} f_Y(y) &= \frac{1}{2\sqrt{2\pi y}} \exp\left(-\frac{1}{2}\sqrt{y}^2\right) + \frac{1}{2\sqrt{2\pi y}} \exp\left(-\frac{1}{2}\sqrt{y}^2\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi y}} \exp\left(-\frac{y}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.94)$$

On trouve donc que si V'_X suit une loi normale de moyenne nulle et d'écart type unitaire alors V'^2_X suit une distribution χ^2 de dimension 1 . En sachant cela on peut générer :

$$V^2_X = \sigma^2 V'^2_X + 2\mu V_X - \mu^2 \quad (3.95)$$

Avec V'^2_X décrit par la loi χ^2 et V_X décrit par la loi gaussienne avec les paramètres estimés précédemment. On conserve le μ mesuré car il n'est pas exactement nul même s'il est proche de 0.

Pour générer une rampe isotherme, on applique une tension V_T , ce qui a pour effet de changer la fréquence du système et donc $\langle V^2_R \rangle$ via l'équipartition de l'énergie. Simuler une rampe revient donc à impacter la variance de nos distributions. Comme précédemment nous allons comparer le résultat de simulation avec une expérience pour vérifier que nous

sommes fidèles aux données que l'on mesure. La mesure est effectuée avec une rampe de V_T similaire à ce qui est présenté en figure 3.21 mais sans la partie adiabatique ; nous avons donc une rampe montante, un plateau à $V_T = 0,8V$ (que nous allons repérer par l'indice 2) soit environ $1kHz$ de tuning dans ce cas, un rampe descendante et un plateau à $V_T = 0V$ (que nous allons repérer par l'indice 1). Chaque partie dure 1 minute et V_R^2 est mesuré avec un échantillonnage de $14400Sa/s$. Un logiciel Labview qui gère l'acquisition des données se charge également de séparer les points des différentes parties de la transformation (les plateaux et les rampes) grâce au signal TTL sorti du Tektronix qui gère la rampe et mesuré par le détecteur synchrone (signal auxiliaire en face arrière de l'appareil).

Pour la simulation nous allons seulement utiliser le plateau à $V_T = 0V$ qui va nous donner $\langle V_R^2 \rangle_1$ et la rampe montante qui va nous donner notre distribution de référence. Pour obtenir les variances sur toute la rampe on utilise l'équipartition de l'énergie. On sait que sur une rampe isotherme où la température est constante les états 1 et 2 sont reliés par la relation : $f_1^2 \langle V_R^2 \rangle_1 = f_2^2 \langle V_R^2 \rangle_2$. Nous créons donc une rampe de variance avec le même nombre de points régulièrement espacés que sur les données V_R^2 de la rampe montante. Les valeurs varient entre le $\langle V_R^2 \rangle_1$ mesuré et $\langle V_R^2 \rangle_2 = \langle V_R^2 \rangle_1 f_1^2 / f_2^2$ (nous avons besoin pour cela de mesurer les fréquences). Pour générer la tension associée à cette nouvelle variance de la distribution nous utilisons l'équation (3.95) en chaque point de la rampe. Comme V_X et V_Y ont quasiment la même distribution on a $\langle V_X^2 \rangle \sim \langle V_Y^2 \rangle = \langle V_R^2 \rangle / 2$. Nous générons deux points pour avoir V_X^2 et V_Y^2 , la moyenne μ reste la même mais nous utilisons la variance $\langle V_R^2 \rangle / 2$ du point où nous sommes actuellement. Finalement nous sommions pour avoir V_R^2 . Le résultat obtenu est montré en figure 3.24. On peut voir qu'on reproduit les mêmes caractéristiques statistiques (la distribution est dominée par la partie en χ^2). On remarque que dans la distribution expérimentale on a un certain nombre de valeurs négatives. Cela vient du fait que l'on soustrait un bruit. Nous ne cherchons pas à reproduire cette caractéristique dans nos simulations.

Avec les valeurs de V_R^2 et de fréquences associées on peut calculer un travail et une chaleur sur cette rampe unique simulée. Pour les fréquences on utilise les fréquences mesurées lors d'une expérience de rampe. Cette mesure de fréquence se fait de la façon suivante : on mesure la fréquence à $V_T = 0V$ et à $V_T > 0V$ avant l'expérience. La tension varie linéairement en fonction de V_T entre ces deux points et ces mesures nous donnent le coefficient directeur. En cours d'expérience la mesure de V_T sur le détecteur synchrone nous permet de remonter à la valeur de la fréquence.

Remarque : dans le descriptif expérimental final nous avons précisé ne pas mesurer la fréquence pour diminuer le bruit. Ces simulations ont été faites lorsque la mesure de fréquence était encore effectuée en cours de rampe. Nous verrons l'effet du passage à des fréquences simulées dans la section 3.10.2.1. L'incidence sur les résultats de simulation est minimale et concerne l'écart type sur le travail.

Avec les valeurs de fréquence mesurées aux extrémités de la rampe on en déduit que le travail théorique est de $-5,74mk_B T$ (avec l'équation (3.18)) et la chaleur est l'opposé. Sur cette rampe simulée on trouve $-4.447mk_B T$ pour le travail et $1704,989mk_B T$ pour la chaleur. Ceci illustre bien le problème, pour le travail nous sommes proches de la bonne valeur et donc moyenné sur plusieurs rampes nous permettra de converger assez rapidement. Par contre pour la chaleur nous sommes trois ordres de grandeur au dessus de la valeur attendue. En pratique nous avons un écart type σ élevé et il nous faudra un nombre conséquent de points pour converger (car l'erreur diminue en σ/\sqrt{N} avec N le nombre de mesures).

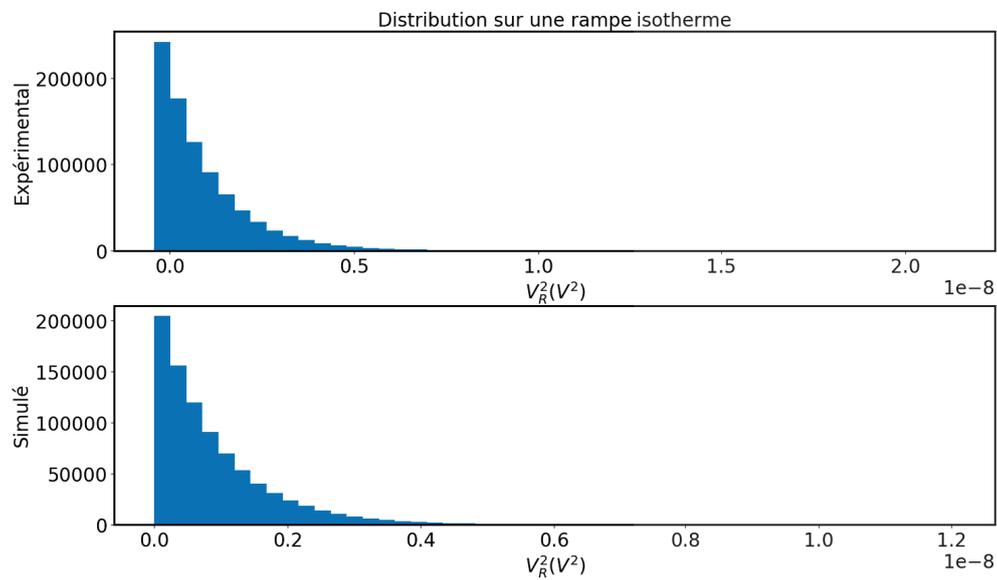


Figure 3.24 – Comparaison de l’histogramme des valeurs de V_R^2 sur la mesure d’une rampe isotherme et sur une simulation. On a utilisé $\langle V_R^2 \rangle_1 = 8,87 \cdot 10^{-10} V^2$, $f_1 = 175684,16 Hz$ et $f_2 = 174678,69 Hz$. Les fréquences ont été mesurées séparément à l’analyseur de spectre. On remarque sur l’histogramme du haut que le premier bin est situé à gauche de 0 et nous avons donc des valeurs négatives. Cela vient du fait que pendant la mesure nous soustrayons le bruit de fond mesuré en amont.

3.9.2 Statistique sur plusieurs rampes

Nous savons maintenant reproduire une rampe numériquement, ce qui nous permet de faire des test sur le traitement de données. On reprend la méthode précédente mais on génère 500 rampes différentes. Ensuite on peut extraire un travail moyen et une chaleur moyenne sur ces rampes. En plus de cela nous allons appliquer sur les données de V_R^2 un *decimate* (ou moyenne glissante). Le principe est de réduire l'échantillonnage en moyennant des paquets de points. Concrètement supposons qu'on ait N points et qu'on applique un *decimate* avec un taux de 100 au final on aura $n = N/100$ points et chaque point de l'ensemble $\{n\}$ est la moyenne de 100 points adjacents de l'ensemble $\{N\}$ (les groupes de 100 points ne se chevauchant pas). L'objectif est de réduire l'écart type sur V_R^2 et de voir si l'écart type sur la chaleur s'en trouve réduit sans générer pour autant de biais statistique. Étant donné qu'analytiquement on a une formule complexe le problème n'est pas évident à traiter. Pour cette raison il est plus simple d'effectuer des simulations. Les résultats seront présentés avec un taux de *decimate* croissant.

La figure 3.25 présente les résultats pour le travail et la chaleur avec un *decimate* de 100 (sachant que sur la rampe nous avons 863576 points). Les valeurs théoriques sont représentées par la ligne pleine bleue. Les valeurs obtenues ainsi que les écarts types sont résumés dans la table 3.1. On peut voir que la valeur de travail converge au bout de 500 rampes pour le travail sans *decimate*. Cependant l'application d'un *decimate* même faible réduit drastiquement le temps de convergence. Cela se voit sur l'écart type puisqu'on gagne environ deux ordres de grandeur. La valeur moyenne atteinte est la bonne, nous n'avons pas généré de biais. Au premier abord sur la courbe on gagne en temps de convergence et en précision pour la chaleur. En effet sans *decimate* la chaleur n'a toujours pas convergé avec 500 rampes. Cependant en regardant les valeurs, bien qu'on ait gagné en écart type (un ordre de grandeur), celui-ci reste deux ordres de grandeur supérieur à la valeur moyenne théorique. Le *decimate* de 100 n'est donc pas encore suffisant pour la chaleur, nous pouvons encore pousser le processus plus loin.

	Travail ($mk_B T$)	Chaleur ($mk_B T$)
Valeur théorique	-5,7401	5,7401
Brute	$-5,7561 \pm 1,517$	$34,6932 \pm 1394,34$
Decimate 100	$-5,7364 \pm 6,67.10^{-3}$	$-1,1076 \pm 139,3$
Decimate 5000	$-5,6801 \pm 6,08.10^{-3}$	$6,4146 \pm 20,67$
Decimate 15000	$-5,5758 \pm 6,27.10^{-3}$	$5,6617 \pm 11,19$

Table 3.1 – Valeurs obtenues par simulation pour le travail et la chaleur pour différents *decimate* ainsi que les écarts types associés. La valeur attendue et le résultats sans *decimate* sont indiqués à titre de comparaison. Ces résultats sont issus de la génération de 500 rampes.

La figure 3.26 présente les résultats avec un *decimate* bien plus élevé de 5000. Pour le travail on note toujours une accélération de la convergence. En revanche on voit aisément que la valeur moyenne atteinte n'est plus la bonne. Pour le travail un *decimate* trop important dégrade la mesure, on se limitera donc à un taux de 100 dans la partie expérimentale. Pour la chaleur en revanche on converge toujours vers la bonne valeur et la zone de variation se resserre. On voit dans les valeurs de la table 3.1 qu'on a encore gagné un ordre de grandeur dans l'écart type. On a maintenant le bon signe pour la valeur moyenne et celle-ci est bien plus proche de la valeur théorique (on a 12% d'erreur contre plus de 100% auparavant).

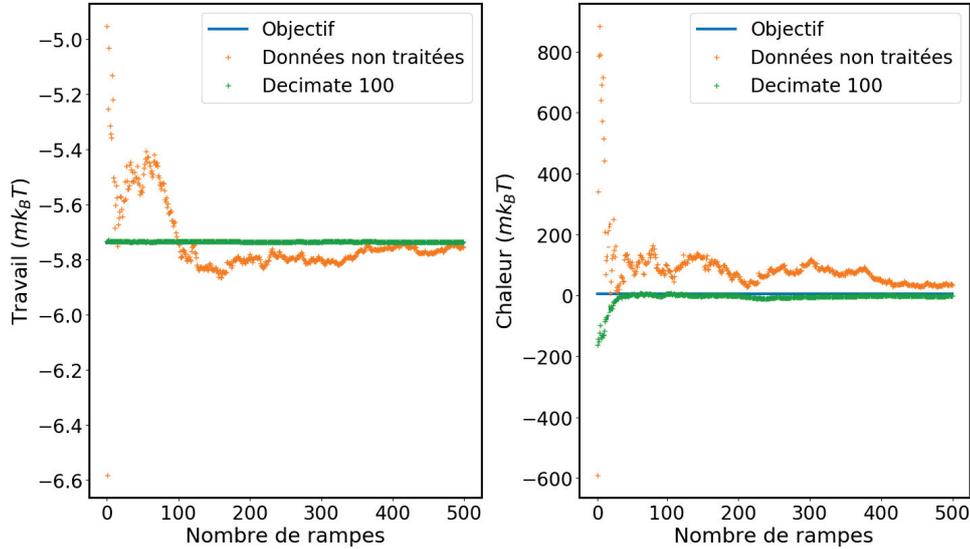


Figure 3.25 – Convergence du travail et de la chaleur pour 500 rampes isothermes simulées. Le decimate appliqué est de 100 sur 863576 points, il nous reste 8635 points sur la rampe.

La figure 3.27 présente les résultats avec un dernier decimate de 15000. La conclusion reste la même pour le travail, la nouvelle augmentation du decimate a encore dégradé la valeur moyenne vers laquelle les simulations convergent. Au niveau de l'écart type nous n'avons d'ailleurs rien gagné en passant de 100 à 5000 ou 15000. Pour la chaleur l'effet est encore positif. Le gain est réduit sur l'écart type où nous avons gagné un facteur 2, ce qui reste appréciable. L'erreur sur la valeur moyenne est de 1,4% cette fois. Ces résultats semblent indiquer qu'il n'y a pas de limite au decimate que l'on peut appliquer sur la chaleur et l'on serait tenté d'augmenter encore le taux. Cependant il faut noter qu'avec ce decimate de 15000 il ne nous reste plus que 57 points sur la rampe, ce qui commence à faire peu. De plus nous verrons par la suite qu'expérimentalement nous obtenons des écarts types plus élevés qu'en simulation, ce qui nuance le gain du passage de 5000 à 15000. Pour éviter de trop réduire le nombre de points sur les rampes, ce qui fatalement devrait entraîner des erreurs, nous nous limiterons en général à des decimate inférieurs à 10000.

3.10 Réalisation expérimentale

Nous présentons les résultats de mesure que nous avons obtenus. Cette section traitera en premier de l'obtention de rapports fiables entre les plateaux dans les rampes de tension (pour les cycles ces plateaux nous servent de point de contrôle), soit une étude statique. Nous passerons ensuite à la partie dynamique avec dans un premier temps la réalisation de rampes isothermes seules qui illustreront les résultats de simulation sur le decimate et l'intérêt de la correction de la fonction de réponse du détecteur synchrone. Puis dans un second temps nous présenterons les premiers résultats de cycle complet de Carnot que nous avons obtenus. Nous aborderons tout au long de cet exposé les difficultés qui ont limité nos résultats.

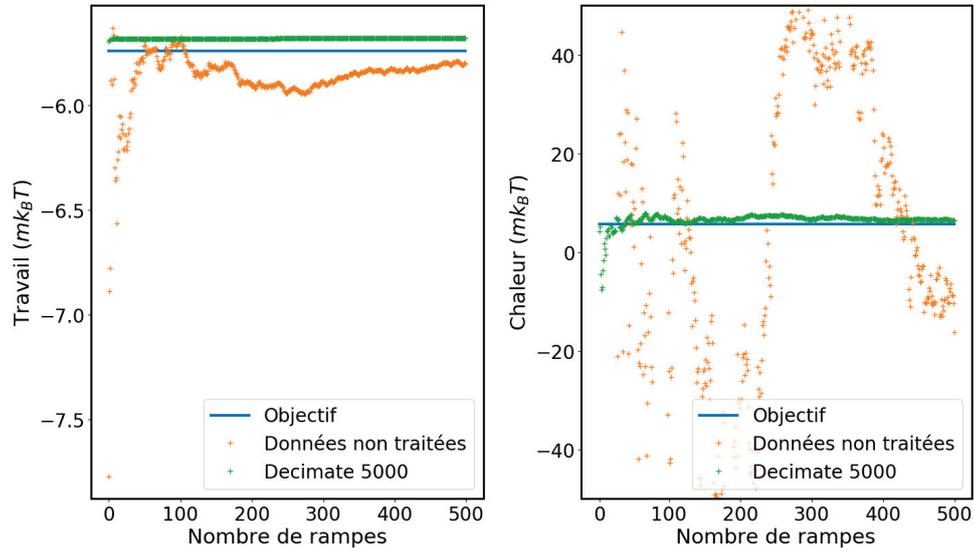


Figure 3.26 – Convergence du travail et de la chaleur pour 500 rampes isothermes simulées. Le decimate appliqué est de 5000 sur 863576 points, il nous reste 172 points sur la rampe. Nous zoomons sur la courbe de chaleur pour avoir une meilleure visibilité.

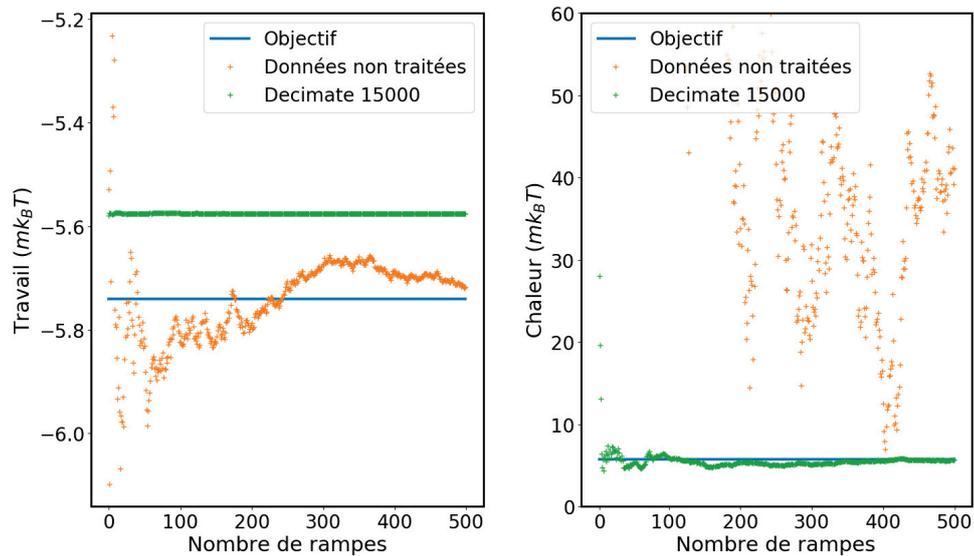


Figure 3.27 – Convergence du travail et de la chaleur pour 500 rampes isothermes simulées. Le decimate appliqué est de 15000 sur 863576 points, il nous reste 57 points sur la rampe. Nous zoomons sur la courbe de chaleur pour avoir une meilleure visibilité.

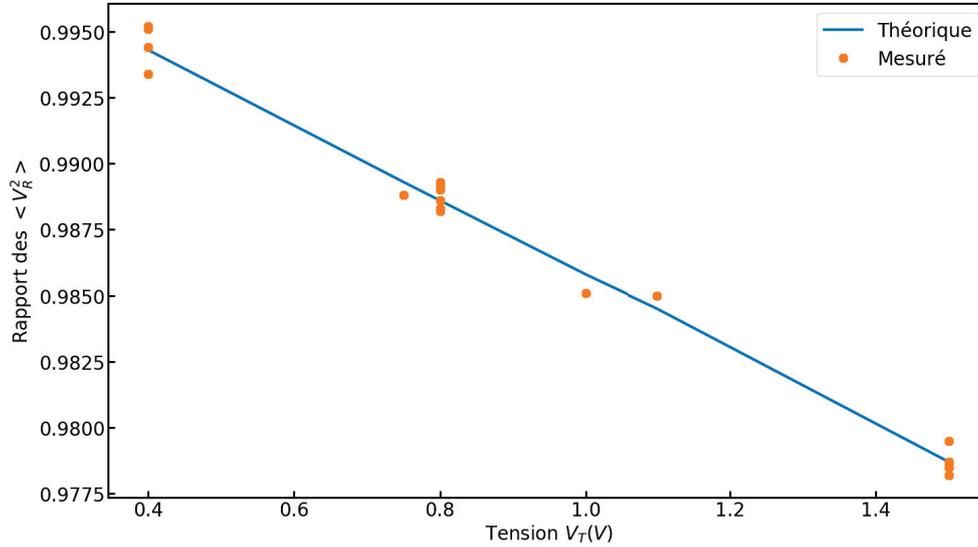


Figure 3.28 – Rapports de variance mesurés en fonction de la tension de tuning V_T . Le rapport théorique est déterminé par le rapport des fréquences. Les résultats présentés sont pour les extrémités de transformation isothermes. L’erreur avec le rapport théorique est inférieure à 0,1% pour tous les points.

3.10.1 Mesures statiques

Cette première partie s’intéresse aux résultats obtenus dans un régime statique, c’est à dire que l’on mesure seulement les plateaux de la rampe de tension en figure 3.21. Plus précisément on mesure la tension V_R^2 (moins le bruit et avec la correction du détecteur synchrone) pendant 60s pour deux valeurs de V_T successivement (on part toujours de $V_T = 0V$ qui est le départ du cycle puis on applique un $V_T > 0$). Ensuite pour chaque tronçon de 60s on évalue la variance $\langle V_R^2 \rangle$ et on vérifie qu’en moyenne le rapport de ces variances converge vers la valeur fixée par l’équipartition de l’énergie. Donc pour une rampe isotherme $\langle V_R^2 \rangle_1 / \langle V_R^2 \rangle_2 = (f_2/f_1)^2$ et pour une rampe adiabatique $\langle V_R^2 \rangle_2 / \langle V_R^2 \rangle_3 = f_3/f_2$ (voir équations (3.66) et (3.67)). Les mesures statiques ont toujours été testées sur des rampes isothermes mais la dernière égalité est utile pour les vérifications de rapport sur le cycle complet.

Les résultats de ces mesures sont présentés en figure 3.28. On peut y voir l’évolution du rapport en fonction de la tension V_T . Les points de mesures sont répartis sur une gamme de $1,5V_T$ qui est notre incursion maximale. L’écart entre les points de mesure et la théorie est inférieur à 0,1% pour chaque point, pourtant au vu de la variation du rapport en fonction de la tension il peut être difficile de discriminer des rapports pour des tensions V_T proches. Il vaut donc mieux utiliser notre incursion au maximum. Typiquement pour ces résultats nous avons mesuré 400 à 500 plateaux (pour chaque tension), ce qui représente 13 à 14 heures de mesures. Quelques mesures ont duré un ou deux jours et une mesure a convergé rapidement avec une centaine de plateaux soit 3 heures environ.

Pour les tensions auxquelles nous avons le plus de points nous observons une certaine

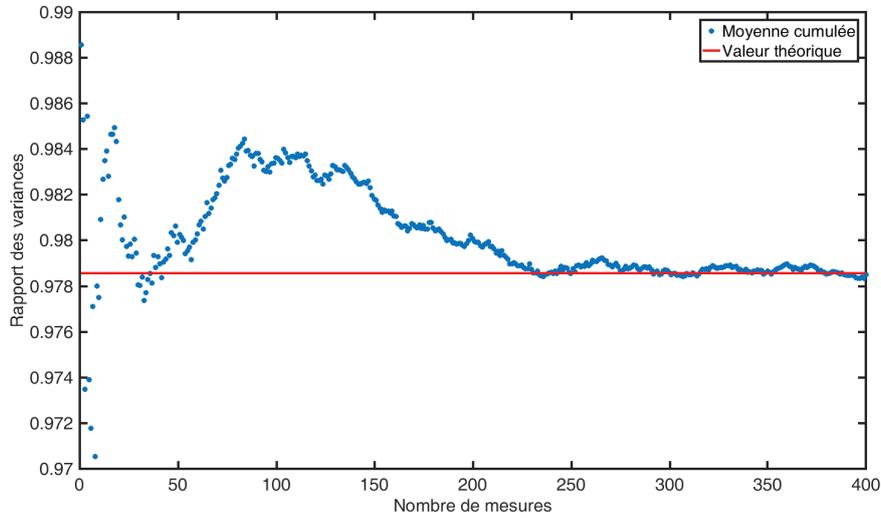


Figure 3.29 – Moyenne cumulée du rapport des V_R^2 en fonction du nombre de mesures. La moyenne converge pour fluctuer faiblement autour d’une valeur stable. Dans ce cas la mesure converge vers la valeur théorique (trait rouge plein).

reproductibilité dans les mesures. Les mesures pour 0.8, 1, 1.1 et une partie de $1.5V_T$ ont été effectuées d’affilée pendant une période restreinte de quelques jours et toutes les mesures ont convergé vers la bonne valeur. Nous n’avons pas de points au delà de $1.5V_T$ qui a été l’incursion maximale utilisée pour tous nos tests. On s’attend à une tension limite au delà de laquelle les rapports se dégradent par rapport à la théorie pour des raisons évoquées précédemment. On peut commencer à voir apparaître des déflexions qui modifient le signal en fonction de la tension appliquée, le bruit injecté peut devenir dépendant de V_T , on peut avoir une rotation des polarisations mécaniques qui modifie le signal également...

Pour contrôler la valeur de rapports obtenue nous utilisons le tracé en figure 3.29 qui présente la moyenne cumulée du rapport des variances en fonction du nombre de mesures. Avec peu de mesures le rapport moyen fluctue beaucoup. Le nombre de points augmentant, les fluctuations diminuent pour osciller plus faiblement autour d’une valeur stable. Dans les cas où la mesure est bonne cette valeur est la valeur théorique. Sur la figure 3.29 on a bien une convergence du rapport moyen vers la valeur théorique attendue qui est représentée par un trait plein en rouge. Sur cette mesure on avait $r_{th} = 0,9786$ et on a mesuré $\langle V_{R,1}^2/V_{R,2}^2 \rangle = 0,9785 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ où l’erreur est obtenue via σ/\sqrt{N} avec σ l’écart type de la série de donnée et N le nombre de points (ici $N = 400$). Ceci est une valeur typique d’erreur pour nos mesures. Sur des mesures avec plus de points on peut descendre dans les quelques 10^{-4} .

Nous sommes donc capables de mesurer les tensions avec suffisamment de précision pour obtenir les bons rapports en fonction du tuning, le signal suit l’évolution attendue. Nous pouvons dès lors réaliser des mesures dynamiques en appliquant les rampes de tension.

3.10.2 Mesures dynamiques

3.10.2.1 Rampes isothermes

Dans un premier temps nous présentons des mesures de rampes isothermes qui nous ont servi de cas d'étude pour les tests de moyennage et de correction de la fonction de réponse. La rampe de tension est appliquée à l'échantillon (via la contre électrode). Le signal V_R^2 est mesuré en continu sur une bande passante de $3kHz$ autour de la fréquence centrale du détecteur synchrone (qui est choisie médiane par rapport aux fréquences des extrémités de la rampe). Le taux d'échantillonnage est de $14400Sa/s$. Le signal TTL du générateur de la rampe nous permet en cours de mesure de séparer les différentes portions de la transformation (rampes et plateaux). La fréquence est simulée comme variant linéairement entre les deux valeurs sur les plateaux mesurées en amont et renseignées dans le programme. Les corrections suivantes sont appliquées dans l'ordre au signal de tension V_R^2 : rotation pour repasser dans le bon référentiel, soustraction du bruit, correction de la réponse du détecteur synchrone. Ensuite on calcule le travail et la chaleur trois fois : une fois normalement et deux fois avec deux decimate différents, ce qui permet de comparer les valeurs obtenues. Par soucis de mémoire nous ne pouvons pas sauvegarder toutes les valeurs de tension pour toutes les rampes. Cependant à la première itération nous stockons ces valeurs et à chaque itération suivante nous sommions les nouvelles valeurs. En post processing il ne reste plus qu'à diviser ces valeurs par le nombre de rampes mesurées pour obtenir la valeur moyenne du signal en chaque point d'acquisition sur la rampe. Le résultat est présenté en figure 3.30, nous avons en outre appliqué un decimate de 5000 en post processing pour améliorer la visibilité. En trait plein rouge nous avons la valeur moyenne de tension mesurée pour les plateaux et l'évolution théorique du signal calculée à partir des fréquences et de la valeur moyenne du signal sur le plateau bas pour les rampes. On voit donc que la valeur atteinte sur le plateau haut est un peu inférieure à la valeur attendue, ce qui implique un rapport $\langle V_{R,1}^2/V_{R,2}^2 \rangle$ plus grand que prévu (en théorie on attend 0,9886, en pratique on mesure $0,9893 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ ⁸).

La table 3.2 présente les résultats pour le travail et la chaleur sur les rampes et ce pour les différentes valeurs de decimate. Nous avons 212 rampes de $240s$ ($60s$ par portion) sur cette mesure soit environ $14h$ d'acquisition.

	Travail montant	Chaleur montante	Travail descendant	Chaleur descendante
Valeur théorique	-5,7382	5,7382	5,7382	-5,7382
Brute	$-5,7326 \pm 1,49$	$77,07 \pm 2180$	$5,7422 \pm 1,62$	$194,704 \pm 990$
Decimate 5000	$-5,685 \pm 94,5 \cdot 10^{-3}$	$15,83 \pm 248$	$5,6771 \pm 98,10^{-3}$	$-7,92 \pm 250$
Decimate 15000	$-5,5804 \pm 93,3 \cdot 10^{-3}$	$12,3 \pm 151$	$5,5752 \pm 96,2 \cdot 10^{-3}$	$-0,12 \pm 155$

Table 3.2 – Résultats pour le travail et de la chaleur sur les différentes portions de la rampe (montant et descendant), avec des decimate différents. La valeur après \pm est l'écart type de la série de données. On a ici 212 mesures et le tuning est de $V_T = 0,8V$. Les énergies sont exprimées en $mk_B T$.

En ce qui concerne le travail la conclusion est la même que pour la partie simulations : appliquer un decimate trop important dégrade la valeur de convergence. Dans ce cas il vaut mieux utiliser les données sans decimate. L'écart type sans decimate est du même ordre de grandeur que celui des simulations. En revanche quand on applique le decimate l'écart type est plus grand lors des mesures. Dans les simulations nous avons considéré que la statistique dont les données sont issues était immuable, ce qui n'est pas le cas en pratique à cause des

⁸. Après \pm on donne l'erreur soit σ/\sqrt{N} avec σ l'écart type de la série et N le nombre de points).

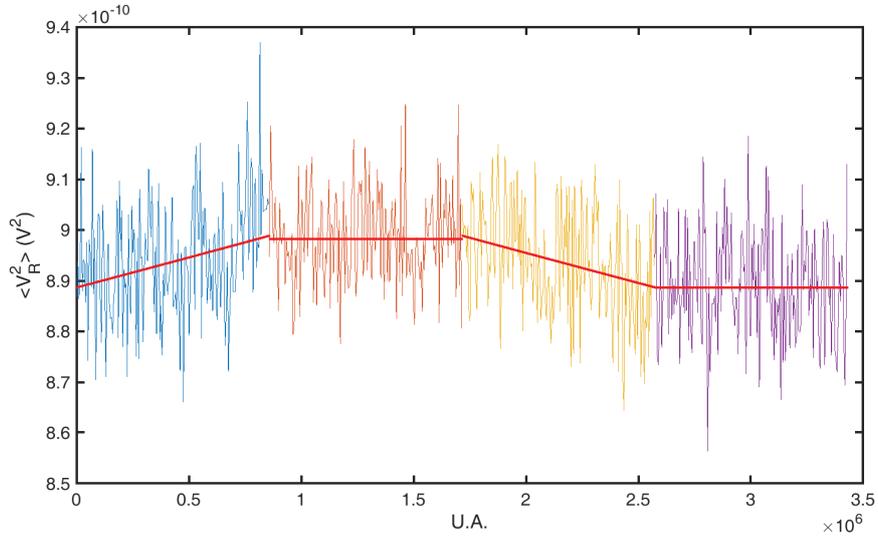


Figure 3.30 – Mesure de rampe isotherme montante et descendante, plus les deux plateaux pour vérifier qu’on a le bon rapport. Les abscisses représentent le nombre de points. Les traits pleins rouges représentent la valeur moyenne du signal pour les plateaux. Pour les rampes il s’agit de l’évolution théorique du signal calculée à partir des valeurs de fréquence et de la valeur moyenne du signal sur le plateau bas. Entre le plateau haut et le plateau bas on applique $V_T = 0,8V$.

dérives. De même la fréquence de résonance change. Il n’est donc pas surprenant d’avoir un écart type plus grand en pratique car nous n’avons pas pris en compte toutes les sources de bruit dans la simulation.

En ce qui concerne la chaleur nous constatons une diminution intéressante de l’écart type lors du decimate. On arrive à des valeurs moyennes qui sont du bon ordre de grandeur, sans arriver toutefois à converger vers la bonne valeur car l’écart type est de l’ordre de $100mk_B T$ pour une valeur d’attente de $10mk_B T$ (ce qui impliquerait d’avoir 10000 points pour réduire l’erreur à 1%). Le passage de 5000 à 15000 en decimate n’apporte pas grand chose niveau écart type et les valeurs atteinte sont un peu meilleures pour le decimate de 5000.

A cette mesure nous ajoutons les points d’une autre mesure prise le lendemain. les valeurs obtenues sont présentées dans la table 3.3.

	Travail montant	Chaleur montante	Travail descendant	Chaleur descendante
Valeur théorique	-5,7678	5,7678	5,7678	-5,7678
Brute	$-5,7632 \pm 108.10^{-3}$	$87,98 \pm 2470$	5.7748 ± 101.10^{-3}	$62,339 \pm 1200$
Decimate 5000	$-5.7060 \pm 107,5.10^{-3}$	$-12,609 \pm 209$	5.7177 ± 100.10^{-3}	$-4,698 \pm 234$
Decimate 15000	$-5.6057 \pm 105,8.10^{-3}$	$2,2266 \pm 144$	$5.6165 \pm 98,6.10^{-3}$	$6,431 \pm 133$

Table 3.3 – Résultats pour le travail et de la chaleur sur les différentes portions de la rampe (montant et descendant), avec des decimate différents. La valeur après \pm est l’écart type de la série de données. Cette mesure a été faite le lendemain de la mesure de la table précédente. On a ici 218 mesures et le tuning est de $V_T = 0,8V$. Les énergies sont exprimées en $mk_B T$.

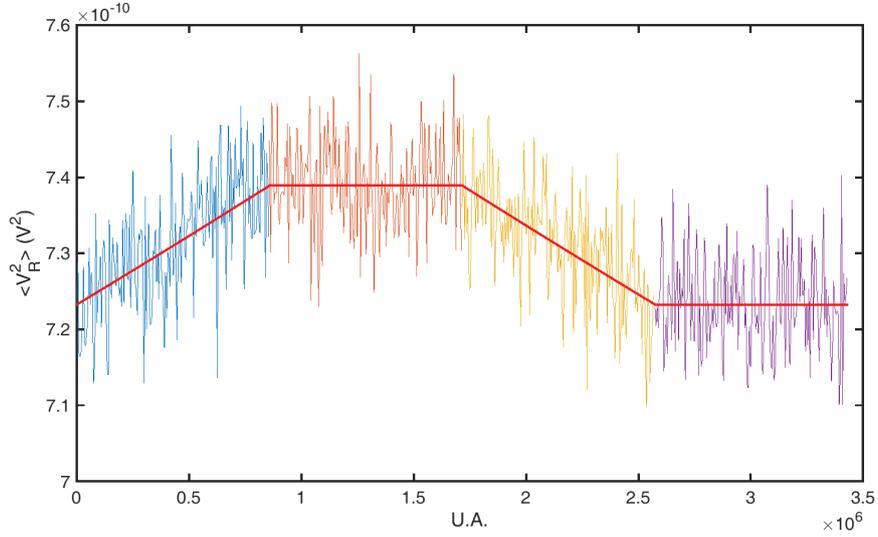


Figure 3.31 – Mesure de rampe isotherme montante et descendante, plus les deux plateaux pour vérifier qu’on a le bon rapport. Les abscisses représentent le nombre de points. Les traits pleins rouges représentent la valeur moyenne du signal pour les plateaux. Pour les rampes il s’agit de l’évolution théorique du signal calculée à partir des valeurs de fréquence et de la valeur moyenne du signal sur le plateau bas. Entre le plateau haut et le plateau bas on applique $V_T = 1,5V$.

On peut voir que les résultats sont similaires dans les deux cas. On remarque cependant que la valeur attendue a changé de quelques centièmes de $mk_B T$. Cela vient d’une dérive en fréquence de notre échantillon : nous sommes passé d’une fréquence de résonance de $175661.5Hz$ avec une tuning de $-1005,1Hz$ pour $V_T = 0,8V$ à une fréquence de 175682.93 avec un tuning de $-1010,4Hz$ pour la même tension. Cette dérive en fréquence sur $24h$ est typique. Pour le travail sur lequel nous avons une bonne précision cumuler ces données n’a pas trop de sens mais pour la chaleur dont les fluctuations sont de toute façon plus grandes on peut concaténer les données pour voir ce qu’on gagne. Nous avons alors 430 mesures et pour les données de decimate 5000 (meilleur résultat) on obtient sur la partie montante $Q = 6,89 \pm 207mk_B T$ et sur la partie descendante $Q = -4,46 \pm 220mk_B T$. Malgré un écart type toujours élevé nous nous approchons des bonnes valeurs, on peut donc espérer obtenir les valeurs attendues sans avoir à mesurer 10000 rampes. Finalement on peut aussi remarquer que l’écart type sur le travail sans decimate a bien diminué, cela vient du fait qu’entre les deux mesures on est passé d’une mesure où l’on déduit la fréquence de la mesure de V_T (avec la formule $\omega = \omega_1 - \beta V_T$ déjà vue en section 3.7.6 par exemple) à un système où la fréquence est simulée (Dans ce cas on considère que sur une portion de cycle $\omega = \omega_i + (\omega_f - \omega_i)t/N$ avec ω_i et ω_n les fréquences en début et fin de rampe ou de palier, N le nombre de points en temps et t le point actuel). Comme grossièrement $\delta W/k_B T \propto x^2 \circ d\omega^2$ et que l’on supprime le bruit sur la fréquence en la simulant cela diminue l’écart type sur le travail.

La figure 3.31 présente la même mesure que la figure 3.30 mais avec $V_T = 1,5V$. Le rapport théorique est de $0,9787$ et nous obtenons $0,9787 \pm 9.10^{-4}$. La variation de signal est plus visible sur ce deuxième exemple. Les valeurs de travail et de chaleur sont présentées en table 3.4. Cette fois le decimate appliqué est de 100 et 10000.

Les résultats sur le decimate restent similaires. Les valeurs de Q sont améliorées sans

3.10. RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

	Travail montant	Chaleur montante	Travail descendant	Chaleur descendante
Valeur théorique	-10,7637	10,7637	10,7637	-10,7637
Brute	$-10,7703 \pm 191, 5 \cdot 10^{-3}$	$-302,74 \pm 2324$	$10,7656 \pm 185, 3 \cdot 10^{-3}$	$178,1 \pm 1338$
Decimate 100	$-10,7683 \pm 191, 6 \cdot 10^{-3}$	$-63,35 \pm 1161$	$10,7634 \pm 185, 3 \cdot 10^{-3}$	$-82,28 \pm 1153$
Decimate 10000	$-10,6006 \pm 189, 4 \cdot 10^{-3}$	$3,252 \pm 164$	$10,5958 \pm 181, 1 \cdot 10^{-3}$	$-13,68 \pm 161$

Table 3.4 – Résultats pour le travail et de la chaleur sur les différentes portions de la rampe (montant et descendant), avec des decimate différents. La valeur après \pm est l'écart type de la série de données. Cette mesure a été faite le lendemain de la mesure de la table précédente. On a ici 385 mesures et le tuning est de $V_T = 1,5V$. Les énergies sont exprimées en $mk_B T$.

pour autant réussir à atteindre la bonne valeur par manque de mesures. Ici on a testé une valeur de 100 pour le decimate. L'effet sur Q n'est pas intéressant car le moyennage est trop peu étendu. En revanche on note une amélioration sur la valeur de W , comme nous l'avions prévu avec les simulations. Nous pouvons donc effectivement nous permettre d'appliquer un decimate de 100 pour le travail et pour la chaleur il faut conserver une valeur de plusieurs milliers.

Pour terminer la figure 3.32 montre ce qu'il se produit lorsque la correction de la fonction de réponse du détecteur synchrone n'est pas appliquée. On peut voir une courbe en cloche dont le maxima se situe à la fréquence centrale du détecteur synchrone. De part et d'autre le signal est moindre à cause du filtrage (il est atténué par la fonction de réponse). Cette mesure a été réalisée avec $V_T = 1,5V$, sur une bande passante de $3kHz$ avec $3kSa/s$, avec une rampe de tension de $200s$ ($50s$ par portion). Comme la fréquence de centrage est choisie approximativement au milieu des fréquences à $V_T = 0V$ et $V_T = 1,5V$ aux extrémités de la rampe on retombe à peu près sur les bonnes valeurs. Cependant comme la fréquence centrale n'est pas exactement médiane on induit une erreur sur le rapport des variances. Théoriquement on attendait pour cette mesure $0,9776$ et on mesure $0,9763 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$. Il en découle également une erreur sur les grandeurs thermodynamiques car le signal ne suit plus la courbe théorique. Cela se voit très bien sur le travail. On attendait pour cette mesure $11,308mk_B T$ et on a mesuré $11,9184 \pm 3,17mk_B T$. Nous voyons donc qu'il est très important de corriger ce biais.

3.10.2.2 Cycle complet

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus pour un cycle de Carnot complet, c'est à dire en appliquant les rampes de tension présentées en figure 3.21. La première mesure a été réalisée avec une rampe de tuning $V_{T,2} = V_{T,4} = 0,4V$, $V_{T,3} = 0,8V$ et une rampe de chauffage avec $V_m = 4,988V$ constant et V_s variant de $0V$ à $-3,51V$ sur la partie adiabatique pour satisfaire à la condition (3.79) sur la tension juste avant le multiplicateur (en pratique une baisse de $5mV$ en sortie de l'addition de V_m et V_s). La bande passante est toujours de $3kHz$ avec $14400Sa/s$ et le cycle total dure $420s$ avec $60s$ pour chacune des 7 étapes du cycle (on a 7 étapes pour les 4 branches du cycle car on mesure en plus 3 paliers, voir section 3.7.6). Pour le rapport des variances entre les extrémités de la première branche isotherme nous attendons théoriquement $0,9943$ et nous mesurons $0,9915 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$ soit une erreur de $0,28\%$. Pour le rapport du carré des variances entre les extrémités de la première branche adiabatique nous attendons théoriquement $0,9943$ et nous mesurons $0,9965 \pm 1,9 \cdot 10^{-3}$ soit une erreur de $0,22\%$ (on obtient ces valeurs en sachant que pour $V_T = 0V$ alors la fréquence de résonance est de $175644,96Hz$, que pour $V_T = 0,8V$ la fréquence est de $174644,64Hz$ et que la variation est linéaire). La mesure comporte 356 cycles et s'est étendue sur presque deux jours ($41h30$).

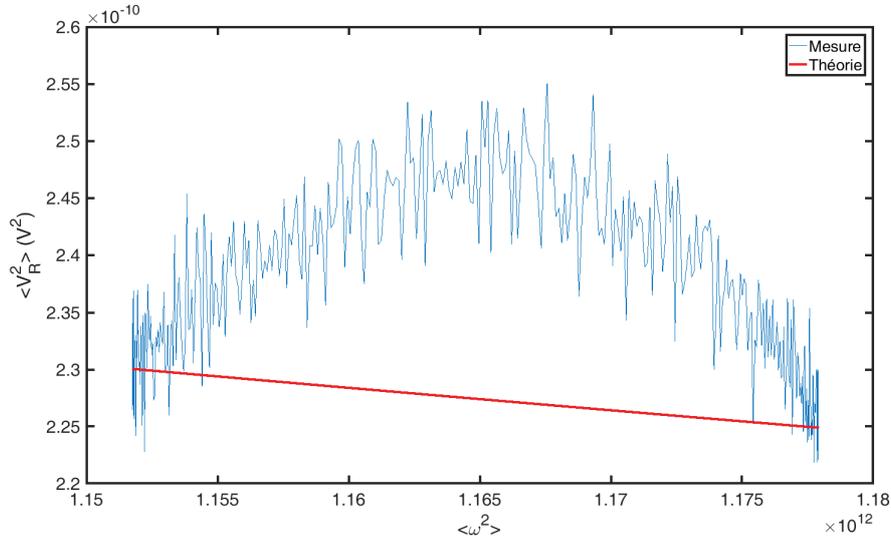


Figure 3.32 – Exemple de mesure de rampe isotherme sans appliquer la correction du détecteur synchrone. Au lieu de suivre la courbe théorique on a un maximum quand la fréquence est proche de la fréquence de centrage du détecteur. De part et d'autre on observe l'impact de l'atténuation du filtre sur le signal. La réponse n'est pas plate sur l'ensemble de la bande passante.

L'évolution du signal obtenu est présentée en figure 3.33. Les grandeurs thermodynamiques mesurées sont présentées en table 3.5. Nous avons pris un decimate de 100 pour le travail et un decimate de 8000 pour la chaleur. Le constat est toujours le même : les valeurs de travail sont proches de la valeur attendue mais la convergence est difficile pour les valeurs de chaleur, encore plus particulièrement sur les rampes adiabatiques où les valeurs atteintes sont supérieures aux valeurs des branches isothermes alors qu'elles devraient être nulles. On remarque que l'allongement du temps de mesure a dégradé la mesure des rapports : comme on acquiert les valeurs de rapport plus lentement le système a plus le temps de dériver.

Rampe	Travail		Chaleur	
	Théorique	Mesuré	Théorique	Mesuré
1 \rightarrow 2	-2,8516	$-2,8587 \pm 63,1 \cdot 10^{-3}$	+2,8516	$4,9 \pm 187,22$
2 \rightarrow 3	-2,8557	$-2,8602 \pm 64,2 \cdot 10^{-3}$	0	$5,02 \pm 182,42$
3 \rightarrow 4	+2,8435	$2,8455 \pm 58,7 \cdot 10^{-3}$	-2,8435	$-4,401 \pm 181,85$
4 \rightarrow 1	+2,8557	$2,8691 \pm 55,9 \cdot 10^{-3}$	0	$-7,5 \pm 181,91$

Table 3.5 – Grandeurs thermodynamiques associées à la mesure de la figure 3.33. Les résultats sont présentés sur 356 cycles de 420s avec un tuning maximal de $V_T = 0,8V$. Les énergies sont exprimées en $mk_B T$.

Une valeur qui nous intéresse est celle du rendement global du cycle. Théoriquement on mesure le rendement par le rapport du travail extrait par la chaleur injectée. Dans cette

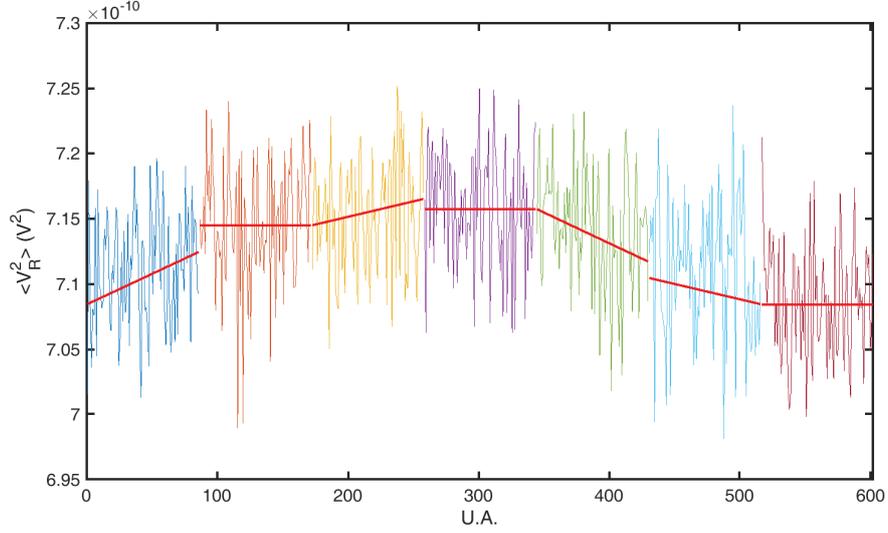


Figure 3.33 – Évolution du signal $\langle V_R^2 \rangle$ sur un cycle de Carnot complet. En trait plein rouge on a représenté l'évolution théorique des rampes en prenant comme point de départ la valeur moyenne obtenue sur les plateaux. Les mauvais raccords viennent donc des erreurs de rapports mesurés. On a moyenné sur 356 cycles de 420s.

optique on calculerait le rendement via :

$$\eta = -\frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} \quad (3.96)$$

Mais dans ce cas on considère que les travaux sur les deux branches adiabatiques se compensent exactement et que la chaleur est nulle sur ces branches. Or nous n'atteignons pas cette précision dans nos mesures. Une définition plus juste est [5] :

$$\eta = -\frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1}}{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1}} \quad (3.97)$$

Nous sommes alors sûrs de comptabiliser le travail total sur le cycle ainsi que l'énergie réellement injectée dans le système. En appliquant cette formule avec les valeurs moyennes des différentes grandeurs issues de la mesure nous trouvons pour le rendement $\eta = 1,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,196$. En théorie nous attendons $\eta = 1 - \omega_3/\omega_2 = 2,9 \cdot 10^{-3}$. On peut voir que malgré les fortes fluctuations de Q nous obtenons une valeur assez correcte sur le rendement. L'écart type est important car il est dominé par l'écart type sur Q . La valeur atteinte est inférieure à la valeur attendue car les valeurs de Q sont toujours trop grandes.

Pour le rendement nous ne pouvons pas utiliser la moyenne cumulée en estimant le rendement sur chaque cycle successif. En effet dans ce cas le dénominateur est très fluctuant et la somme des chaleurs change de signe régulièrement. La moyenne cumulée du rendement tend donc vers 0 en général et il est préférable de calculer la valeur moyenne du numérateur et du dénominateur avant de faire le rapport [39].

Nous présentons ensuite une seconde mesure réalisée sur une durée plus courte : nous avons mesuré 511 cycles de 210s soit environ 30h d'acquisition. L'évolution du signal est

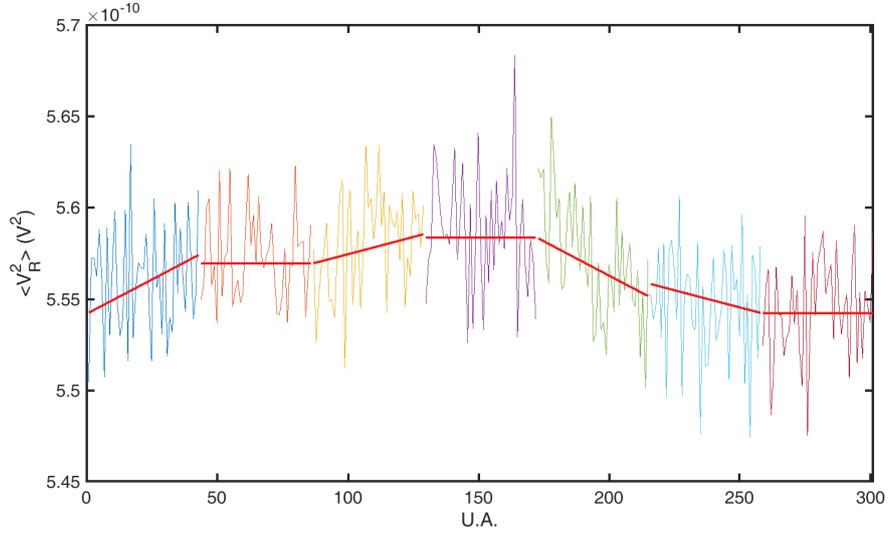


Figure 3.34 – Évolution du signal $\langle V_R^2 \rangle$ sur un cycle de Carnot complet. En trait plein rouge on a représenté l'évolution théorique des rampes en prenant comme point de départ la valeur moyenne obtenue sur les plateaux. Les mauvais raccords viennent donc des erreurs de rapports mesurés. On a moyenné sur 511 cycles de 210s.

présentée en figure 3.34 et les grandeurs thermodynamiques en table 3.6. Cette fois nous avons un decimate de 8000 sur la chaleur mais pas de decimate sur le travail (ce qui a priori peu diminuer un peu les résultats). Pour le rapport des variances entre les extrémités de la première branche isotherme nous attendons théoriquement 0,9942 et nous mesurons $0,9951 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$ soit une erreur de 0,094%. Pour le rapport du carré des variances entre les extrémités de la première branche adiabatique nous attendons théoriquement 0,9942 et nous mesurons $0,9949 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ soit une erreur de 0,074%. La convergence des rapports a été meilleure sur cette mesure plus courte.

	Travail		Chaleur	
Rampe	Théorique	Mesuré	Théorique	Mesuré
1 \rightarrow 2	-2,9176	$-2,9201 \pm 77,4 \cdot 10^{-3}$	+2,9176	$13,87 \pm 183,1$
2 \rightarrow 3	-2,9219	$-2,9217 \pm 77,9 \cdot 10^{-3}$	0	$2,5479 \pm 182,6$
3 \rightarrow 4	+2,9091	$2,9171 \pm 76,5 \cdot 10^{-3}$	-2,8435	$-11,02 \pm 188,9$
4 \rightarrow 1	+2,9219	$2,9124 \pm 76,3 \cdot 10^{-3}$	0	$-2,57 \pm 192,4$

Table 3.6 – Grandeurs thermodynamiques associées à la mesure de la figure 3.34. Les résultats sont présentés sur 511 cycles de 210s avec un tuning maximal de $V_T = 0,8V$. Les énergies sont exprimées en $mk_B T$.

Les résultats sont similaires malgré la réduction de la durée des cycles, il reste sans doute une marge de manœuvre sur ce paramètre. Si jamais la durée du cycle devenait trop courte nous quitterions le régime quasi-statique car alors chaque changement de tension

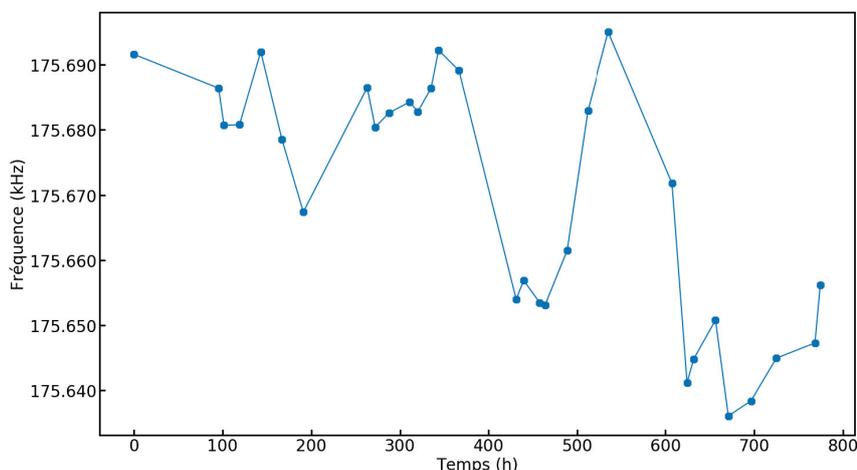


Figure 3.35 – Mesures successives de la fréquence de résonance de l'échantillon sur une période de 1 mois.

se ferait plus vite que le temps de réponse caractéristique du système $1/\gamma$. Comme γ est de l'ordre de $20Hz$ soit un temps caractéristique de $50ms$ nous avons encore de la réserve. Le rendement calculé avec la formule (3.97) et les données de la table 3.6 nous donne $0,874 \cdot 10^{-3} \pm 12,3 \cdot 10^{-3}$ contre une valeur théorique toujours à $2,9 \cdot 10^{-3}$. L'augmentation du nombre de cycles grâce à la diminution de la durée ne permet toujours pas d'avoir la précision nécessaire mais les résultats se maintiennent : les valeurs de chaleur sur les branches adiabatiques sont plus proches de 0, au détriment des valeurs sur les branches isothermes qui sont plus éloignées de la valeur théorique. Le rendement mesuré reste dans le même ordre de grandeur (proche de 10^{-3}). Les résultats obtenus sur les cycles complets vont dans le bon sens mais nous n'avons pas encore atteint la résolution nécessaire pour une mesure fiable et reproductible.

3.10.2.3 Discussion

Nous abordons ici les principales difficultés rencontrées pour ces mesures. La première source d'erreur que nous pouvons quantifier est la stabilité en fréquence de l'oscillateur. Nous avons remarqué que suite au dépôt de platine pour séparer les polarisations mécaniques la fréquence était instable et qu'il fallait faire un recuit de l'échantillon pour y remédier. La qualité du vide joue également sur la stabilité de la fréquence car si la chambre contient plus de molécules l'échantillon va se salir plus vite. Et si de la matière se dépose sa fréquence change. La figure 3.35 illustre les variations de fréquence de résonance relevées sur un mois environ. On peut y voir des augmentations et diminutions successives. La tendance globale est à une diminution légère, ce qui est normal car en première approche $\omega = \sqrt{k/m}$ et un dépôt de matière augmente la masse sans changer la constante de raideur (fixation faible). Cependant la fréquence peut changer jusqu'à $20Hz$ en deux jours, ce qui est la période de mesure la plus longue que nous avons.

Comme la correction de la mesure du détecteur synchrone que nous appliquons dépend de la fréquence de l'oscillateur nous induisons une erreur de mesure si celle-ci évolue. Cette erreur est quantifiable. En reprenant l'équation (3.65) nous savons que :

$$\begin{aligned}\langle V_R^2 \rangle &= C \langle V_{R,filtré}^2 \rangle \\ C &= \left(1 + \left(\frac{f - f_r}{f_c} \right)^2 \right)^4\end{aligned}\quad (3.98)$$

Avec f la fréquence de l'oscillateur dans l'état où on le mesure, f_r la fréquence centrale du détecteur synchrone et f_c la fréquence de coupure du filtre. Le rapport entre les deux extrémités d'une branche isotherme $1 \rightarrow 2$ est donc exprimé comme suit :

$$\begin{aligned}r &= \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \\ &= \frac{\langle V_R^2 \rangle_1 C(f_1)}{\langle V_R^2 \rangle_2 C(f_2)}\end{aligned}\quad (3.99)$$

Supposons dans un premier temps qu'on fasse une erreur Δf sur les deux fréquences (la même dans le même sens, soit un tuning constant) et qu'on veuille estimer l'erreur induite sur le rapport r , l'erreur sur la correction étant la seule source d'erreur. Par la méthode des logarithmes on calcule :

$$\Delta r = \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \frac{8}{f_c^2} \left[\frac{f_1 - f_r}{1 + \left(\frac{f_1 - f_r}{f_c} \right)^2} + \frac{f_2 - f_r}{1 + \left(\frac{f_2 - f_r}{f_c} \right)^2} \right] \Delta f \quad (3.100)$$

Nous prenons comme valeurs : $f_1 = 175661,5Hz$ et $f_2 = 174651,5Hz$, soit un tuning qui correspond à $V_T = 0,8V$. Les paramètres du détecteur synchrone sont ceux de la section 3.6.3.2, en supposant que nous avons réglé la fréquence centrale sur $175157Hz$. On trouve alors une erreur de $3,3 \cdot 10^{-3}$ pour une valeur attendue de $0,9885$, ce qui est loin d'être négligeable par rapport à nos erreurs de mesure. Ceci est un majorant car la variation de fréquence se fait continuellement mais cela nous donne un ordre de grandeur. Si nous avons une erreur de cet ordre sur le rapport nous attendons également des erreurs sur les grandeurs thermodynamiques. De plus le tuning évolue également au cours du temps comme le montre la figure 3.36.

Nous voyons donc que le tuning (mesuré par application d'une tension sur la contre électrode avec une tension fixe sur le générateur de tension relié à l'échantillon) oscille de quelques Hz autour de la même valeur d'environ $1005Hz$, ce qui est assez stable. Nous avons cependant quelques périodes de variation plus importante, notamment une variation de presque $20Hz$ sur deux jours. Si l'on prend le même calcul que précédemment avec $\Delta f_1 = 20Hz$ et $\Delta f_2 = 40Hz$ pour prendre en compte ce changement de tuning alors on trouve $\Delta r = 5 \cdot 10^{-3}$. Outre les erreurs de mesure le changement de la fréquence de résonance et du tuning modifie les valeurs théoriques des rapport et des grandeurs thermodynamiques, ce qui peut compliquer l'accumulation de données sur une grande période si les variations sont trop importantes.

L'erreur précédente est à peu près quantifiable si l'on mesure la fréquence de résonance, ce que nous faisons très régulièrement. Cependant il nous arrive régulièrement de mesurer des rapports dont l'écart à la théorie est loin d'être explicable par une erreur de correction. Cela nous a posé un réel problème de reproductibilité voire d'interprétation des données expérimentales. Nous avons évoqué dans les sections précédentes une limite au tuning

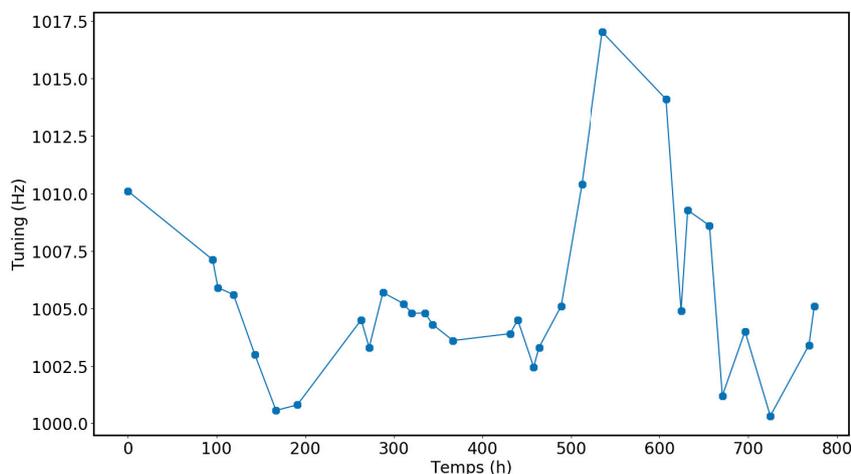


Figure 3.36 – Évolution du tuning pour $V_T = 0,8V$ sur la même période que la figure 3.35.

applicable permettant une mesure juste. Nos erreurs de rapport nous ont conduit à croire pendant un certain temps que cette limite était à $V_T = 0,8V$. C'est pourquoi nos cycles présentés se font avec une incursion maximale de $V_T = 0,8V$ et pas $V_T = 1,5V$ alors que cette situation aurait été plus favorable. Nous avons ensuite manqué de temps pour reproduire des résultats avec $V_T = 1,5V$. Nous n'avons pas encore réussi à cerner la cause de ces erreurs mais nous l'associons à un bruit parasite circulant dans le système. Son origine vient probablement de plusieurs sources croisées et son apparition est intermittente, ce qui le rend difficile à pister. Il en résulte des périodes propices aux mesures dont sont issus les résultats présentés et des périodes où les résultats ne sont plus fiables ni reproductibles.

Voici quelques indices de dysfonctionnement dans le circuit dont les origines sont encore mystérieuses. Lors des mesures de rapport nous mesurons en plus des signaux de tension HF en sortie du boîtier les signaux BF qui servent de mesure de contrôle : stabilité de l'absorption, absence de déflexion qui se traduirait par une variation du signal BF lors de l'application de la tension de tuning. La figure 3.37 présente un premier phénomène inexplicable et intermittent. Le signal de somme des signaux BF (et celui de différence aussi) présente des oscillations en général avec une périodicité d'une heure. Sur des mesures longues cette période peut varier. Cet effet n'est pas présent sur toutes les mesures.

Nous avons pensé à un effet dû aux défauts de monochromaticité du laser et nous avons essayé d'ajouter une fibre optique pour supprimer le phénomène mais sans succès. Le second indice est également visible dans les signaux BF. Nous relevons une valeur moyennée des signaux BF par rapport à l'échantillonnage de la carte d'acquisition et nous relevons également l'écart type sur ces signaux. Or sur certaines périodes l'écart type devient anormalement élevé sans que nous ayons pu en déterminer la cause. La figure 3.38 présente un exemple d'écart type obtenu pendant une mesure statique des rapports sur une rampe isotherme. On peut voir ici une alternance entre des valeurs hautes et basses au cours de la mesure. Les valeurs basses correspondent environ à ce que l'on mesure en l'absence de ce bruit intermittent, c'est à dire quelques μV . Dans les cas les plus extrêmes on dépasse même les $10^{-4}V$ comme le montre la figure 3.39. Des observations similaires sont faites sur le

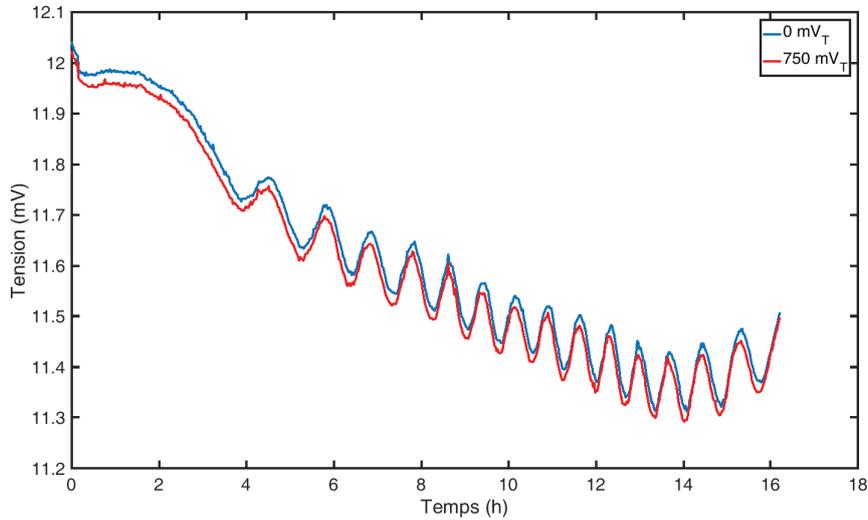


Figure 3.37 – Variation du signal de somme des tensions pour les deux cadrans de la photodiode. On y voit des oscillations dont la période est d’un peu moins d’une heure.

signal de différence des cadrans BF. Nous avons également tenté de supprimer ce bruit sans succès, la première piste étant l’alimentation du boîtier de détection que nous avons mis sur batterie au lieu de le laisser sur le secteur. Nous avons également débranché la pompe ionique pour éventuellement couper le bruit qui passerait par la pompe puis la carcasse de la cuve et trouverait son chemin jusqu’à l’échantillon (le boîtier étant isolé électriquement de la table optique).

Finalement nos dernières suspicions se sont portées sur les moteurs piezo-électriques pour le nano-positionnement qui ont montré quelques dysfonctionnements. Suite à une panne partielle des moteurs nous avons eu des soucis sur les boucles de rétroaction sur la position et avons dû les désactiver car elles entraînaient des instabilités. La position de l’échantillon était donc plus sujette aux dérives. Nous avons également supposé que du bruit électrique pouvait transiter à travers le contrôleur piezo puis les moteurs car les contrôleurs sont allumés en permanence et le contrôle de la tension est automatisé par ce dernier. On ne contrôle pas ce qu’il se passe quand nous ne sommes pas en train de déplacer l’échantillon. Nous avons donc essayé de passer à un modèle plus ancien de contrôleurs piezo qui permet un contrôle manuel des tensions appliquées sur les moteurs (modèle ANC 150). Nous avons ainsi pu remettre les moteurs à la masse et les débrancher du contrôleur sans générer de saut de tension entraînant une dérive de position empêchant toute mesure. Encore une fois cela n’a pas été concluant.

Pour clore cette section nous abordons l’effet du tuning sur la masse effective. En effet pour calculer la masse effective [9] il faut deux informations : la position de mesure le long du fil et la déformée du fil. En supposant la masse volumique du fil homogène alors on a :

$$m_{eff}(x_0) = m \frac{\int_0^1 |Y(x)|^2 dx}{|Y(x_0)|^2} \quad (3.101)$$

Avec m la masse du nanofil, x_0 la position de mesure (les distances étant normalisées à

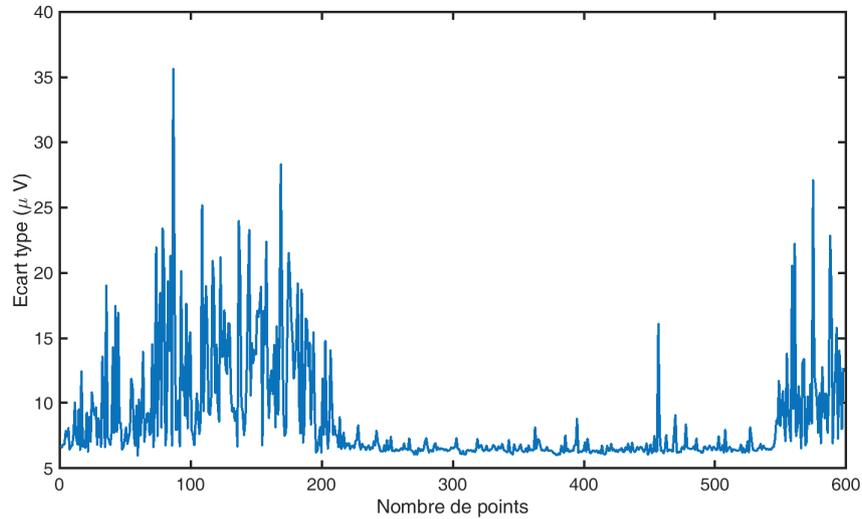


Figure 3.38 – Ecart type sur le signal somme des tensions pour les deux cadrans de la photodiode. On peut voir que sur une certaine durée pendant la mesure il augmente, ce qui indique un dysfonctionnement dans la mesure.

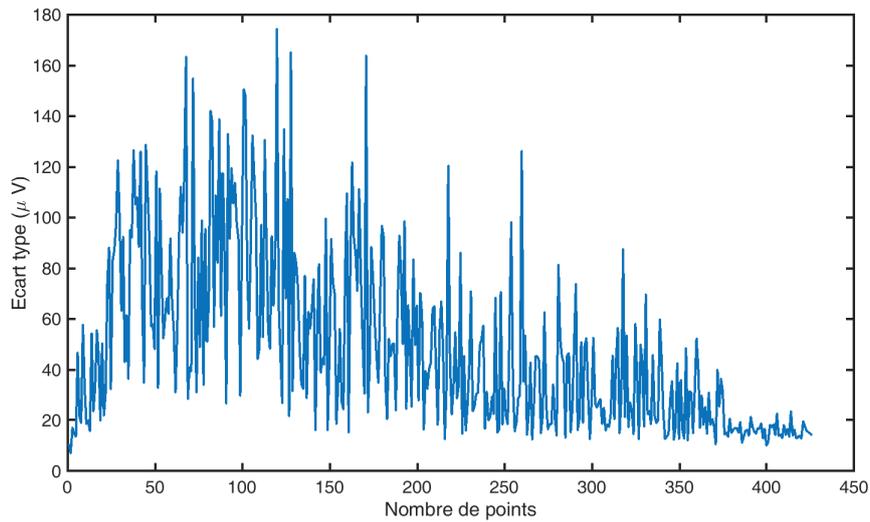


Figure 3.39 – Ecart type sur le signal somme des tensions pour les deux cadrans de la photodiode. L'écart type est ici trop grand par rapport aux valeurs habituelles (quelques μV) pendant la quasi totalité de la mesure.

L la longueur du nanofil) et $Y(x)$ la déformée du nanofil obtenue avec l'équation (2.79) en prenant $\alpha = 0$. On voit que la masse effective dépend de la position à laquelle on étudie la vibration le long du nanofil. Dans notre cas nous sommes assez proches de la base, à environ 20% du fil soit $x_0 = 0,2$. En changeant le tuning donc la force de tirage dans le nanofil nous changeons la déformée et donc la masse effective. Pour étudier l'impact du tirage nous reprenons les paramètres de l'ajustement de la fréquence de résonance en fonction de la tension de tuning obtenu en 3.5.3.2 (pour rappel $f_0 = 37890,9Hz$ et $V_c = 307,45V$). La connaissance de V_c nous permet de connaître $\kappa^2 = (V/V_c)^2$ et de trouver k et $q = \sqrt{k^2 + \kappa^2}$ en résolvant l'équation transcendante (2.34). On trouve ainsi la fréquence de résonance de l'oscillateur. En prenant $V = 450V$ (la tension V_K typique sur le Keithley) et $V = 438V$ cela nous donne $2kHz$ de tuning. Cette deuxième valeur de tension correspond à la tension qu'il faudrait régler directement sur le Keithley pour reproduire l'effet que l'on a sur la fréquence de résonance du nanofil en appliquant nos signaux sur la contre électrode. Connaissant k et q pour ces deux valeurs de tension on peut également calculer la déformée dans les deux cas et la masse effective associée en normalisant à $x_0 = 0,2$. On trouve alors une variation de 1,1% de masse effective. Or les rapports que l'on mesure sont en $k_i \langle x^2 \rangle_i / k_f \langle x^2 \rangle_f$ que nous avons simplifié en $\omega_i^2 \langle x^2 \rangle_i / \omega_f^2 \langle x^2 \rangle_f$ en supposant que la masse effective ne change pas, ce qui n'est pas le cas à priori. Toutes choses étant égales par ailleurs l'erreur que l'on fait sur le rapport $\Delta r/r$ est directement l'erreur sur la masse effective $\Delta m/m = 1,1\%$ ce qui est grand devant le 0,1% d'erreur annoncé.

Ce calcul n'est pas exact car la masse volumique n'est certainement pas homogène à cause du dépôt notamment et ce même dépôt risque de perturber la déformée, ce qui n'a pas été pris en compte dans le calcul précédent. La situation réelle est sans doute moins dramatique que l'estimation présentée. Cependant ce calcul met en avant la nécessité de prendre en compte la masse effective pour nos mesures. Nous nous sommes situés dans la zone du dépôt pour réduire les phénomènes de déflexion mais cela se fait au détriment de la stabilité sur la masse effective (qui varie moins quand on se rapproche de l'extrémité du nanofil). De plus même sans le tuning une simple dérive de l'échantillon dans le faisceau laser peut changer la masse effective du fait de la forte inhomogénéité de masse volumique dans la zone du dépôt. Pour améliorer les résultats il serait sans doute nécessaire de s'éloigner un peu de cette zone pour améliorer le compromis déflexion/stabilité de la masse effective.

3.11 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré la réalisation d'une machine thermique stochastique à base de nanofil vibrant. Ce type de machine présente un intérêt fondamental car un système qui stocke de petites quantités d'énergie échange avec un bain thermique qui lui en possède des quantités gigantesques. L'étude de ces machines et de leur thermodynamique se situe donc nécessairement dans le domaine de la physique statistique. Le cadre de cette physique est connu, il s'agit de la thermodynamique stochastique. Nous avons appliqué cette théorie à notre système, à savoir un nanofil de SiC et montré quels sont les paramètres pertinents pour réaliser un cycle de Carnot à savoir : la fréquence de résonance et la variance de l'amplitude de vibration. Nous avons également vu la nouvelle définition du travail et de la chaleur dans ce cadre. Nous avons ensuite décrit le système expérimental qui permet de modifier ces paramètres de la façon souhaitée grâce à des forces électriques couplées à la vibration mécanique, mais aussi de mesurer l'amplitude de vibration avec un détecteur synchrone. Le signal étant très faible (*i.e.* le rapport signal sur bruit est proche de 1) nous avons besoin de toute la précision possible pour traiter les données et des corrections sont nécessaires, comme la soustraction du bruit de fond et le redressement de la fonction de réponse du filtre du détecteur synchrone. Nous avons ensuite présenté les mesures préliminaires qui

montrent le contrôle des paramètres du cycle via l'application de signaux électriques afin de vérifier que la réponse du système est en adéquation avec la théorie. Avec ces briques de base nous nous sommes attelés à la construction d'un cycle de Carnot en commençant par l'étude la plus simple des rampes isothermes. Cependant la durée nécessaire pour la convergence de la chaleur nous a amené à chercher des stratégies pour réduire le temps de mesure. Nous avons conclu via des simulations qu'un pré-moyennage des données avant le calcul du travail et de la chaleur permet de réduire le bruit. La mise en pratique nous a montré que le système répond de la façon attendue aux contraintes appliquées et nous avons été en mesure de réaliser des rampes isothermes et adiabatiques. Nous avons donc atteint la précision nécessaire pour observer un effet qualitatif. En revanche nous ne pouvons encore conclure sur les aspects quantitatifs. La mesure du travail, la plus simple, est validée et donne les résultats escomptés. Mais la mesure de la chaleur et donc du rendement atteint les bons ordre de grandeur mais ne converge pas encore avec suffisamment de précision.

Il reste donc deux défis pour la suite. Le premier est de traquer les bruits parasites et intermittents qui sont encore présents dans le système. Plusieurs pistes ont été explorées sans succès, mais les origines de ces bruits étant probablement multiples et non décorréelées, il est difficile de trouver le moyen de les supprimer. Des défauts de matériel (potentiellement sur plusieurs appareils) sont suspectés et une remise à plat du système expérimental avec un remplacement partiel du matériel est envisagé pour assainir les bases. Une fois ces problèmes écartés il reste le problème du temps de convergence pour la mesure de la chaleur. Même avec le moyennage des données celui-ci reste supérieur aux deux jours d'acquisition dans les conditions où nous nous étions placés. Pour cela plusieurs pistes sont possibles. Un premier problème est la stabilité de la fréquence. Sur l'étude de l'évolution de fréquence que nous avons montré le dernier étuvage du système n'était pas récent. Un étuvage complet du système et de la pompe pourrait donc améliorer le vide dans le système. De plus l'échantillon peut encore être recuit à une température plus haute que les premiers recuits que nous avons effectués, ce qui pourrait encore améliorer la stabilité. Il est également possible d'implémenter un recalibrage de la fréquence de résonance en cours de mesure. Ensuite augmenter le rapport signal sur bruit aide la mesure, il est donc envisageable d'augmenter la quantité de bruit électronique injecté pour maximiser le signal, la limite étant la saturation de l'amplificateur. Il nous reste un peu de marge sur cet aspect. Enfin nous pouvons augmenter le tuning, ce qui permettrait d'augmenter la valeur de travail et de chaleur à mesurer. En effet nous avons cru pendant un temps être limité à $V_T = 0,8V$ avant de pouvoir faire des mesures correctes à $V_T = 1,5V$ et la limite se trouve encore probablement au delà. Finalement nous pouvons encore réduire la durée des cycles tout en restant dans le régime quasi statique, ce qui nous permet de mesurer plus de cycles plus vite et donc de converger plus rapidement à durée de mesure égale.

Une fois le cycle de Carnot fonctionnel il ouvre des possibilités d'études plus étendues, notamment sur le rendement à puissance maximale [40, 41, 5] qui est vérifié sur ce type de moteur. Un paramètre intéressant est la durée des cycles. En effet on peut accélérer les cycles jusqu'à passer en dessous de la limite quasi statique dans laquelle nous sommes restés dans notre étude. Il a été prédit que dans ce cas le nombre de cycle pour lesquels le rendement dépasse le rendement de Carnot augmente [39, 42]. Cependant le rendement moyen vers lequel le moteur converge sur plusieurs cycles est toujours celui de Carnot. Une étude récente a également ouvert la voie de l'étude de moteurs thermiques mésoscopiques (avec un cycle de Stirling) alimentés par des bains thermiques actifs avec une distribution non gaussienne [43], ce qui permettrait de booster l'énergie extraite et l'efficacité de tels cycles.

Références

- [1] K. SEKIMOTO. *Stochastic energetics*. T. 799. Springer, 2010.
- [2] U. SEIFERT. “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines”. Dans : *Reports on progress in physics* 75 (2012), p. 126001.
- [3] S. CARNOT. *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. 26. Vrin, 1978.
- [4] V. BLICKLE et C. BECHINGER. “Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine”. Dans : *Nature Physics* 8 (2012), p. 143.
- [5] I.A. MARTINEZ et al. “Brownian carnot engine”. Dans : *Nature physics* 12 (2016), p. 67.
- [6] J.J. WATERSON. “On the Physics of media that are composed of free and perfectly elastic molecules in a state of motion”. Dans : *Abstracts of the Papers Communicated to the Royal Society of London*. The Royal Society London. 1851, p. 604-604.
- [7] J.R. GOMEZ-SOLANO et al. “Steady-state fluctuation relations for systems driven by an external random force”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 89 (2010), p. 60003.
- [8] I.A. MARTINEZ et al. “Effective heating to several thousand kelvins of an optically trapped sphere in a liquid”. Dans : *Physical Review E* 87 (2013), p. 032159.
- [9] B.D. HAUER et al. “A general procedure for thermomechanical calibration of nano/micro-mechanical resonators”. Dans : *Annals of Physics* 339 (2013), p. 181-207.
- [10] P. LANGEVIN. “Sur la théorie du mouvement brownien”. Dans : *Compt. Rendus* 146 (1908), p. 530-533.
- [11] R. BROWN. “XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies”. Dans : *The Philosophical Magazine* 4 (1828), p. 161-173.
- [12] D.S. LEMONS et A. GYTHIEL. “Paul Langevin’s 1908 paper “on the theory of Brownian motion”[“Sur la théorie du mouvement brownien,” CR Acad. Sci.(Paris) 146, 530–533 (1908)]”. Dans : *American Journal of Physics* 65 (1997), p. 1079-1081.
- [13] A. EINSTEIN. “On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat”. Dans : *Annalen der physik* 17 (1905), p. 549-560.
- [14] R. KUBO. “The fluctuation-dissipation theorem”. Dans : *Reports on progress in physics* 29 (1966), p. 255.
- [15] J. GIESELER et al. “Dynamic relaxation of a levitated nanoparticle from a non-equilibrium steady state”. Dans : *Nature nanotechnology* 9 (2014), p. 358.
- [16] C.W. GARDINER. *Handbook of stochastic methods*. T. 3. springer Berlin, 1985.
- [17] I.A. MARTINEZ et al. “Adiabatic processes realized with a trapped Brownian particle”. Dans : *Physical review letters* 114 (2015), p. 120601.
- [18] K. SEKIMOTO, F. TAKAGI et T. HONDOU. “Carnot’s cycle for small systems : Irreversibility and cost of operations”. Dans : *Physical Review E* 62 (2000), p. 7759.
- [19] S. BO et A. CELANI. “Entropic anomaly and maximal efficiency of microscopic heat engines”. Dans : *Physical Review E* 87 (2013), p. 050102.
- [20] M.A. MAKEEV, D. SRIVASTAVA et M. MENON. “Silicon carbide nanowires under external loads : An atomistic simulation study”. Dans : *Physical Review B* 74 (2006), p. 165303.

- [21] G. CHENG et al. “Mechanical properties of silicon carbide nanowires : effect of size-dependent defect density”. Dans : *Nano letters* 14 (2014), p. 754-758.
- [22] H.K. SEONG et al. “Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires”. Dans : *Applied Physics Letters* 85 (2004), p. 1256-1258.
- [23] M. BECHELANY et al. “Chemical surface transformation of SiC-based nanocables”. Dans : *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006), p. 638.
- [24] L. MEIROVITCH. *Fundamentals of vibrations*. Waveland Press, 2010.
- [25] E. GIL-SANTOS et al. “Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires”. Dans : *Nature nanotechnology* 5 (2010), p. 641.
- [26] D.J. GRIFFITHS et D.F. SCHROETER. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018.
- [27] A. GLOPPE. “Nano-optomécanique au coeur d’un faisceau laser focalisé : cartographie du champ de force optique et action en retour bidimensionnelle”. Thèse de doct. Grenoble, 2014.
- [28] E. GIL-SANTOS et al. “Optical back-action in silicon nanowire resonators : bolometric versus radiation pressure effects”. Dans : *New Journal of Physics* 15 (2013), p. 035001.
- [29] A. GLOPPE et al. “Bidimensional nano-optomechanics and topological backaction in a non-conservative radiation force field”. Dans : *Nature nanotechnology* 9 (2014), p. 920.
- [30] S. PERISANU et al. “Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies”. Dans : *Physical Review B* 77 (2008), p. 165434.
- [31] G. JOURDAN et al. “Tuning the effective coupling of an AFM lever to a thermal bath”. Dans : *Nanotechnology* 18.47 (oct. 2007), p. 475502.
- [32] T.B. GABRIELSON. “Mechanical-thermal noise in micromachined acoustic and vibration sensors”. Dans : *IEEE transactions on Electron Devices* 40 (1993), p. 903-909.
- [33] E. CLAUDE et C.E. SHANNON. “Communication in the presence of noise”. Dans : *Proc. Inst. Radio Eng* 371 (1934).
- [34] H. NYQUIST. “Certain topics in telegraph transmission theory”. Dans : *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers* 47 (1928), p. 617-644.
- [35] A. De MOIVRE. “The doctrine of chances”. Dans : *Annotated Readings in the History of Statistics*. Springer, 2001, p. 32-36.
- [36] P.S. LAPLACE. *Théorie analytique des probabilités*. Courcier, 1820.
- [37] A.M. LJAPUNOV. *Nouvelle forme du théoreme sur la limite de probabilité*. 1901.
- [38] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN. “Handbook of mathematical functions : with formulas, graphs, and mathematical tables”. Dans : Courier Corporation, 1965. Chap. 26.
- [39] S. RANA et al. “Single-particle stochastic heat engine”. Dans : *Physical review E* 90 (2014), p. 042146.
- [40] F.L. CURZON et B. AHLBORN. “Efficiency of a Carnot engine at maximum power output”. Dans : *American Journal of Physics* 43 (1975), p. 22-24.
- [41] M. ESPOSITO et al. “Efficiency at maximum power of low-dissipation Carnot engines”. Dans : *Physical review letters* 105 (2010), p. 150603.

- [42] K. PROESMANS, B. CLEUREN et C. Van den BROECK. “Stochastic efficiency for effusion as a thermal engine”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 109 (2015), p. 20004.
- [43] S. KRISHNAMURTHY et al. “A micrometre-sized heat engine operating between bacterial reservoirs”. Dans : *Nature Physics* 12 (2016), p. 1134.

Chapitre 4

Machine thermique électrique

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux machines thermiques électriques, c'est à dire une machine thermique dont le fluide moteur a été remplacé par des électrons. Ce type de machine est continu, il n'y a pas l'aspect cyclique des machines usuelles en thermodynamique. La machine thermique que nous envisageons est constituée de deux surfaces séparées par une distance nanométrique, ce qui est une configuration classique en AFM (Atomic Force Microscopy). Ce chapitre s'intéresse donc aux transferts d'énergie, en terme de densité de courant électrique et de flux de chaleur, entre les deux électrodes afin d'en tirer des valeurs de puissance électrique et de rendement.

De telles configurations ont été étudiées auparavant, sur des distances toujours plus réduites, allant d'une séparation inter-électrode macroscopique à une distance microscopique. Les résultats obtenus sont présentés en table 4.1. Ces machines utilisent les transferts thermoïoniques pour fonctionner, les températures de fonctionnement sont donc relativement élevées car il faut vaincre le travail de sortie des émetteurs (voir section 2.2.2). Dès 1959 des études théoriques ont montré que dans les cas les plus favorables le rendement d'une telle machine thermique pouvait atteindre 90% du rendement de Carnot [8], qui reste la limite ultime pour les machines thermiques. En pratique ce rendement est inatteignable car les températures élevées de fonctionnement induisent de lourdes pertes thermiques par d'autres canaux. La présence de vapeur de Césium entre les électrodes permet de réduire les travaux de sortie et donc de diminuer la température de fonctionnement [9, 10] ou d'augmenter la puissance du courant en restant à température constante.

A mesure que la séparation inter-électrodes se réduit les puissances augmentent mais les rendements diminuent de façon conséquente sur le plan expérimental. En théorie cependant, même en prenant en compte différents canaux de pertes thermiques, il est possible d'atteindre des rendements de l'ordre de 40% du rendement de Carnot. Peu d'études ont été menées sur des convertisseurs thermoïoniques sur des distances nanométriques. A ces échelles un canal de conduction par effet tunnel devient possible et c'est à cet effet que nous voulons nous intéresser. Pouvoir passer en dessous de la barrière de potentiel entre les électrodes pourrait permettre d'abaisser la température de fonctionnement du dispositif et de créer une machine thermique qui repose entièrement sur ces transferts. De plus comme nous le verrons par la suite il existe des niveaux d'énergies résonants dans ce type de géométrie, ce qui peut agir en filtre énergétique et potentiellement améliorer le rendement [11].

Source	Type	Dispositif	Puissance	Rendement
[1]	Thermoélectrique	$T_c = 349K$ $T_h = 644K$	$35W/m^2$	6%
<i>SunPower</i> [®] E20-327 [2]	Panneau solaire	$T_c = 300K$ $T_h = 1000K$	$200W/m^2$	20%
[3]	Macro	$T_c < 1000K$ $T_h = 2500 - 2900K$	$10 - 200kW/m^2$	0,7 - 10%
[3]	Gap rempli de vapeur de césium	$T_f = 600K$ $T_h = 1600 - 2700K$	$25 - 400kW/m^2$	9 - 18%
[4]	Micro gap	Écart de $2000K$	$1mW/m^2$	10^{-9}
[5]	Micro gap	$T_C = ?$ $T_H = 1100K$	$0,25W/m^2$	10^{-6}
[6]	Micro gap	$T_C = 500K$ $T_H = 1100K$	$115W/m^2$	4.10^{-5}
[7]	Micro gap	$T_C = 900K$ $T_H = 2000K$	$1MW/m^2$	40%

Table 4.1 – Résumé de différents résultats pour des convertisseurs d'énergie thermoioniques dans des configurations différentes. Ces résultats sont issus de travaux expérimentaux, sauf la dernière ligne qui est un travail théorique, et le rendement associé est normalisé au rendement de Carnot. A titre indicatif la puissance générée à la surface du soleil est de $1,4kW/m^2$.

4.2 Oscillations de Gundlach

Dans le but de réaliser la machine thermique électrique envisagée il nous faut deux réservoirs d'électrons à des températures différentes, ce qui requiert la présence d'une contre électrode. En soit dans le cadre d'un calcul de Fowler Nordheim cette contre électrode est forcément présente pour appliquer la tension d'extraction. Cependant comme elle est à priori éloignée son influence n'est pas prise en compte. Dans notre cas nous voulons faciliter le transit d'électrons entre les deux réservoirs et donc la distance entre les électrodes est grandement réduite. Elle devient alors suffisamment faible pour ne plus être négligeable. En effet dans le cas où deux surfaces sont proches des oscillations dans la densité de courant passant d'une électrode à l'autre ont été observées expérimentalement [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. L'émergence de ce phénomène a été décrite par K.H. Gundlach en 1966 [21] et s'explique par la réflexion des ondes électroniques à la surface de la contre électrode. La géométrie type est présentée sur la figure 4.1. On peut y voir deux métaux séparés par du vide. Dans un premier temps nous considérons une température de $0K$. Dans le vide entre les deux métaux, il existe une zone d'énergie permise pour les électrons entre le bas de la barrière de potentiel et le niveau de Fermi (zone hachurée en rouge sur la figure 4.1). La contribution principale au courant passant d'une électrode à l'autre provient des niveaux proches du niveau de Fermi car c'est là que la fonction d'apport est la plus grande (voir section 2.2.3.3). Si la longueur de la zone permise dans le vide est de l'ordre d'un multiple de la longueur d'onde électronique alors une onde stationnaire peut s'établir, ouvrant un canal de conduction privilégié. Cela se traduit par une oscillation dans la densité de courant J quand la distance entre les électrodes varie, car alors les niveaux énergétiques dans la zone permise bougent et l'un d'eux peut se trouver aligné avec le niveau de Fermi.

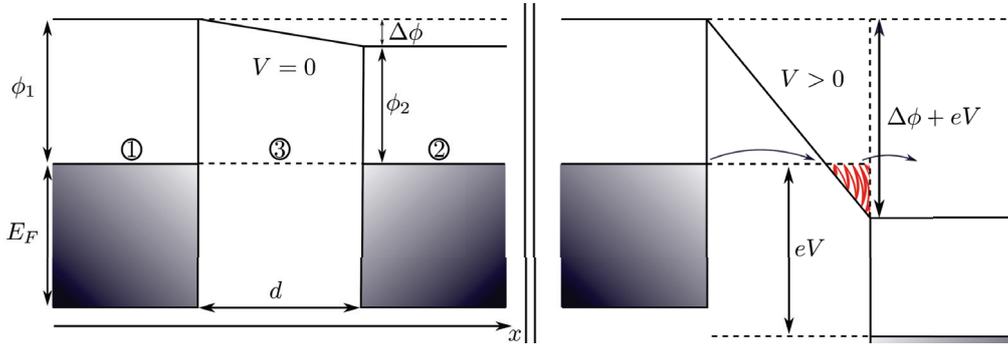


Figure 4.1 – Géométrie étudiée pour les oscillations de Gundlach : deux métaux 1 et 2 sont séparés par une région de vide 3. **Gauche** : le contact électrique des deux métaux entraîne un équilibrage des niveaux de Fermi E_F . Cela se traduit par une différence de potentiel $\Delta\phi$ si les travaux de sortie ϕ_1 et ϕ_2 sont différents. On fait la supposition que les niveaux de Fermi sont les mêmes dans les deux électrodes, ce qui fait que le bas des bandes de conduction sont alignés. **Droite** : l'application d'une tension V entraîne une circulation des électrons d'un métal à l'autre (dans ce cas de 1 vers 2).

4.2.1 A température nulle

Nous revenons dans cette section sur le développement fait par Gundlach dans son article original [21]. On se place dans la géométrie présentée sur la figure 4.1. Les zones 1 et 2 sont les métaux de l'électrode et de la contre électrode avec leur travail de sortie respectif ϕ_1 et ϕ_2 à priori différents (sur la figure nous avons $\phi_1 > \phi_2$). Dans la partie gauche les surfaces des métaux sont proches mais pas en contact (une distance d les sépare). Comme les travaux de sortie sont différents, les énergies de Fermi des deux métaux sont différentes (par rapport au vide). Les deux métaux n'ont donc pas le même potentiel chimique interne; des électrons vont transiter d'un métal à l'autre afin de créer un champ électrique qui va contrebalancer cette différence d'énergie. Une fois passé ce régime transitoire les potentiels électrochimiques (qui prend en compte le potentiel chimique interne et les effets électrostatiques) des deux matériaux sont les mêmes [22] et on a une chute de potentiel $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$ entre les deux. Quand on applique une tension V entre les deux métaux alors on déforme la barrière de potentiel et les charges recommencent à circuler.

Pour bien prendre en compte les phénomènes de réflexion à l'interface avec le métal 2 nous sortons du cadre du calcul WKB standard que nous avons utilisé dans la section 2.2.3.

Pour traiter le calcul nous revenons donc à l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (U(x) - E_x) \psi(x) = 0 \quad (4.1)$$

Dans la zone 1 la solution générale est sous la forme d'onde planes :

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x) \\ k_1 &= \frac{a}{2} \sqrt{E_x} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Avec $a = 2\sqrt{2m}/\hbar$. Dans la zone 2 on considère le même type de solution mais il ne peut pas y avoir d'onde réfléchie (demi plan infini). De plus on considère que les valeurs de

niveau de Fermi sont les même dans les deux métaux donc E_x a la même référence dans les deux zones, la différence d'énergie vient de la tension appliquée entre les électrodes.

$$\begin{aligned}\psi_2(x) &= A_2 \exp(ik_2x) \\ k_2 &= \frac{a}{2} \sqrt{E_x + eV}\end{aligned}\quad (4.3)$$

Avec V la tension appliquée entre les électrodes. Dans la zone 3 inter-électrode le potentiel $U(x)$ est une droite. La référence de position $x = 0$ est placée à l'interface 1/3 et $x = d$ marque l'interface 3/2. Nous définissons $U(0) = U_0 = E_F + \phi_1$ le maximum de la barrière de potentiel dans la zone 1. A l'interface avec le métal 2 la figure 4.1 montre facilement que $U(d) = U_0 - (\Delta\phi + eV)$. On en déduit que le potentiel dans la zone 3 est de la forme :

$$U(x) = U_0 - \frac{x}{d}(\Delta\phi + eV) \quad (4.4)$$

En injectant cela dans l'équation (4.1) nous avons :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \left[W_- - \frac{x}{d}(\Delta\phi + eV) \right] \psi(x) = 0 \quad (4.5)$$

Avec $W_- = U_0 - E_x$. Nous posons $2mW_-/\hbar^2 = \lambda/l^2$ et $2m(eV + \Delta\phi)/(\hbar^2 d) = 1/l^3$ de telle façon que :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} - \frac{1}{l^2} \left[\lambda - \frac{x}{l} \right] \psi(x) = 0 \quad (4.6)$$

En appliquant le changement de variable $z = \lambda - x/l$ cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial z^2} - z\psi(z) = 0 \quad (4.7)$$

La solution de cette équation est connue et est du type :

$$\begin{aligned}\psi_3(x) &= A_3 A_i(z(x)) + B_3 B_i(z(x)) \\ z(x) &= \left(\frac{ad}{2(eV + \Delta\phi)} \right)^{2/3} \left[W_- - \frac{x}{d}(eV + \Delta\phi) \right]\end{aligned}\quad (4.8)$$

A_i et B_i sont respectivement les fonctions d'Airy de première et seconde espèce. Ce qui nous intéresse ensuite est le coefficient de transmission D entre le milieu 1 et le milieu 2. Il est obtenu par le rapport des courant de probabilité associés aux ondes ψ_1 et ψ_2 . Le courant de probabilité s'exprime comme :

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \quad (4.9)$$

Où $*$ dénote le complexe conjugué. Pour une onde plane de la forme $A \exp(ikx)$ on montre aisément que $j = |A|^2 \hbar k / m$. Pour la transmission de 1 vers 2 on considère que la propagation de la gauche vers la droite et on ne prend donc pas la partie en $\exp(-ik_1x)$ dans le calcul du courant de probabilité. Ainsi le coefficient de transmission est donné par :

$$D = \frac{k_2}{k_1} \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} \quad (4.10)$$

Finalement en reprenant les solutions dans chaque zone et en appliquant la continuité des fonctions d'ondes et de leur dérivée aux interfaces on peut exprimer A_1 en fonction de A_3 . On montre alors que :

$$D = \frac{k_2}{k_1} \frac{4}{\pi^2} \left[\left(\frac{z'}{k_1} \{A'_i(z_d)B'_i(z_0) - A'_i(z_0)B'_i(z_d)\} + \frac{k_2}{z'} \{A_i(z_d)B_i(z_0) - A_i(z_0)B_i(z_d)\} \right)^2 + \left(\frac{k_2}{k_1} \{A_i(z_d)B'_i(z_0) - A'_i(z_0)B_i(z_d)\} + \{A_i(z_0)B'_i(z_d) - A'_i(z_d)B_i(z_0)\} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.11)$$

Avec $z_d = z(x = d)$, $z_0 = z(x = 0)$ et ' dénote la dérivée par rapport à x . Gundlach met en avant le régime haute tension $eV > W_- - \Delta\phi$ ou D peut être approximé par :

$$D \sim 8K \frac{\exp\left(-\frac{2}{3}ad\frac{W_-^{3/2}}{eV+\Delta\phi}\right)}{2\frac{eV-W_-+\Delta\phi}{U_0-\Delta\phi} + 1 + \sin\left(\frac{2}{3}ad\frac{(W_- - \Delta\phi - eV)^{3/2}}{eV+\Delta\phi}\right)} \quad (4.12)$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} \frac{E_x \sqrt{W_- |eV - W_- + \Delta\phi|}}{U_0(U_0 - \Delta\phi)}$$

Cette forme met en avant le caractère oscillant du coefficient de transmission via le terme en $\sin(d)$. Pour calculer la densité de courant nous revenons à la même équation que dans la partie 2.2.3.3 avec :

$$J = e \int_0^\infty N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (4.13)$$

A 0 Kelvin on montre facilement que :

$$J = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} D(E_x)(E_F - E_x) dE_x \quad (4.14)$$

Etant donné la complexité du coefficient de transmission nous ne poussons pas plus loin le développement analytique.

4.2.2 A température non nulle

L'article originel étudie l'effet d'oscillation à 0K, mais dans notre cas nous souhaitons nous intéresser par la suite à une géométrie où l'électrode et la contre électrode sont chauffées. Nous avons besoin de la dépendance en température. Par le même traitement que dans la section 2.2.3.3, c'est à dire sans faire l'approximation de la distribution de Fermi Dirac à 0K, on montre que :

$$J = \frac{emk_B T}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F+\phi} D(E_x) \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T}\right) \right] dE_x \quad (4.15)$$

L'intégration s'arrête à $E_F + \phi$ car nous ne nous intéressons pas aux électrons qui transitent au dessus de la barrière et qui passent donc par le canal thermoionique.

4.3 Simulation des oscillations de Gundlach

Nous avons désormais les formules nécessaires à la simulation des oscillations de Gundlach qui sont menées sur le logiciel Matlab R2016b. L'algorithme en soit est une simple intégration sur les énergies comme le montrent les formules (4.14) et (4.15). Pour que l'algorithme soit fiable pour une large gamme de paramètres d'entrée, il faut néanmoins prendre quelques précautions, ne serait-ce que sur les fonctions d'Airy présentes dans le coefficient de transmission. Nous commencerons par détailler ces quelques écueils puis nous présenterons les premiers résultats de simulation qui portent sur l'effet de la température sur les oscillations de Gundlach et la comparaison de nos résultats avec des résultats expérimentaux issus de la littérature afin de vérifier la viabilité de nos programmes.

4.3.1 Détails sur l'algorithme

Une rapide étude des fonctions d'Airy fournies par Matlab montre que l'évaluation devient impossible dès lors que l'argument adimensionné dépasse 103,996 pour les fonctions B_i et B'_i . La valeur renvoyée est alors *Inf*. Les fonctions de première espèce, elles, tendent vers 0 quand l'argument atteint la centaine. Nous pouvons voir avec l'équation (4.8) qu'à une distance inter-électrode donnée, dès que nous étudions la géométrie pour des tensions appliquées trop faibles des erreurs vont apparaître car alors $z \propto (eV + \Delta\phi)^{-2/3}$ devient grand. Cependant si l'on se réfère à l'équation (4.11) on peut voir que le coefficient de transmission ne fait apparaître que des produits de fonctions d'Airy : une fonction de première espèce multipliée par une de deuxième espèce. On peut donc penser que si l'une diverge et que l'autre tend vers 0 le produit peut ne pas diverger. Pour cela on va se ramener aux formes asymptotiques des quatre fonctions d'Airy que nous utilisons. Les formules utilisées lorsque $|z| \rightarrow \infty$, à l'ordre 0 en $1/z^{3/2}$, sont :

$$\begin{aligned}
 A_i(z) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}z^{3/2}\right) \\
 A'_i(z) &= -\frac{z^{1/4}}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{2}{3}z^{3/2}\right) \\
 B_i(z) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}z^{1/4}} \exp\left(\frac{2}{3}z^{3/2}\right) \\
 B'_i(z) &= \frac{z^{1/4}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{2}{3}z^{3/2}\right)
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

A partir de ces formules nous pouvons voir que dans le pire des cas le produit d'une fonction de première espèce avec une fonction de deuxième espèce varie en \sqrt{z} qui est évaluable sur Matlab bien au delà de 100. Il reste un problème qui est que dans le coefficient de transmission de l'équation (4.11) l'argument n'est pas le même pour les deux fonctions de chaque produit (nous avons à chaque fois z_0 et z_d). Le problème est donc de savoir, quand l'un des arguments atteint la limite de Matlab, ce qu'il se passe pour l'autre. En revenant à la définition de z donnée par l'équation (4.8) on montre que :

$$\begin{aligned}
 \Delta z &= z_0 - z_d \\
 &= \left(\frac{ad}{2}\right)^{2/3} (\Delta\phi + V)^{1/3}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

L'écart est d'autant plus grand que d et $V + \Delta\phi$ sont grands. Cependant pour être dans la zone où z est grand nous devons supposer V petit. En prenant $d = 10nm$ (limite

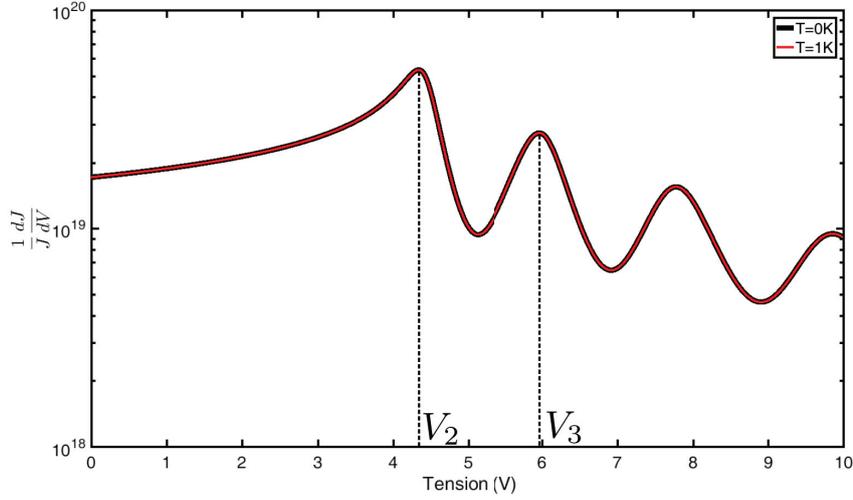


Figure 4.2 – Comparaison basse température des deux modèles. Pour le tracé on a utilisé $E_F = 5eV$, $\phi_1 = 3,5eV$, $\phi_2 = 3eV$, $d = 2nm$.

supérieure des écarts que nous allons explorer), $\Delta\phi = 0,5eV$ (valeur typique) et $V = 1mV$ nous trouvons $\Delta z \sim 11$.

Nous vérifions numériquement que les produits avec et sans approximation sont les mêmes pour $z > 60$ dans tous les cas de figure (avec un argument identique pour les deux fonctions). En prenant $z = 90$ comme limite d'utilisation des formes asymptotiques nous nous assurons de pouvoir évaluer les fonctions mais également de ne pas quitter le domaine de validité dans des conditions défavorables. Dès que z_0 ou z_d atteint cette limite nous savons que nous pouvons appliquer la forme asymptotique sur les deux composantes du produit.

4.3.2 Effet de la température

Dans cette section nous allons étudier l'effet de la température sur les oscillations de Gundlach et vérifier que ce phénomène existe toujours à des températures plus élevées. Pour cela nous nous fixons une géométrie et nous calculons numériquement les intégrales présentées en (4.14) pour la situation à $0K$ et en (4.15) pour prendre en compte l'effet de la température. Nous prenons comme référence des notations la figure 4.1. La figure 4.2 montre la comparaison entre la formule de Gundlach à $0K$ et le modèle avec la dépendance en température à $1K$. L'idée est de vérifier que les courbes coïncident, ce qui est le cas. Pour améliorer la visibilité des oscillations, nous avons choisi de tracer la résistance différentielle dJ/dV normalisée par rapport à la densité de courant J .

Le tracé de cette grandeur en fonction de la tension V appliquée entre les électrodes montre clairement un caractère oscillant. L'interprétation est la suivante : quand aucune tension n'est appliquée les niveaux de Fermi sont alignés. L'application d'une tension décale les niveaux de Fermi et déforme la barrière de potentiel. Il se forme une zone permise pour les électrons (zone hachurée en rouge sur la figure 4.1). Dans cette zone il va se former des niveaux résonants car à cause des réflexions à la surface du deuxième métal il peut se former des ondes électroniques stationnaires. Un tel niveau va se former quand la longueur de cette zone est proportionnelle à la longueur d'onde électronique. Si l'on

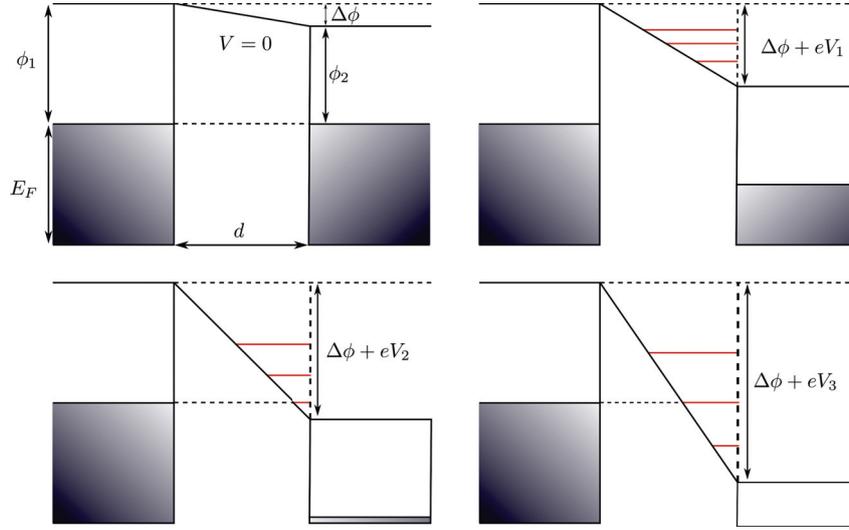


Figure 4.3 – Représentation schématique des niveaux résonants dans la zone inter électrodes et de leur évolution en fonction de la tension appliquée. Les tensions V_2 et V_3 ont été indiquées sur la figure 4.2

considère une approximation semi classique alors une formulation plus mathématique est celle de la quantification de Bohr-Sommerfeld qui stipule que :

$$\frac{2m}{\hbar} \int_{x_0}^d \sqrt{E_x - U(x)} dx = n\pi \quad (4.18)$$

Avec x_0 la position où l'impulsion de l'électron est nulle (l'extrémité gauche de la zone permise). Un niveau résonant n'étant pas utile sans électrons pour le traverser un canal privilégié de conduction va vraiment s'ouvrir quand un de ces niveaux sera aligné avec un niveau d'énergie du métal capable de fournir des électrons. Or les électrons qui participent à la conduction sont quasiment tous issus des énergies proches du niveau de Fermi. Chaque maximum de résistance différentielle observé sur la figure 4.2 correspond donc à un niveau résonant aligné avec le niveau de Fermi du métal qui fournit les électrons. Cela est illustré sur la figure 4.3 en écho à la figure 4.2. Par ailleurs si l'on relève la tension nécessaire pour avoir la première oscillation (celle pour laquelle nous avons le premier maximum de la résistance différentielle) nous trouvons $3,527V > \phi_2$. Cela place bien le bas de la zone permise sous le niveau de Fermi du métal émetteur d'électrons.

La figure 4.4 montre l'effet de la température du métal émetteur sur les oscillations de la résistance différentielle. On peut remarquer un certain nombre de phénomènes. Premièrement l'amplitude des oscillations diminue mais l'effet reste bien visible même en considérant une température élevée de $1000K$. Deuxièmement on peut voir que la position en tension des maxima se décale vers des valeurs inférieures. Cela s'explique par le fait que sous l'action de l'agitation thermique des niveaux d'énergie supérieurs au niveau de Fermi se peuplent d'électrons excités. Les électrons du niveau de Fermi qui à $0K$ contribuaient majoritairement au courant sont partiellement transférés vers des énergies supérieures et le niveau d'énergie résonant de la zone inter-électrode n'a plus besoin d'être aligné avec celui-ci mais un peu plus haut en énergie. La tension à appliquer sur le système est donc moins grande. Le troisième point rejoint la remarque précédente, on remarque que les oscillations s'élargissent un peu. Cela est lié à cet étalement de la distribution en énergie

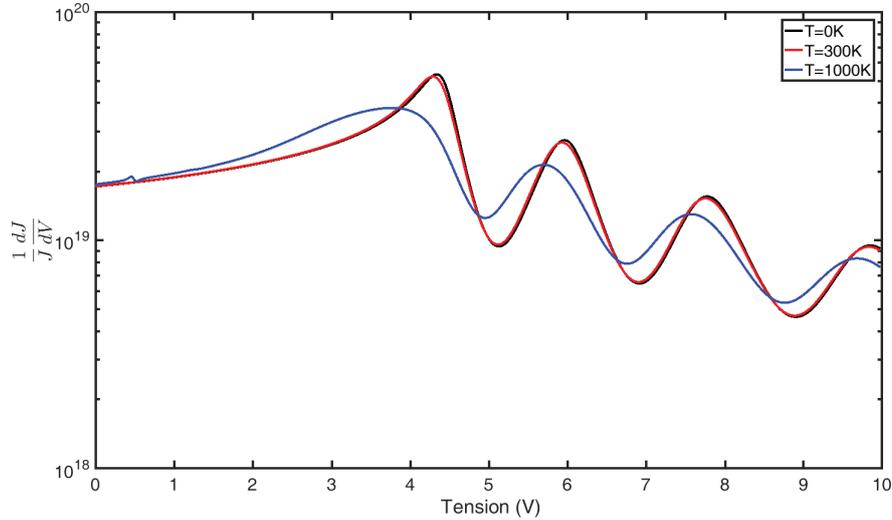


Figure 4.4 – Effet de la température sur les oscillations, tous les autres paramètres étant fixés. Pour ce tracé on a $E_F = 5eV$, $\phi_1 = 3,5eV$, $\phi_2 = 3eV$, $d = 2nm$.

des électrons qui ont accès à des niveaux d'énergie de plus en plus élevés avec la température.

Nous voyons donc que les oscillations de Gundlach survivent jusqu'à des températures élevées. Divers résultats expérimentaux ont été obtenus à température ambiante [15, 16] aussi bien qu'à des températures cryogéniques [12, 13, 14, 17, 18, 19, 20]. En effet on voit sur la figure 4.4 que les modifications à 300K sont minimes. A notre connaissance il n'y a pas de références dans la littérature faisant mention de cet effet dans des expériences à plus haute température.

4.3.3 Reproduction de résultats expérimentaux

N'ayant pas réalisé l'expérience nous même nous nous employons dans cette section à reproduire les courbes obtenues par Coombs et Gimzewski [15] dans une expérience en configuration STM (Scanning Tunneling Microscope) à température ambiante. Nous commençons par extraire les paramètres utiles à l'algorithme. L'expérience a été faite à température ambiante nous prenons donc $T = 300K$. Pour la géométrie une pointe d'Iridium (Ir) est placée devant une surface de Tantale (Ta), nous prenons des travaux de sortie standards pour ces éléments : $\phi_{Ir} = 5,6eV$ et $\phi_{Ta} = 4,22eV$. Nous n'avons pas l'information sur la valeur de l'énergie de Fermi mais sa valeur comptant peu nous prenons $E_F = 10eV$.

La mesure que nous étudions dans cet article est celle qui donne la courbe présentée en figure 4.5.a. Il s'agit d'un tracé de la résistance différentielle dI/dV en fonction de la tension V . I étant le courant circulant entre la pointe et la surface et V étant la tension appliquée entre les deux. Le principe est le suivant : la mesure est faite à un courant constant de $1nA$. Quand la tension change la densité de courant change et la distance entre les deux électrodes est variée pour maintenir le courant de $1nA$. La résistance différentielle est mesurée par détection synchrone. Comme les données sont en courant et que notre algorithme donne des densités de courant la première chose à faire est de retrouver la surface émettrice S de la pointe. Pour cela on prend un point de la courbe expérimentale qui donne d en fonction

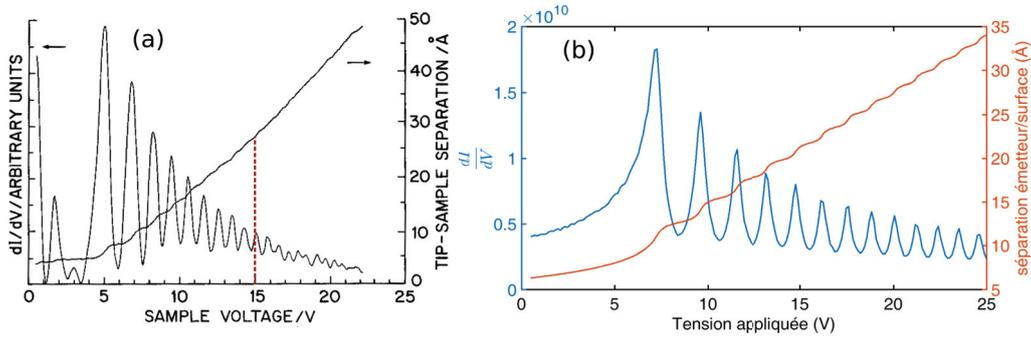


Figure 4.5 – (a) Courbe expérimentale issue de l'article de Coombs et Gimzewski. On note une rupture de pente dans la courbe de la distance pointe/électrode en fonction de la tension. Celle-ci est indiquée par les pointillés rouges à 15V. (b) Reproduction avec notre algorithme calculant la densité de courant J avec le modèle de Gundlach.

de V . Nous avons choisi $d = 15\text{\AA}$ pour une tension de 10V. Avec ces paramètres notre algorithme nous donne $J = 2,644 \cdot 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ soit une surface $S = 3,78 \text{ nm}^2$.

Pour reproduire la courbe nous scannons ensuite en tension, soit de 0 à 25V et pour chaque point de tension nous itérons sur la distance jusqu'à trouver celle qui donne un courant de 1 nA avec la surface calculée précédemment. Cela nous donne la courbe $d(V)$. Pour tracer la courbe de la résistance différentielle en chaque point de la courbe $d(V)$ nous recalculons le courant sur une plage s'étendant sur 50 mV de part et d'autre de la tension V . En chaque point nous avons donc une courbe $I(V)$ que nous pouvons ajuster avec un polynôme d'ordre 1 dont la pente est la résistance différentielle. Nous vérifions a posteriori que le coefficient de corrélation sur tous ces ajustements est proche de 1 car sinon il faut réduire l'excursion en tension. Nous obtenons ainsi la courbe de la figure 4.5.b.

Nous pouvons voir que la courbe expérimentale et la courbe reproduite présentent bien les mêmes caractéristiques, c'est à dire des pics dans la résistance différentielle dont l'amplitude diminue et une oscillation dans la distance inter-électrode en fonction de la tension appliquée. Sur la courbe expérimentale on remarque cependant une rupture de pente dans la droite $d(V)$ et la partie basse tension de la résistance différentielle présente des pics supplémentaires. Pour expliquer cela plusieurs choses peuvent intervenir : une nanoprotusion peut dominer à faible voltage ; quand la distance augmente le courant devient moins sensible à la séparation émetteur/surface et plus aux zones avec un faible travail de sortie.

Une dernière vérification faisable est de tracer la tension à laquelle apparaissent les pics en fonction de leur indice élevé à la puissance $2/3$. Ce tracé doit donner une droite si la mesure correspond bien à des oscillations de Gundlach [13, 14]. Ce tracé pour notre résultat de simulation est présenté en figure 4.6, ce qui achève de confirmer la validité de notre algorithme.

4.4 Machine thermique électrique

Dans cette section nous développons le modèle entier de la machine thermique électrique avec les flux de courant et de chaleur complets. Ces formules reposent sur le formalisme développé dans la section 4.2.

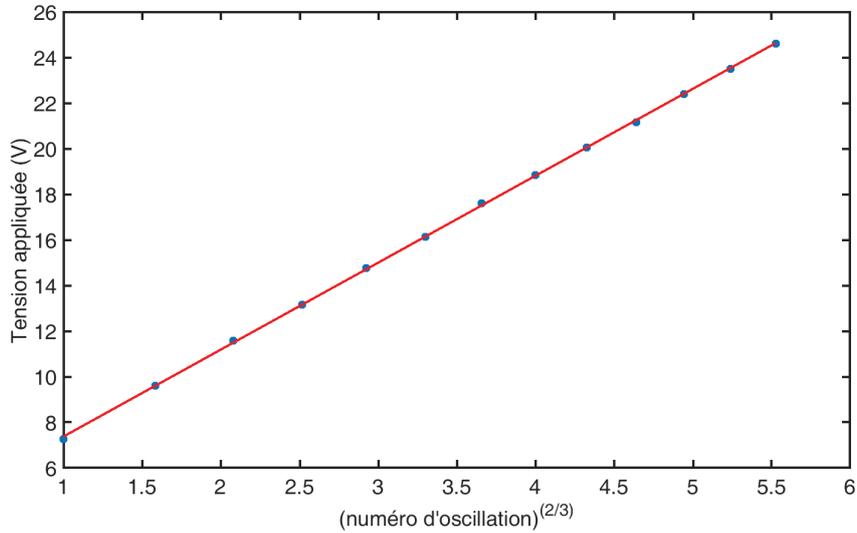


Figure 4.6 – Tracé permettant de vérifier que les oscillations observées sont bien des oscillations de Gundlach.

4.4.1 Densité de courant

Pour modéliser la machine thermique complète, la densité de courant circulant dans un sens (de gauche à droite jusqu'à maintenant) ne suffit plus. Il nous faut connaître le courant net circulant d'une source à l'autre. Tout d'abord pour calculer la densité de courant passant d'une électrode à l'autre nous reprenons la formule générale présentée dans le chapitre 2 :

$$J = e \int_0^{U_0} N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (4.19)$$

La différence est que la borne supérieure de l'intégrale n'est plus ∞ mais $U_0 = E_F + \phi$ car nous souhaitons nous restreindre à un régime où l'émission thermoionique intervient peu ou pas. Le coefficient de transmission D est celui obtenu avec le modèle de Gundlach, sans modification supplémentaire. En revanche nous modifions quelque peu la définition de la fonction d'apport. Pour rappel nous avons défini :

$$N(E_x) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f(E) dE \quad (4.20)$$

Cette formule correspond au fait qu'à chaque énergie E_x nous avons un certain nombre d'électrons disponibles pour transiter à travers la barrière de potentiel. Ce nombre dépend de la statistique de Fermi Dirac dans le réservoir de départ, c'est à dire de la probabilité d'avoir un électron disponible à cette énergie. Cependant maintenant nous considérons deux réservoirs en vis-à-vis et la distance entre les deux peut être inférieure à $2nm$. Or dans ce cas pour savoir si un électron va transiter il faut prendre en compte l'état du réservoir qui va accueillir l'électron. La fonction d'apport pour un transfert d'électrons d'un réservoir 1 vers un réservoir 2 devient alors :

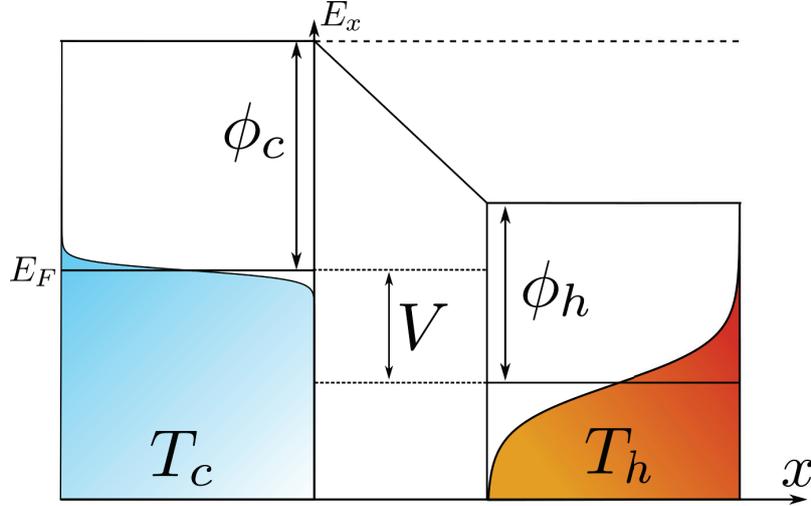


Figure 4.7 – Représentation de la machine thermique. L'indice c référence la source froide à la température T_c et h la source chaude à la température T_h . Une différence de potentiel V est appliquée entre les deux électrodes. ϕ est le travail de sortie.

$$N_{1 \rightarrow 2}(E_x) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f_1(E) (1 - f_2(E)) dE \quad (4.21)$$

Cette formule retranscrit le fait que non seulement il doit y avoir un électron disponible pour transiter à l'énergie E_x dans le réservoir 1 mais il faut également une place vacante à cette même énergie dans le réservoir 2. Malheureusement cette intégrale n'a de solution analytique que lorsque les températures des réservoirs 1 et 2 sont identiques, ce qui n'est pas notre cas. Nous nous contenterons donc d'un traitement numérique pour cette intégrale.

Nous présentons sur la figure 4.7 la géométrie envisagée pour notre machine thermique. Dans la suite l'indice c référence la source froide à la température T_c et l'indice h référence la source chaude à la température T_h . Nous voyons sur cette figure qu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, on a donc un décalage en énergie pour les électrons en passant d'une électrode à l'autre. Nous remplaçons les indices 1 et 2 par h et c , les niveaux de Fermi vérifient la relation : $E_{Fh} = E_{Fc} - eV$.

Ce qui donne dans la fonction d'apport :

$$N_{c \rightarrow h}(E_x) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f_c(E, E_{Fc}) (1 - f_h(E, E_{Fh})) dE \quad (4.22)$$

Le but de la machine thermique est de faire passer des électrons de la source chaude à la source froide en luttant contre une différence de potentiel. Ce qui nous intéresse est donc la densité de courant nette entre le réservoir chaud et le réservoir froid soit $J_{net} = J_{h \rightarrow c} - J_{c \rightarrow h}$. Ce qui nous donne l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 J_{net} = \frac{em^2}{2\pi^2\hbar^3} & \left[\int_{eV}^{U_{max}} \int_{E_x}^{\infty} f_h(E, E_{Fh}) (1 - f_c(E, E_{Fc})) D(E_x) dE dE_x \right. \\
 & \left. - \int_0^{U_{max}} \int_{E_x}^{\infty} f_c(E, E_{Fc}) (1 - f_h(E, E_{Fh})) D(E_x) dE dE_x \right] \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

Nous remarquons que la référence des énergies est placée au bas de la bande de conduction de la source froide. Les électrons situés sous ce niveau dans la source chaude ne peuvent traverser la barrière car il n'y a pas de niveaux d'énergie situés en face. L'intégration doit se faire en prenant en compte le décalage en énergie des deux réservoirs. La borne inférieure pour l'intégrale du courant de la source chaude à la source froide est donc eV .

Pour la borne supérieure sur E_x nous intégrons jusqu'au maximum des deux réservoirs. En fonction de la géométrie choisie cela peut être sur l'un ou l'autre. On a donc $U_{max} = \max(E_{Fc} + \phi_C, E_{Fh} + \phi_H)$.

4.4.2 Flux de chaleur

L'expression du flux de chaleur est similaire à celle du courant à ceci près qu'on remplace la charge électrique par la quantité de chaleur transportée par un électron. Cette quantité de chaleur correspond à l'écart entre l'énergie de l'électron et le niveau de Fermi du réservoir, plus $k_B T$ qui est la contribution moyenne des deux autres composantes de l'énergie (dans la direction tangentielle à la surface)[23]. En effet E_F qu'on appelle énergie de Fermi définit le potentiel électrochimique μ . C'est par définition le travail thermodynamique requis pour ajouter un électron au solide. L'écriture du premier principe pour l'ajout d'un électron au solide donne donc $\Delta U = Q + \mu$ soit $Q = \Delta U - \mu = \Delta U - E_F$ avec ΔU l'énergie de l'électron. La chaleur apportée par l'électron au réservoir est donc $E - E_F$ avec $E = E_x + E_y + E_z$ l'énergie de l'électron décomposable dans les 3 dimensions de l'espace x, y et z . Supposons que le système soit confiné dans la direction x . Dans les deux autres directions y et z non confinées les énergies E_y et E_z prennent la valeur à l'équilibre thermodynamique. L'équipartition de l'énergie nous dit alors qu'on a $k_B T/2$ par terme quadratique et donc $E_y = E_z = k_B T/2$. Soit au final $Q = E_x + k_B T - E_F$.

Supposons ici qu'on veuille faire le bilan thermique sur un réservoir, ici sur la source chaude car nous étudions la configuration moteur. Ce flux de chaleur a deux composantes : ce qui sort de la source chaude en direction de la source froide et ce qui vient de la source froide.

Nous allons nommer ces termes $Q_{h \rightarrow c}$ et $Q_{c \rightarrow h}$. Leur expression sera comme suit :

$$\begin{aligned}
 Q_{h \rightarrow c} &= \frac{m^2}{2\pi^2\hbar^3} \int_{eV}^{U_{max}} (\epsilon + k_B T_h - E_{Fh}) D(\epsilon) N_{h \rightarrow c}(\epsilon) d\epsilon \\
 Q_{c \rightarrow h} &= -\frac{m^2}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{U_{max}} (\epsilon + k_B T_c - E_{Fh}) D(\epsilon) N_{c \rightarrow h}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

Un électron sortant du réservoir chaud avec une énergie $\epsilon + k_B T_h$ supérieure au niveau de Fermi va prélever une quantité de chaleur $\epsilon + k_B T_h - E_{Fh}$ à la source chaude. Cette chaleur est sortante et on prend la convention du flux sortant positifs. Le terme suivant est donc compté négativement. Un électron arrivant de la source froide avec une énergie $\epsilon + k_B T_c$ va apporter une quantité de chaleur $\epsilon + k_B T_c - E_F$ à la source chaude.

Le flux de chaleur total sortant de la source chaude est :

$$Q_h = Q_{h \rightarrow c} + Q_{c \rightarrow h} \quad (4.25)$$

4.4.3 Rendement

Le rendement d'une machine thermique motrice est défini de la façon suivante :

$$\eta = \frac{J_{net} V}{Q_h} \quad (4.26)$$

J_{net} est le courant net circulant de la source chaude à la source froide, Q_h est le flux de chaleur net sortant de la source chaude, V est la différence de potentiel entre les deux électrodes. Dans l'expression de la tension on ne prend en compte que la tension appliquée entre les deux électrodes car c'est la différence de potentiel électrochimique qui compte pour le régime permanent (voir section 4.2.1). Cette valeur va être limitée par le rendement de Carnot comme dans le cas d'une machine thermique cyclique. Dans le cas d'une géométrie confinée dans une seule direction (distance inter-électrode ici) il est théoriquement impossible d'atteindre ce rendement [23]. En effet si on suppose un confinement dans la direction x le moment dans cette direction est restreint à une seule valeur. Cependant le moment dans les deux autres directions y et z non confinées peut prendre n'importe quelle valeur, donnant au spectre en énergie une largeur finie et rendant les échanges énergétiques irréversibles. Pour atteindre la réversibilité et donc le rendement de Carnot on peut par exemple limiter les transferts à une seule énergie totale pour laquelle l'occupation d'états est constante (par exemple avec un confinement 3D type boîte quantique ou le filtrage est idéal et la largeur du spectre en énergie est donnée par un Dirac) ou à des énergies extrêmement élevées pour lesquels l'occupation tend vers 0 (par exemple avec un semi conducteur ou la gap tend vers l'infini ou un matériau thermoionique avec une barrière infiniment haute). Dans notre géométrie simple il n'est donc pas possible d'atteindre le rendement de Carnot mais il serait possible de s'en approcher sur d'autres géométries, même avec un confinement 1D. Nous chercherons cependant les paramètres qui permettront de maximiser ce rendement.

De la même façon que le rendement de Carnot n'est pas atteignable dans notre système, la définition du rendement à puissance maximale (RPM) ne tient pas [24, 25, 26]. Nous estimerons la valeur du RPM lors de nos simulations mais nous n'avons pas de formule qui permette de la prédire.

4.5 Résultats de simulation

4.5.1 Premier cas d'étude

Nous nous plaçons dans un premier cas d'étude avec des paramètres qui ne sont pas forcément très réalistes mais qui permettent de mettre en avant le type de phénomène que nous étudions. Les paramètres utilisés sont les suivants : $\phi_C = 1eV$, $T_C = 300K$, $\phi_H = 3eV$, $T_H = 1500K$, $d = 10nm$. La tension appliquée varie entre 0 et 4V. La figure 4.8 présente les résultats obtenus. On peut y voir les courbes de flux de chaleur et de courant normalisées à leur valeur maximale, la courbe de rendement maximal (RM) normalisé par rapport au rendement de Carnot ainsi qu'un trait représentant la position du rendement à puissance maximale (RPM).

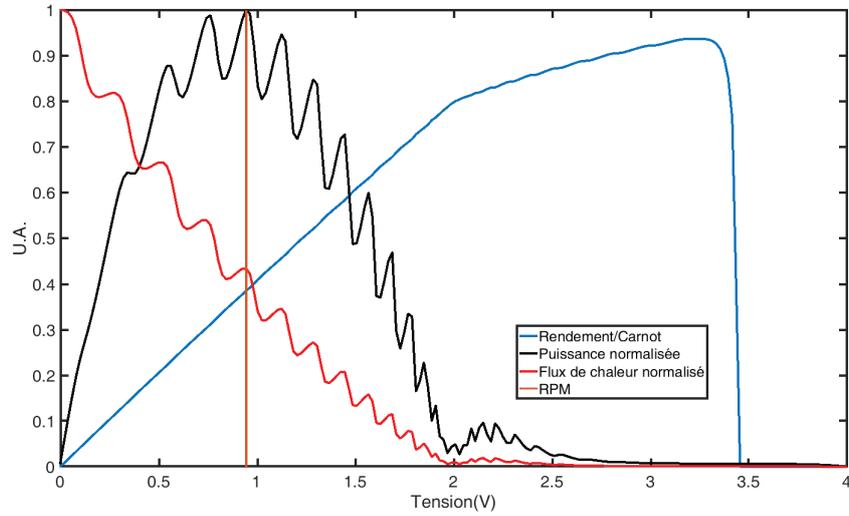


Figure 4.8 – Tracé des courbes de rendement normalisé par rapport au rendement de Carnot, courant et flux de chaleur normalisés à leur valeur maximale et position du rendement à puissance maximale (RPM). Les paramètres utilisés sont : $\phi_C = 1eV$, $T_C = 300K$, $\phi_H = 3eV$, $T_H = 1500K$, $d = 10nm$.

Nous voyons clairement les oscillations de Gundlach dans les courbes de courant et de flux de chaleur. Les oscillations étant synchronisées en tension entre le courant et la chaleur nous ne retrouvons pas ou peu cet effet d'oscillations sur la courbe de rendement. Le rendement augmente jusqu'à atteindre une valeur proche du rendement de Carnot (93,7% de la valeur du rendement de Carnot) pour une puissance de $10,6mW/m^2$. La puissance est relativement faible étant donné la différence de température et les travaux de sortie. Si l'on s'intéresse au RPM il est de 38,46% du rendement de Carnot pour une puissance de $39W/m^2$. Si l'on compare à la valeur théorique du RPM qui est $\eta_{PM} = 1 - \sqrt{T_C/T_H}$ alors nous n'atteignons que 55,66% de cette valeur, ce qui confirme que cette expression du RPM n'est pas utilisable dans notre cas.

Sur cette figure nous remarquons que les oscillations de Gundlach permettent de localement maximiser la puissance à rendement égal. Au fur et à mesure que la tension augmente, des niveaux résonants vont se former entre les deux électrodes. Les électrons de la source chaude, qui du fait de la température élevée sont excités bien au delà du niveau de Fermi, vont pouvoir transiter par ces canaux privilégiés. Les électrons de la source froide qui sont peu excités thermiquement n'y ont pas accès sur toute une plage de tension. Le courant net circule donc de la source chaude à la source froide en luttant contre une différence de potentiel, nous avons bien une machine thermique fonctionnant en mode moteur. Quand la tension devient trop grande et que les niveaux résonants approchent du niveau de Fermi de la source froide, le courant se renverse car il est alors beaucoup plus facile pour les électrons de la source froide de transiter à travers la barrière de potentiel que pour ceux de la source chaude. A partir de ce point le rendement chute à 0 car il n'est défini que pour un courant net circulant de la source chaude à la source froide.

Dans la suite il va nous falloir étudier l'influence des divers paramètres, à savoir les travaux de sortie des électrodes ainsi que leur températures respectives et la distance les

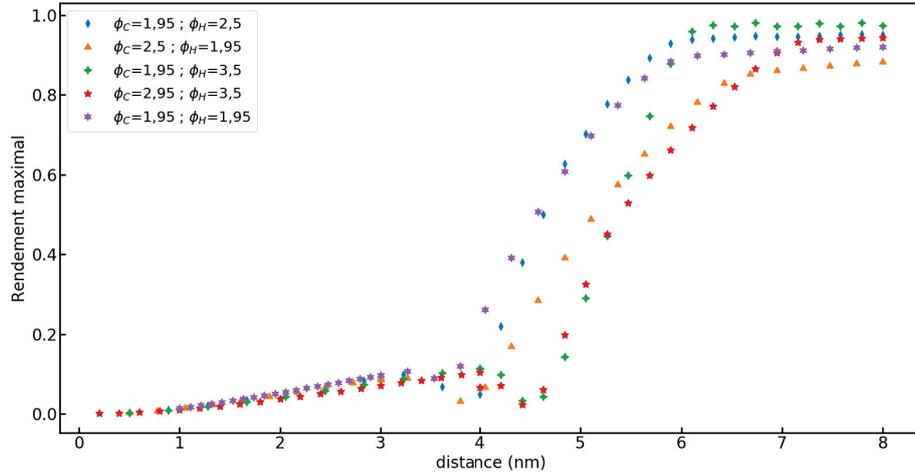


Figure 4.9 – RM normalisé au rendement de Carnot en fonction de la distance inter-électrodes pour différents couples de travaux de sortie. La source froide est à température ambiante et la source chaude à $500K$.

séparant, pour essayer de maximiser à la fois le rendement et la puissance utile en sortie.

4.5.2 Influence de la distance et du travail de sortie

Dans cette section nous étudions la puissance de sortie et le rendement en fonction de la distance, le tout pour diverses configurations de travail de sortie. Pour cette étude les températures de la source froide et de la source chaude sont fixées à $T_C = 300K$ et $T_H = 500K$. Nous fixons un écart de température volontairement bas car nous souhaitons atteindre un point de fonctionnement où les écarts de température ne sont pas trop importants, c'est à dire un régime qui n'est pas encore le régime thermoionique. Pour tracer les différentes courbes nous fixons la géométrie et les divers paramètres puis nous faisons varier la tension appliquée entre les électrodes. Pour chacune de ces courbes nous relevons le RM obtenu et la puissance associée ainsi que le RPM et la puissance associée. La tension appliquée entre les électrodes pour chaque distance sur les courbes présentées n'est donc pas la même, on notera V_{opt} la tension correspondante qui maximisera le rendement ou la puissance selon le cas. La figure 4.9 montre les RM obtenus normalisés à la valeur du rendement de Carnot pour les températures utilisées. La figure 4.10 montre les puissances associées. Les figures 4.14 et 4.15 montrent le RPM (toujours normalisé par rapport au rendement de Carnot) et la puissance associée.

4.5.2.1 $\phi_C(1,95eV) < \phi_H(2,5eV)$

Ceci est notre cas de base. Il donne un RM grandement augmenté dès que la distance est assez grande pour permettre l'apparition des oscillations de Gundlach. Dans l'exemple qu'on prend à $500K$ on a peu de puissance : à $3nm$ le rendement est seulement de 10% et la puissance est de $4,10^{-12}W/m^2$. Pour améliorer le rendement il faut augmenter la distance entre les électrodes pour améliorer le filtrage des électrons grâce aux niveaux résonants. Ce faisant la puissance diminue, à $7,6nm$ on a 95% de rendement mais la puis-

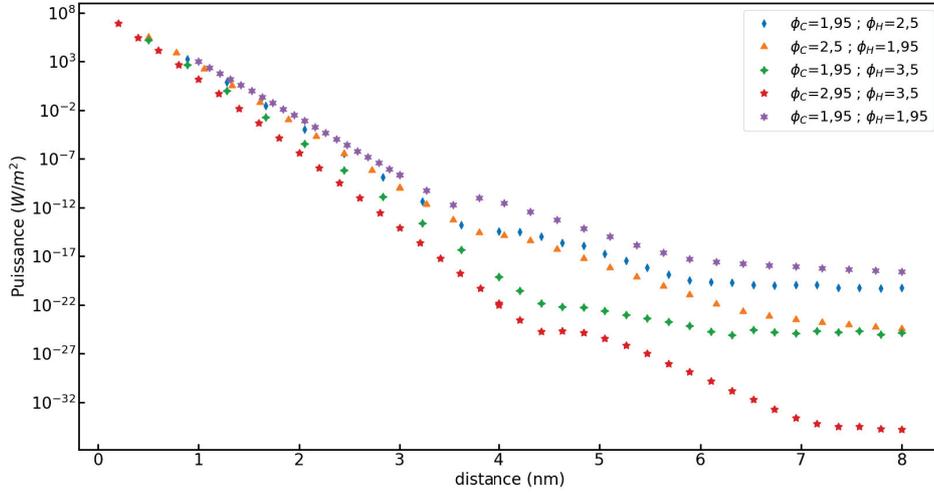


Figure 4.10 – Puissance traversant le dispositif lorsque le rendement est maximal en fonction de la distance inter-électrodes pour différents couples de travaux de sortie. La source froide est à température ambiante et la source chaude à $500K$

sance n'est plus que de $5,7 \cdot 10^{-21} W/m^2$. Si l'on diminue la distance entre les électrodes on augmente alors la puissance car le passage des électrons est facilité et la densité de courant augmente. Mais ce faisant le flux de chaleur augmente aussi et le rendement chute. A $0,5nm$ la puissance atteint $0,34 MW/m^2$ ce qui est une valeur intéressante mais le rendement n'est plus que de $0,31\%$.

Quand la distance est suffisamment grande (ici $\sim 4nm$), la densité de courant et le flux de chaleur ont une évolution liée : leur rapport tend vers une valeur finie. Le rendement n'est plus sujet qu'aux variations de V_{opt} . A ces distances les électrons qui sortent de la source chaude le font par des niveaux résonnants que ce soit pour le RM ou pour le RPM. La figure 4.11 illustre ce comportement. Comme V_{opt} est sensible à la géométrie, la modification de celle-ci avec la distance et donc les changements de V nécessaires à l'arrangement optimal des niveaux résonnants entraîne des sauts dans la courbe de V_{opt} . Comme à longue distance le rendement ne dépend que de V_{opt} ce comportement se répercute directement sur lui. La comparaison des figures 4.14 et 4.12 montre que l'évolution de V_{opt} (pour obtenir la puissance maximale) et du RPM sont les mêmes à partir de $4nm$, quand le rapport J/Q ne varie plus.

A courte distance la géométrie ne permet pas le passage par les niveaux résonnants de Gundlach, en tout cas pour des températures modérées. Les échanges se font au niveau de Fermi. Comme les électrodes sont proches on gagne en puissance mais on perd en rendement (on ne passe plus par des résonances). La figure 4.13 montre les courbes ND (fonction d'apport multipliée par le coefficient de transmission de la barrière) en fonction de l'énergie dans la direction normale à la surface E_x . Ces courbes sont superposées à la géométrie et permettent de mettre en avant les régions énergétiques dont les électrons sont issus. **A faible distance les électrons sont issus des alentours du niveau de Fermi dans chaque réservoir. A plus longue distance ce canal n'est plus majoritaire et les électrons sont issus de niveaux en énergie plus proches du niveau du vide et**

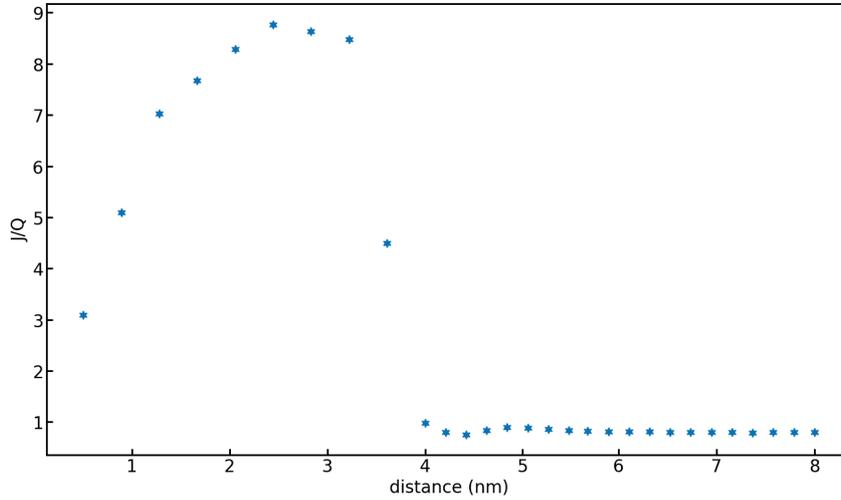


Figure 4.11 – Rapport J/Q en fonction de la distance pour la géométrie $\phi_C = 1,95eV$, $\phi_H = 2,5eV$, $T_C = 300K$, $T_H = 500K$. A partir de $4nm$ d'écartement le rapport J/Q devient constant et le rendement ne dépend plus que de V_{opt} . Le rapport J/Q tracé est celui du rendement maximal. Pour la courbe du rendement à puissance maximale on obtient le même comportement mais valeur de convergence est différente.

transitent par des niveaux résonants de Gundlach.

4.5.2.2 $\phi_C(2,5eV) > \phi_H(1,95eV)$

On renverse la situation par rapport au cas précédent. Le régime petite distance est indépendant de la géométrie, il ne dépend que de la distance. La zone grande distance, elle, dépend fortement de la géométrie. Cela est visible sur les courbes 4.9 et 4.14 si l'on compare la dispersion des points entre avant $d = 4nm$ et après. On remarque sur la figure 4.9 que les valeurs de RM sont peu impactées par le renversement de géométrie. La valeur de V_{opt} change très peu dans ce cas mais J/Q tend vers une valeur constante un peu inférieure dans le régime longue distance, donc le RM baisse un peu. Pour le RPM il devient même plus faible que dans le régime petite distance (voir figure 4.14). **Globalement avoir le plus petit travail de sortie du côté de la température la plus faible et inversement favorise les transferts dans les deux sens. Pour le RM, passer dans le régime grande distance est un gain quelle que soit la grandeur relative de ϕ_C par rapport à ϕ_H .** Par contre dans le cas de figure de cette section, le RPM en pâtit (même avec les résonances les tensions appliquées sont trop faibles).

En ce qui concerne la puissance à faible distance renverser les travaux de sortie n'a pas d'impact. A plus longue distance avoir $\phi_C > \phi_H$ entraîne une diminution de la puissance générée. Par exemple sur la figure 4.10 à $d = 7,16nm$ et $V_{opt} = 1,18V$ la puissance est de $P = 1,14.10^{-20}W/m^2$ pour un rendement de 94,7% dans la configuration $\phi_C(1.95eV) < \phi_H(2.5eV)$. Dans la situation renversée $\phi_1(2.5eV) > \phi_2(1.95eV)$ V_{opt} ne change pas de valeur, le rendement passe à 86,8% mais la puissance baisse à $P = 1,69.10^{-24}W/m^2$. Sur la figure 4.15 dans le cas $\phi_C(1.95eV) < \phi_H(2.5eV)$ toujours pour une distance de $d = 7,16nm$

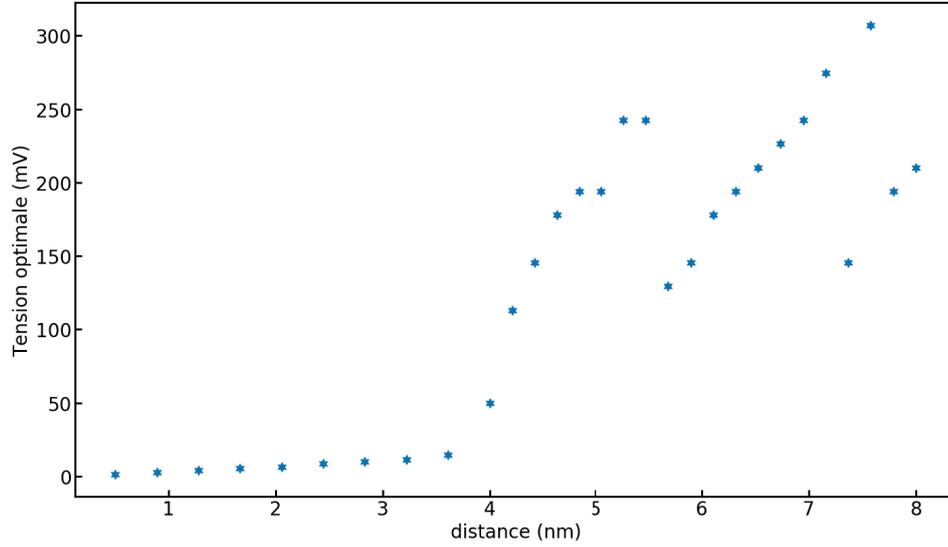


Figure 4.12 – Évolution de la tension optimale nécessaire à l’obtention de la puissance maximale. Son évolution, fortement impactée par la géométrie choisie, dicte l’évolution du rendement à puissance maximale à grande distance. On a $\phi_C = 1,95eV$ et $\phi_H = 2,5eV$.

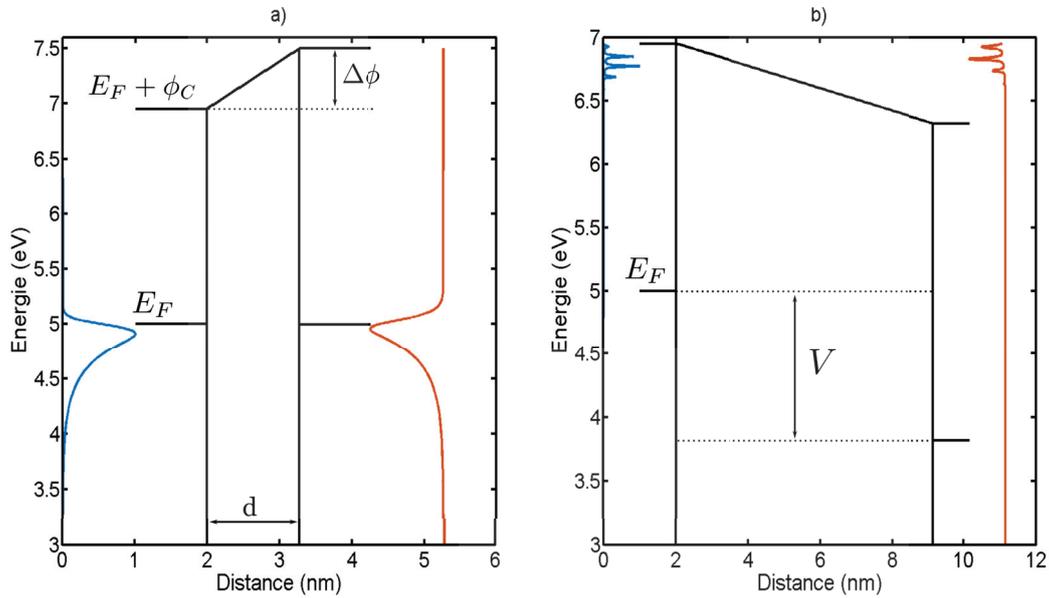


Figure 4.13 – Tracé de la fonction d’apport N multipliée par le coefficient de transmission D en fonction de l’énergie. A gauche on a la source froide à $T_C = 300K$ (courbes bleues). A droite on a la source chaude à $T_H = 500K$ (courbes oranges). Les paramètres sont : $\phi_C = 1,95eV$, $\phi_H = 2,5eV$. **a)** : régime courte distance, $d = 1,28nm$, $V = 3,03mV$. Le passage des électrons se fait vers le niveau de Fermi. **b)** : régime longue distance, $d = 7,16nm$, $V = 1,18V$. Le passage des électrons se fait par des niveaux résonants. La hauteur de la courbe ND n’est pas représentative car ces courbes ont été normalisées entre 0 et 1.

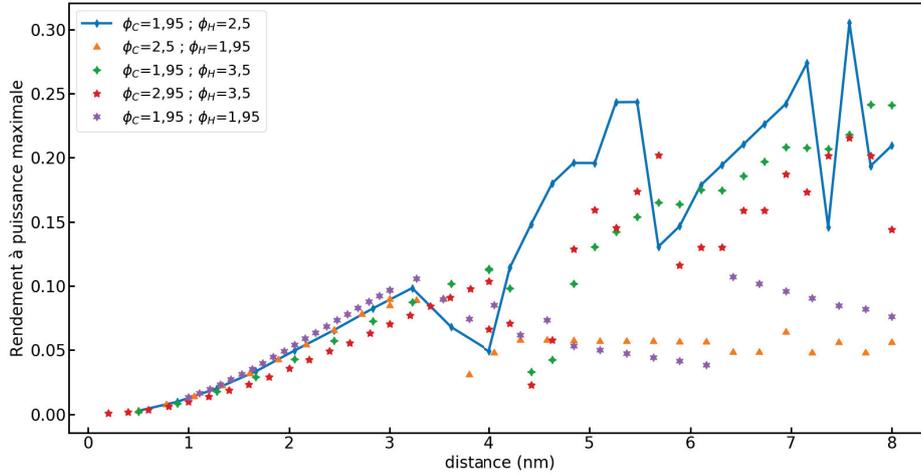


Figure 4.14 – RPM normalisé au rendement de Carnot en fonction de la distance inter-électrodes pour différents couples de travaux de sortie. La source froide est à température ambiante et la source chaude à $500K$

alors $V_{opt} = 275mV$ pour une puissance de $P = 1,82 \cdot 10^{-15} W/m^2$ à un rendement de 27,4%. Dans la situation renversée V_{opt} chute à $48,2mV$, le rendement diminue alors pour passer à 4,8%. Par contre la puissance varie moins et $P = 3,97 \cdot 10^{-16} W/m^2$ (moins d'un ordre de grandeur pour la puissance maximale comparé à 4 ordres de grandeur pour la puissance à rendement max).

4.5.2.3 $\phi_C(1,95eV) < \phi_H(3,5eV)$

Ici on prend un ϕ_H plus grand que dans le premier cas. La première chose qu'on peut remarquer est que les puissances chutent. Dans ce cas de figure tout se passe sans renverser la barrière, les tensions ne sont jamais supérieures à la différence des travaux de sortie. Pour le RPM, la courbe est toujours un peu erratique. Il est tantôt inférieur au cas avec ϕ_H plus petit (cas $\phi_C(1.95eV) < \phi_H(2.5eV)$), tantôt supérieur. Pour les deux rendements (RM et RPM) on remarque que la transition entre les deux régimes se fait pour des distances plus grandes. On peut améliorer la puissance en réduisant la distance mais globalement ce cas n'est pas très intéressant.

4.5.2.4 $\phi_C(2,95eV) < \phi_H(3,5eV)$

Dans cet avant dernier cas on augmente conjointement les deux travaux de sortie. On ne voit pas de gain sur aucun des deux rendements et on a une nette chute de puissance à rendement maximal et de puissance maximale. **On peut donc écarter ce type de configuration et se limiter aux plus petits travaux de sortie possibles.** En effet on voit sur la figure 4.13 que quand le transfert d'électrons se fait via des niveaux d'énergie résonants ceux-ci sont haut en énergie, proches du niveau du vide. Donc plus le travail de sortie sera élevé et plus il faudra chauffer le matériau pour y accéder. Or nous préférons nous restreindre à des températures les plus faibles possibles.

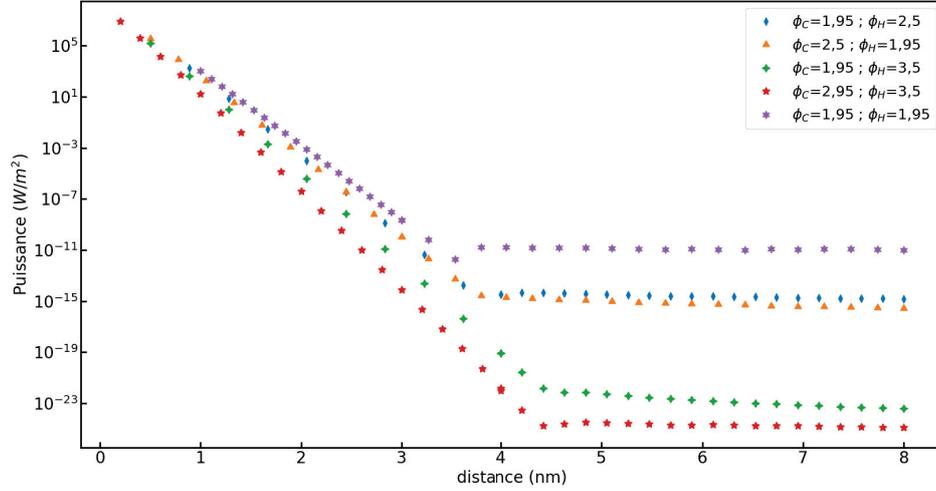


Figure 4.15 – Puissance maximale traversant le dispositif en fonction de la distance inter-électrodes pour différents couples de travaux de sortie. La source froide est à température ambiante et la source chaude à $500K$

4.5.2.5 $\phi_C(1,95eV) = \phi_H(1,95eV)$

Pour essayer de maximiser la puissance on égalise les deux travaux de sortie à la valeur la plus basse explorée jusqu'ici. On peut en tirer un RM similaire et on maximise la puissance. Par contre cela rend le RPM globalement plus mauvais Or ce qui nous intéresse est non seulement d'avoir un bon rendement mais aussi une puissance raisonnable. **Nous allons donc favoriser le RPM, ce qui nous incite à prendre des travaux de sortie proches mais différents.**

4.5.2.6 Conclusion

Nous avons vu qu'il vaut mieux avoir les travaux de sortie les plus petits possibles. Avoir $\phi_C < \phi_H$ tend à favoriser la puissance car cet arrangement est plus logique au vu des températures appliquées. Mais si ϕ_H est trop grand alors on va perdre en puissance car il faudra beaucoup chauffer pour avoir des électrons dans la zone de résonance (au dessus du travail de sortie de la source chaude). Le fait de réduire $\Delta\phi$ entre les électrodes a tendance à améliorer la puissance au détriment du rendement. On va donc chercher à avoir de faibles travaux de sortie dont les valeurs ne sont pas trop éloignées (moins d'un eV), le travail de sortie de la source froide étant plus faible que celui de la source chaude.

4.5.3 Influence de la température

La section précédente a mis en avant l'importance des niveaux résonants dans la machine thermique que nous envisageons et nous avons également vu que les niveaux résonants qui vont nous être utiles sont forcément des niveaux élevés en énergie (plus on applique de tension sur le dispositif plus la zone permise grandit et les niveaux résonants se forment à des énergies plus basses mais dans le même temps on favorise de plus en plus les transferts de la source froide à la source chaude : on doit donc se limiter à des tensions faibles). Il faudra donc chauffer la source chaude pour peupler les niveaux électroniques associés à ces

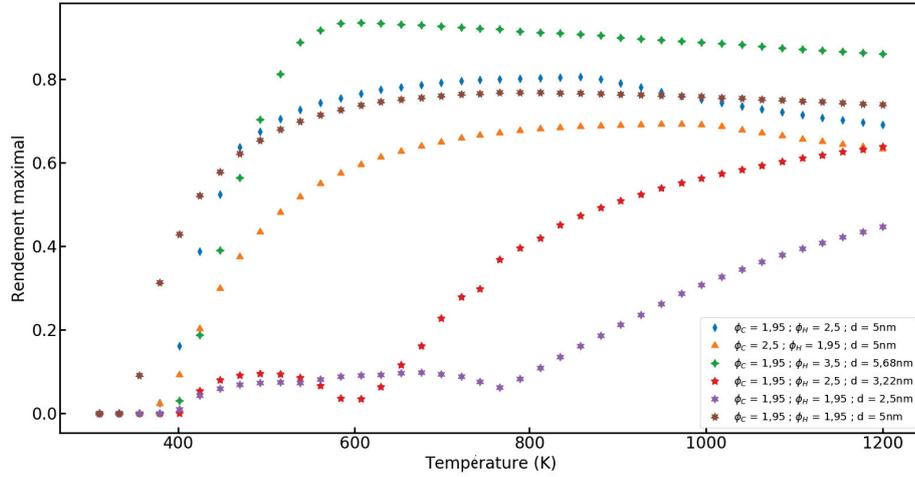


Figure 4.16 – RM normalisé au rendement de Carnot en fonction de la température de la source chaude pour différents couples de travaux de sortie et distance inter électrode. La source froide est à température ambiante (300K).

résonances et maintenir la source froide à une température telle que ses électrons transitent difficilement par ces niveaux. Dans cette section nous allons étudier l'effet de la température de la source chaude sur les rendements et les puissances. Pour obtenir les courbes nous procédons comme dans la section précédente mais au lieu de faire varier la distance celle-ci est fixée et nous faisons varier la température de la source chaude.

4.5.3.1 $\phi_C = 1,95eV$; $\phi_H = 2,5eV$; grande distance (5nm)

Nous reprenons cette configuration car elle remplit les critères que nous nous sommes fixés dans la section précédente. Pour la distance on choisit la valeur de $d = 5nm$ car sur les courbes de distance on est proches d'un maximum local du RPM : 19,6% (voir figure 4.14) et le RM est à une bonne valeur aussi : 70,2% (voir figure 4.9). Pour le RM on peut voir qu'on atteint un maximum de 80,5% aux alentours de 860K. La puissance associée reste très faible, $P = 6,1 \cdot 10^{-11} W/m^2$. Si on continue à augmenter on peut atteindre $0.13 mW/m^2$ à 1200K mais le rendement chute alors à 69,1%, ce qui est acceptable. Nous avons cependant dû dépasser 1000K et la puissance reste faible. Si l'on regarde le RPM il atteint deux maxima locaux 23,57% et 19,9% respectivement pour $T_C = 447K$ et $T_H = 561K$. Les puissances associées sont respectivement $P = 4,03 \cdot 10^{-18} W/m^2$ et $P = 1,81 \cdot 10^{-12} W/m^2$, ce qui reste bien trop faible.

Sur les différentes courbes, que ce soit pour la puissance à RM (figure 4.18) ou la puissance maximale (figure 4.21) on peut voir que **le chauffage de la source chaude aide à augmenter la puissance** car les niveaux en énergie ou le coefficient de transmission D est plus important se peuplent en électrons. On augmente donc le produit ND pour les hautes énergies. La figure 4.17 montre cet effet.

Pour le rendement on peut voir une augmentation au fur et à mesure que la température de la source chaude s'élève jusqu'à ce que les niveau résonants deviennent les canaux de transport majoritaires. Ensuite l'effet sature voire diminue quand

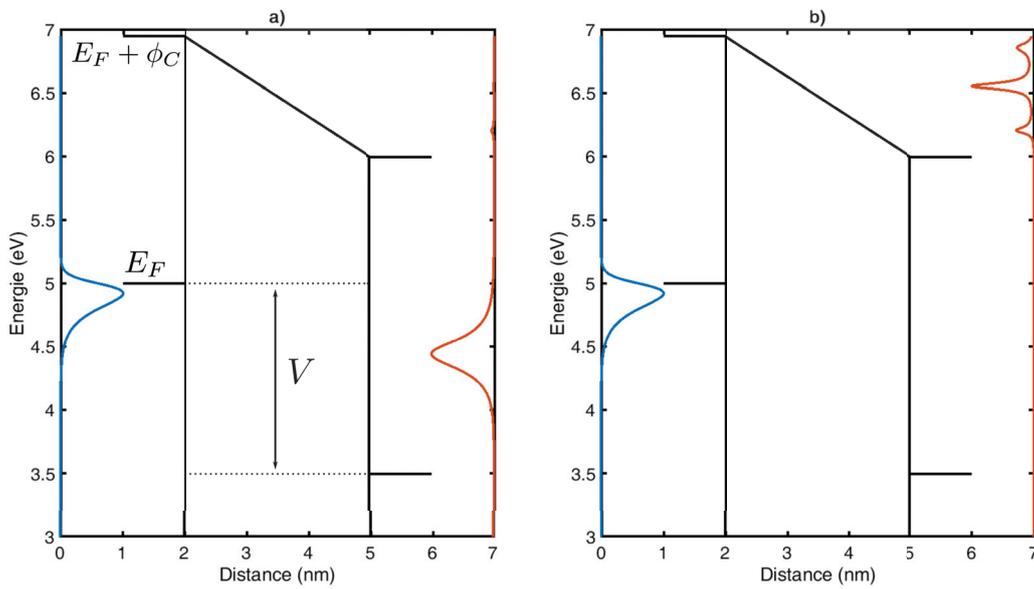


Figure 4.17 – Effet de la température sur le produit ND en fonction de l'énergie. Pour ce tracé on a pris $\phi_C = 1,95eV$, $\phi_H = 2,5eV$, $d = 3nm$, $V = 1,5V$, $T_C = 300K$. Les courbes bleues sont pour la source froide, les courbes oranges pour la source chaude. **a)** : $T_H = 500K$. Les transitions électroniques se font majoritairement un peu au dessus du niveau de Fermi car les niveaux énergétiques dans la source chaude en face de la zone où les niveaux résonants se forment ne sont pas assez peuplés. **b)** : $T_H = 800K$. On fournit suffisamment d'énergie aux électrons pour peupler les niveaux énergétiques en face des niveaux résonants et ces nouveaux canaux dominent la transition globale.

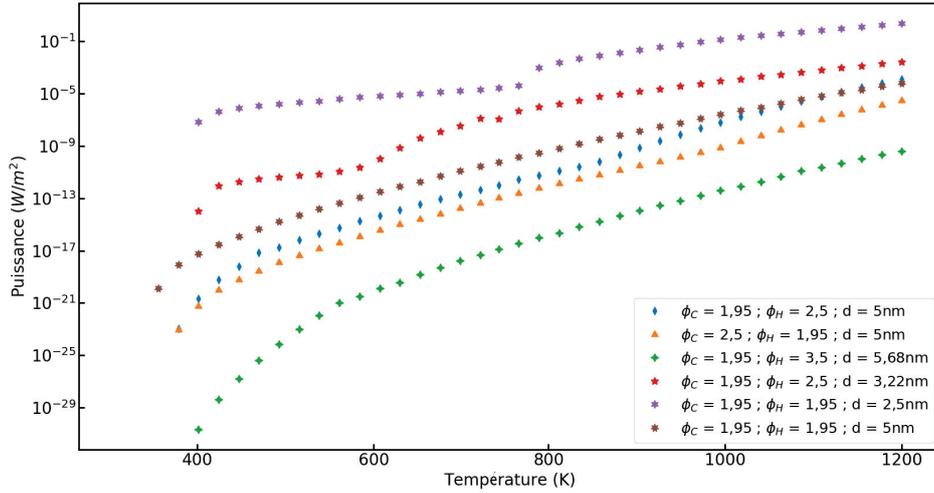


Figure 4.18 – Puissance traversant le dispositif lorsque le rendement est maximal en fonction de la température de la source chaude pour différents couples de travaux de sortie et distance inter-électrode. La source froide est à température ambiante (300K)

la température augmente trop. Ce cas sera décrit dans la section correspondante au cas $\phi_C = 1,95eV$; $\phi_H = 3,5eV$; $d = 5,68nm$ car le phénomène est alors bien visible.

4.5.3.2 $\phi_C = 2,5eV$; $\phi_H = 1,95eV$; grande distance (5nm)

Le fait d'appliquer des températures dans le cas de la géométrie inversée n'améliore ni la puissance ni le rendement, que ce soit pour le RM ou pour le PRM. La conclusion est donc la même que dans la section précédente, cette configuration ne présente pas un grand intérêt même quand les températures sont plus élevées.

4.5.3.3 $\phi_C = 1,95eV$; $\phi_H = 3,5eV$; grande distance (5,68nm)

Sur la courbe correspondant à ces travaux de sortie sur la figure 4.14, le RPM n'a pas de maximum local. Nous prenons donc une distance proche du premier cas dans le but de comparer ces deux géométries. Ici le constat reste le même que dans la partie précédente, nous avons un **gain de rendement intéressant sur le RPM ($\sim 10\%$)** mais **la puissance maximale reste 4 ordres de grandeur en dessous du cas où ϕ_H est plus proche de ϕ_C .**

La figure 4.19 illustre pourquoi **le rendement** (ici nous traitons le cas du RM mais l'argument est le même pour le RPM) **diminue si la température augmente trop**. Nous pouvons voir l'évolution de J/Q sur la courbe de gauche. Contrairement au cas où la distance varie, cette grandeur ne tend pas rapidement vers une valeur finie dans la gamme de température que nous nous sommes fixés. Nous pouvons voir qu'elle diminue rapidement au début puis la pente diminue. Le surplus d'énergie thermique transporté par les électrons quand la température augmente est donc plus important que l'augmentation de la densité de courant traversant la barrière. La tension optimale à appliquer entre les électrodes pour atteindre le RM, présentée sur la courbe de gauche, augmente à mesure que la température augmente. La raison est la suivante : à faible température les niveaux élevés en énergie

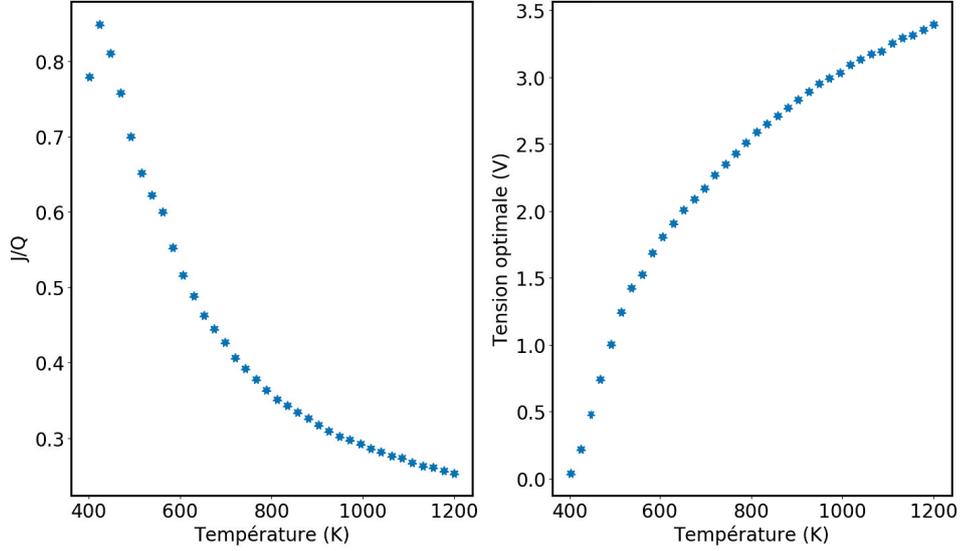


Figure 4.19 – **Gauche** : Évolution du rapport J/Q en fonction de la température de la source chaude. **Droite** : évolution de la tension V_{opt} à appliquer sur la structure pour optimiser le rendement. Les données sont issues du cas $\phi_C = 1,95eV$, $\phi_H = 3,5eV$, $d = 5,68nm$ de la figure 4.16.

de la source chaude sont peu peuplés. Il est intéressant d'appliquer une tension suffisante pour que le produit ND soit plus élevé sur ces niveaux que vers le niveau de Fermi. Mais si on continue à augmenter la tension à température constante, on fini par trop favoriser le passage des électrons de la source froide vers la source chaude, car même si la température est faible on forme des niveaux résonants qui sont de plus en plus proches du niveau de Fermi de la source froide. Quand la température de la source chaude augmente on peut se permettre d'appliquer une tension plus importante car les niveaux d'énergies élevés sont plus peuplés, il devient donc de plus en plus intéressant d'augmenter le nombre de canaux de transmission de la source chaude vers la source froide, sans que le courant inverse ne prenne le pas. Cependant on peut voir que le rapport J/Q diminue un peu plus vite que V_{opt} n'augmente, donc globalement le rendement diminue.

4.5.3.4 $\phi_C = 1,95eV$; $\phi_H = 2,5eV$; petite distance (3,22nm)

Nous revenons au premier cas mais cette fois dans le régime petite distance. Pour choisir la distance on se place au maximum de rendement dans ce régime sur les courbes 4.9 et 4.14. On voit d'ailleurs que la distance est la même quel que soit le type de rendement que l'on veut étudier. On peut voir sur la courbe 4.18 qu'on gagne en puissance au RM (de 7 ordres de grandeurs pour les plus basses températures jusqu'à 1 ordre de grandeur pour les plus hautes). Pour la puissance maximale on voit peu de différence sauf pour les températures les plus basses ou la puissance n'est de toute façon pas très intéressante (on gagne 6 ordres de grandeur mais on atteint seulement le pW/m^2). Si l'on regarde le RM, sur une plage de 800 à 1200K (températures élevées) on peut aller de $1,59\mu W/m^2$ à $2,54mW/m^2$ pour des rendements allant de 42% à 63,8%. En ce qui concerne les puissances maximales et le RPM associé, on a un maximum à 720K qui est de 13,1% pour une

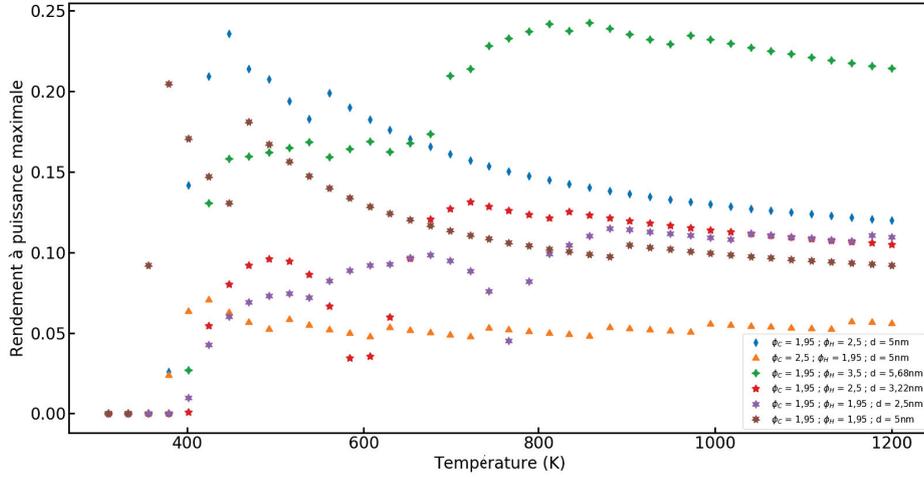


Figure 4.20 – RPM normalisé au rendement de Carnot en fonction de la température de la source chaude. La source froide est à $T_C = 300K$. Les courbes sont tracées pour différents couples de travaux de sortie et différentes distances inter-électrodes.

puissance de $0,34\mu W/m^2$, ce qui est plutôt faible aussi bien en rendement qu'en puissance. Cependant quand on augmente la température on peut aller jusqu'à quelques W/m^2 à une température de $1200K$ pour un rendement de 10%. Le rendement a diminué mais les puissances commencent à être appréciables. Cependant la variante grande distance atteint quasiment les mêmes performances à $1200K$ avec un rendement un peu supérieur de 12%. **Le régime petite distance représente donc un gain si l'on travaille avec le RM, mais les puissances sont alors assez faibles.**

4.5.3.5 $\phi_C = 1,95eV; \phi_H = 1,95eV$; petite distance (3,22nm)

Nous revenons sur le cas où les travaux de sortie sont égaux, d'abord dans le régime petite distance puis dans le régime grande distance. Au niveau du RM cela représente une perte. En effet il ne dépasse pas 10% tant que la température n'atteint pas $800K$ et atteint 45% lorsque la température atteint $1200K$ (voir figure 4.16). En comparaison le cas précédent dépasse 10% avant $650K$ et atteint 65% à $1200K$. Comme dans la partie précédente cette **perte de RM est compensée par un gain en puissance** : de 6 ordres de grandeur pour les plus basses températures jusqu'à 3 pour les plus élevées. Nous sommes alors dans une gamme de puissance plus intéressante, entre le $\mu W/m^2$ et quelques W/m^2 . **Le RPM dans ce régime petite distance (sur la figure 4.20) n'est pas très dépendant des travaux de sortie** et on retrouve des valeurs assez similaires. En revanche pour les **puissances maximales** de la figure 4.21 on a encore une fois un **gain dans cette géométrie**. Ainsi on est entre 1 à 6 ordres de grandeur au dessus par rapport au cas précédent et à $1200K$ on atteint $70W/m^2$ avec un rendement de 11%.

4.5.3.6 $\phi_C = 1,95eV; \phi_H = 1,95eV$; grande distance (5 nm)

Pour finir nous étudions le cas précédent cette fois dans le régime grande distance. Sur les figures 4.16 et 4.18 nous pouvons voir que ce cas ci est finalement assez proche du premier cas aussi bien en rendement qu'en puissance et nous n'avons pas vraiment ni de perte ni

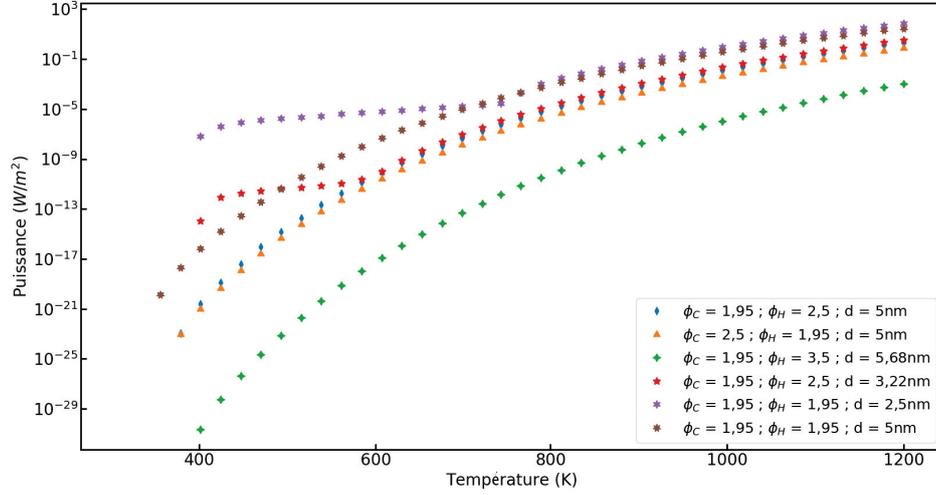


Figure 4.21 – Puissance maximale traversant le dispositif en fonction de la température de la source chaude pour différents couples de travaux de sortie et distance inter-électrode. La source froide est à température ambiante (300K)

de gain. En ce qui concerne la puissance maximale et le RPM (voir figures 4.20 et 4.21) nous sommes très proches du cas précédent sauf pour les températures basses. Au début des courbes le rendement est meilleur dans ce cas (on atteint 20%) mais la puissance est moins bonne (de plusieurs ordres de grandeur). A partir de 700K les courbes se rejoignent et les RPM deviennent équivalents.

4.5.3.7 Conclusion

Cette étude en température conforte nos conclusions précédentes. Il est avantageux de garder les travaux de sortie proches tout en conservant $\phi_H > \phi_C$. Le régime grande distance favorise le rendement, cependant nous avons vu qu'il n'est pas utile de trop chauffer : bien que cela augmente la puissance le rendement finit par diminuer. Le RPM suit également cette règle, il peut avoir un maximum global ou plusieurs maxima locaux mais pour les hautes températures il finit par diminuer de façon monotone. Cependant que ce soit pour le RM ou pour le RPM la diminution est lente et il est donc possible d'explorer des régimes haute température sans trop perdre en rendement. Le régime petite distance favorise la puissance mais cela se fait souvent au détriment du rendement. Il va donc falloir essayer de trouver un compromis qui permette d'avoir une puissance raisonnable (la limite étant qu'elle soit au moins mesurable) mais également un rendement acceptable.

4.5.4 Optimisation des résultats

Si nous faisons le point sur les résultats jusqu'à ce point nous voyons que dans les cas les plus favorables nous atteignons le W/m^2 pour un rendement de 10% ou de l'ordre de $0.1W/m^2$ pour un rendement de 30%. Pour des températures plus faibles il est possible de descendre jusqu'à 800K et avoir un rendement de 10% mais la puissance est alors de l'ordre du mW/m^2 . Si ensuite nous voulons descendre en température ou simplement atteindre un meilleur rendement (sur l'ensemble des courbes nous avons vu qu'il est possible d'atteindre des rendements qui vont jusqu'à 90% du rendement de Carnot) alors les puissances

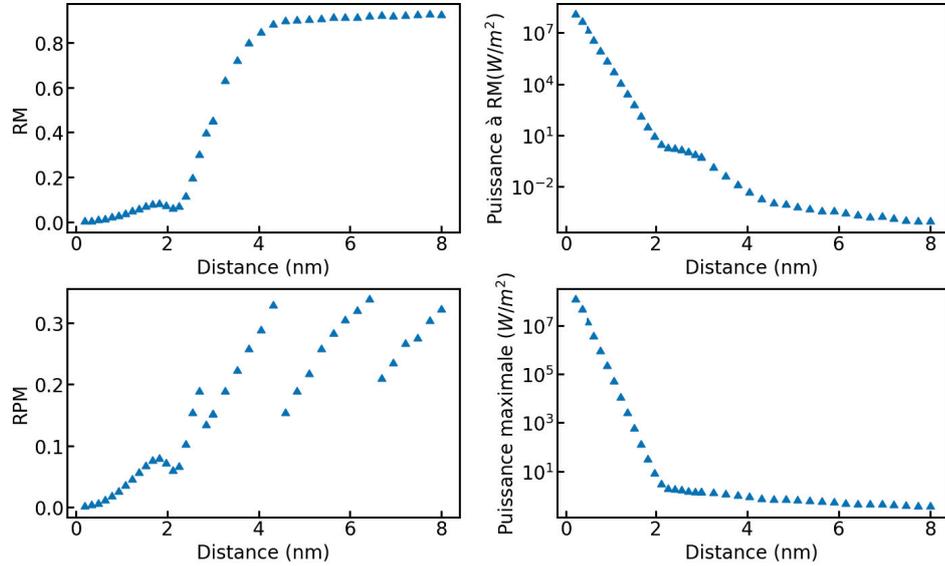


Figure 4.22 – Courbes du RM, puissance au RM, RPM, et puissance maximale en fonction de la distance. Les paramètres sont $\phi_C = 1eV$, $\phi_H = 1,5eV$, $T_C = 300K$, $T_H = 700K$

deviennent trop faibles pour être détectées.

La géométrie que nous avons choisie pour notre machine thermique est en fait confrontée au même problème que les machines basées sur l'émission thermoïonique : il est nécessaire d'avoir un travail de sortie très faible pour les matériaux utilisés. Pour l'émission thermoïonique l'échange d'électrons se fait au dessus du maximum de la barrière de potentiel, il faut donc vaincre les travaux de sortie des deux matériaux. Dans notre cas nous gagnons un peu car les échanges se font à travers la barrière de potentiel. Cependant pour atteindre des rendements intéressants il est capital que les échanges se fassent à travers des niveaux d'énergie résonnants. Et pour cela, dans une configuration comme celle sur la figure 4.1 ou 4.7, il faut tout de même vaincre le travail de sortie de la source chaude. Il est donc favorable de travailler avec un travail de sortie très faible pour la source chaude, or nous avons vu qu'il est également favorable d'avoir un travail de sortie pour la source froide inférieur voire proche. Ce qui nous laisse exactement avec les mêmes problématiques.

Pour essayer d'optimiser les résultats présentés précédemment nous faisons une dernière étude, cette fois avec les travaux de sortie les plus faibles trouvés dans la littérature [27]. Nous choisissons donc $\phi_C = 1eV$ et $\phi_H = 1,5eV$. Pour essayer d'atteindre un compromis entre puissance et rendement nous n'avons pas pris $\phi_C = \phi_H$. Nous commençons par tracer les courbes en distance en fixant la température de la source froide à $T_C = 300K$ et celle de la source chaude à $T_H = 700K$. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 4.22. Nous pouvons voir sur les courbes du RM et du RPM que pour une distance $d = 4nm$ nous sommes dans le plateau haut du RM et vers le premier maximum local du RPM. Dans ces conditions la puissance à rendement maximal est de $4mW/m^2$ et la puissance maximale est de $844mW/m^2$. Les rendements associés sont de 84,7% et 28,8%. Nous pouvons donc voir qu'avec des travaux de sortie beaucoup plus bas nous obtenons des puissances plus intéressantes pour des rendements assez élevés.

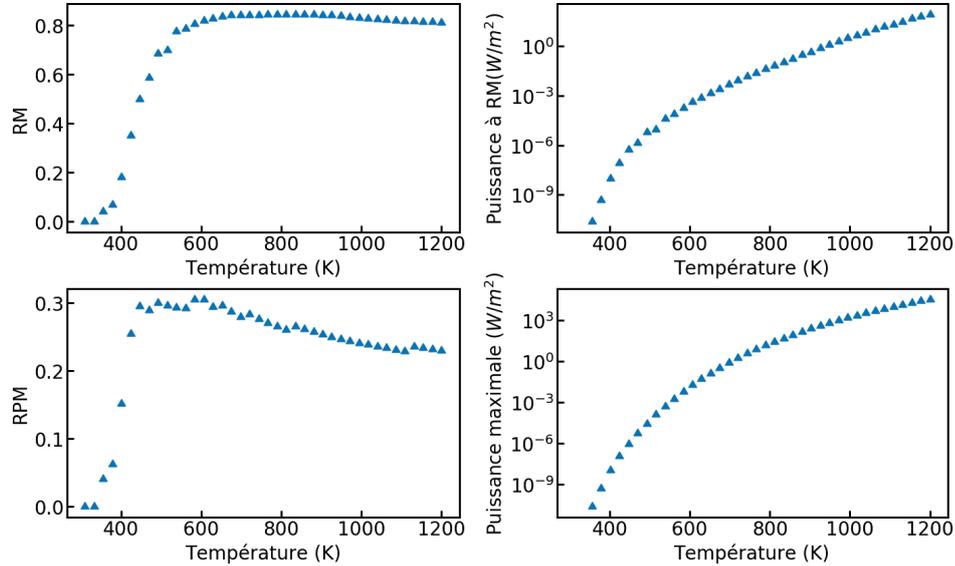


Figure 4.23 – Courbes du RM, puissance au RM, RPM, et puissance maximale en fonction de la température. Les paramètres sont $\phi_C = 1eV$, $\phi_H = 1,5eV$, $T_C = 300K$, $d = 4nm$.

Nous faisons ensuite varier la température pour trouver les points de fonctionnement les plus intéressants. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 4.23. Nous pouvons voir qu'à partir de $600K$ le RM stagne voire diminue très lentement jusqu'à $1200K$ (il varie de 82% à 81%) et la puissance, elle, passe de $0,43mW/m^2$ à $87,5W/m^2$. Le RPM atteint un plateau aux alentours de 30% entre $450K$ et $650K$. Ensuite il diminue plus fortement que le RM pour atteindre 23% à $1200K$. La puissance maximale varie entre $0,9\mu W/m^2$ à $450K$ et $35kW/m^2$ à $1200K$ et on commence alors à avoir des puissances importantes pour un rendement qui reste acceptable.

En conclusion on a plusieurs options. Si l'on veut travailler avec des écarts de températures faibles (en comparaison de l'émission thermionique) on peut prendre $650K$ comme point de fonctionnement. On peut alors atteindre une puissance de $1,4mW/m^2$, ce qui est mesurable. Le rendement associé est de 83% , ce qui est proche de ce que l'on peut faire de mieux avec une machine thermique de ce type. Si on s'autorise des températures plus élevées en prenant par exemple $1000K$ comme limite alors on peut atteindre : $3.15W/m^2$ avec un rendement de 83% en favorisant le rendement, $1.56kW/m^2$ avec un rendement de 24% en favorisant la puissance.

4.6 Discussion

4.6.1 Courant thermoïonique

Étant donné que nous avons considéré des températures allant jusqu'à $1000K$ pour des travaux de sortie faibles il devient discutable de ne pas considérer le courant thermoïonique, c'est à dire les électrons qui passent par dessus la barrière de potentiel. Nous revenons dans

un premier temps sur les équations qui décrivent ce phénomène puis nous estimerons son impact sur nos résultats.

4.6.1.1 Densité de courant et flux de chaleur thermionique

La formule décrivant la densité de courant pour ce type d'émission a été trouvée par O.W. Richardson en 1901 [28] lors de ses travaux pionniers sur l'émission thermoïonique (pour lesquels il aura un prix Nobel en 1928). Nous revenons ici succinctement sur l'obtention de cette loi. Pour cela nous reprenons la formule qui donne la densité de courant sortant d'un métal à travers une barrière de potentiel (voir section 2.2.3.3).

$$J = \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(E_x) \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] dE_x \quad (4.27)$$

Jusqu'ici nous nous étions limités à $E_F + \phi$ comme borne supérieure d'intégration, c'est à dire toutes les transitions qui se font à travers la barrière de potentiel. Le courant thermoïonique concerne la partie de cette intégrale allant de $E_F + \phi$ à $+\infty$. Nous allons donc calculer cette intégrale en prenant un coefficient de transmission D égal à 1 car nous sommes au dessus de la barrière de potentiel. Considérons dans un premier temps le cas où $k_B T \ll E_x - E_F$, c'est à dire des températures faibles. Dans ce cas $\exp(-(E_x - E_F)/(k_B T)) \rightarrow 0$ car nous sommes dans une région où $E_x > E_F$. Alors l'intégrande vaut environ $\ln(1) = 0$ et J est nulle. Quand la température augmente, l'argument de l'exponentielle diminue en valeur absolue mais l'exponentielle reste petite car $E_x - E_F \geq \phi$. On peut donc faire l'approximation $\ln(1 + x) \sim x$ où ($x \ll 1$). J se réduit alors à :

$$J = \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_F + \phi}^\infty \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) dE_x \quad (4.28)$$

Il est aisé de résoudre cette intégrale pour trouver [29] :

$$J = A_R T^2 \exp \left(-\frac{\phi}{k_B T} \right) \quad (4.29)$$

$$A_R = \frac{emk_B^2}{2\pi^2 \hbar^3}$$

A_R est appelée la constante de Richardson et vaut $120.10^4 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$. On s'intéresse maintenant au flux de chaleur. Pour cela on revient aux définitions données dans la section 4.4.2. On définit alors le flux de chaleur sortant d'un réservoir à la température T par :

$$Q = \frac{mk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_F + \phi}^\infty \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) \right] (E_x - E_F + k_B T) dE_x \quad (4.30)$$

Encore une fois nous avons pris un coefficient de transmission unitaire car nous sommes au dessus de la barrière de potentiel. $E_x - E_F$ est l'énergie thermique de l'électron à l'énergie E_x . La composante $k_B T$ est l'énergie thermique moyenne correspondant aux dimensions non confinées. En faisant le même raisonnement sur le logarithme que pour la densité de courant on a alors :

$$Q = \frac{mk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_F + \phi}^\infty \exp \left(-\frac{E_x - E_F}{k_B T} \right) (E_x - E_F + k_B T) dE_x \quad (4.31)$$

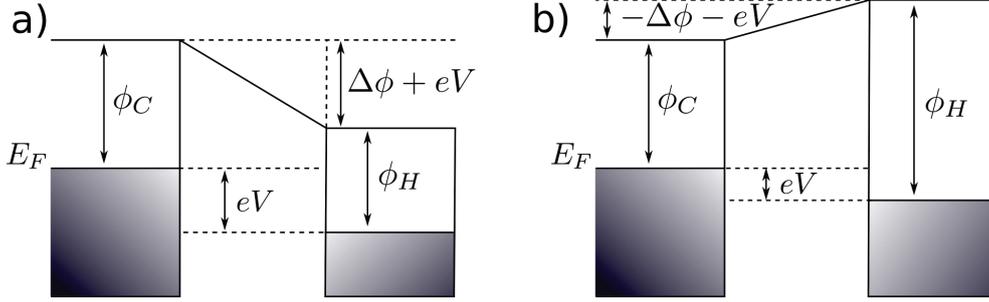


Figure 4.24 – Illustration des deux cas de figure possibles pour le courant Richardson. **a)** : $E_F + \phi_C > E_f + \phi_H - eV$, le maximum de la barrière est du côté de la source froide. **b)** : $E_F + \phi_C < E_f + \phi_H - eV$ le maximum de la barrière est du côté de la source chaude. Nous rappelons que $\Delta\phi = \phi_C - \phi_H$.

Un intégration par parties permet de calculer :

$$Q = A_R T^2 (\phi + 2k_B T) \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (4.32)$$

Pour ces calculs nous avons considéré un simple émetteur avec une température T et un travail de sortie ϕ . La grandeur qui apparaît dans l'exponentielle est l'énergie qui sépare le niveau de Fermi de la source du maximum de la barrière de potentiel. Dans le cas simple que nous avons traité il s'agit bien de ϕ . Nous allons maintenant revenir au cas de figure ou nous avons une électrode et une contre électrode. Dans ce cas pour calculer des densités de courants et des flux de chaleurs nets il faut prendre en considération ce qui est émis par chacune des sources (chaude et froide). Nous avons en fait deux cas de figure : $E_F + \phi_C > E_f + \phi_H - eV$ et dans ce cas le maximum de la barrière à franchir est du côté de la source froide, soit c'est le contraire et le maximum de la barrière est côté source chaude. La figure 4.24 illustre cela.

Dans le cas où le maximum de la barrière de potentiel est du côté de la source froide alors les électrons de la source froide doivent surmonter une hauteur de barrière ϕ_C . Les électrons de la source chaude doivent eux surmonter une barrière de hauteur $\phi_H + \Delta\phi + eV = \phi_C + eV$. Ce qui donne pour la densité de courant et le flux de chaleur dans ce cas :

$$\begin{aligned} J_R &= A_R \left[T_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_C + eV}{k_B T_H}\right) - T_C^2 \exp\left(-\frac{\phi_C}{k_B T_C}\right) \right] \\ Q_R &= A_R \left[(\phi_C + eV + 2k_B T_H) T_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_C + eV}{k_B T_H}\right) \right. \\ &\quad \left. - (\phi_C + 2k_B T_C) T_C^2 \exp\left(-\frac{\phi_C}{k_B T_C}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

Dans le cas où le maximum de la barrière de potentiel est du côté de la source chaude alors les électrons de la source froide doivent surmonter une hauteur de barrière $\phi_C - \Delta\phi - eV = \phi_H - eV$. Les électrons de la source chaude doivent eux surmonter une barrière de hauteur ϕ_H . Ce qui donne pour la densité de courant et le flux de chaleur dans ce cas :

Température T_H		Modèle de base	Ajout thermoïonique	Ajout radiation
650K	RM	$P = 1,4 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 83\%$	$P = 2,35 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 81,75\%$	$P = 602,32 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 0,16\%$
	RPM	$P = 128 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 29,3\%$	$P = 605 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 57,3\%$	$P = 602,32 \text{ mW/m}^2$ $\eta = 0,16\%$
1000K	RM	$P = 3,43 \text{ W/m}^2$ $\eta = 82,77\%$	$P = 4,92 \text{ W/m}^2$ $\eta = 79,82\%$	$P = 10,83 \text{ kW/m}^2$ $\eta = 39\%$
	RPM	$P = 1,73 \text{ kW/m}^2$ $\eta = 24,39\%$	$P = 16,75 \text{ kW/m}^2$ $\eta = 42,58\%$	$P = 16,64 \text{ kW/m}^2$ $\eta = 38,73\%$

Table 4.2 – Modification des résultats de simulation en ajoutant le courant et le flux de chaleur thermoïonique à notre modèle, puis le flux de chaleur dû aux transferts radiatifs. Les paramètres sont $\phi_C = 1eV$, $\phi_H = 1,5eV$, $d = 4nm$, $T_C = 300K$. RM désigne la situation où la tension appliquée est telle que le rendement est maximal. RPM désigne la situation où la tension appliquée est telle que la puissance est maximale (et donc on est au rendement à puissance maximale).

$$\begin{aligned}
 J_R &= A_R \left[T_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_H}{k_B T_H}\right) - T_C^2 \exp\left(-\frac{(\phi_H - eV)}{k_B T_C}\right) \right] \\
 Q_R &= A_R \left[(\phi_H + 2k_B T_H) T_H^2 \exp\left(-\frac{\phi_H}{k_B T_H}\right) \right. \\
 &\quad \left. - (\phi_H - eV + 2k_B T_C) T_C^2 \exp\left(-\frac{(\phi_H - eV)}{k_B T_C}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Pour ces formules nous avons pris la convention d'un transfert de la source chaude vers la source froide. Ces formules sont celles qui sont utilisées pour les calculs de rendement dans les machines thermiques purement thermoïoniques [8]. Pour calculer le rendement il suffit d'additionner les densités de courant et les flux de chaleur avec ceux du modèle.

4.6.1.2 Impact sur les résultats

Nous utilisons ces formules pour évaluer l'impact de l'ajout des phénomènes thermoïoniques sur nos simulations, notamment pour vérifier que le rendement n'est pas trop dégradé. Nous revenons sur la dernière géométrie étudiée qui a servi à optimiser nos résultats, c'est à dire $\phi_C = 1eV$, $\phi_H = 1,5eV$ et $d = 4nm$. La table 4.2 résume les résultats ainsi obtenus pour deux températures différentes de la source chaude : 650K et 1000K. La source froide reste à 300K.

Nous pouvons voir que pour les configurations RM l'ajout du courant thermoïonique ne change pas grand chose. On gagne moins qu'un facteur 2 en puissance et la différence diminue à mesure que la température augmente. Le rendement se dégrade de quelques % et la dégradation augmente avec la température sans toutefois être dramatique. De façon surprenante les résultats en configuration RPM sont améliorés. Comme on s'y attendait la puissance augmente dans des proportions intéressantes (d'un facteur 4,7 à 650K et d'un facteur 9,7 à 1000K). En revanche là où on aurait pu s'attendre à une diminution du

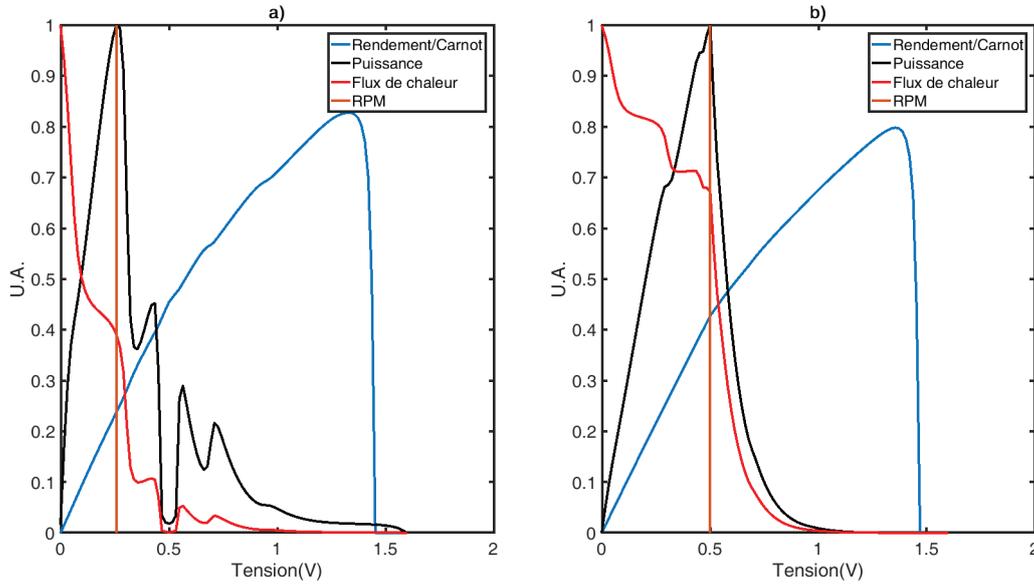


Figure 4.25 – Tracé des courbes de rendement normalisé au rendement de Carnot, de puissance électrique et de flux de chaleur normalisés entre 0 et 1. Le trait vertical indique la position du RPM. **a)** Tracé dans le cas où l'on ne prend en compte que la partie tunnel pour la densité de courant et le flux de chaleur. **b)** Tracé dans le cas où l'on prend également en compte le courant Richardson et le flux de chaleur associé. Sur la figure b) on voit que la tension pour avoir le RPM est décalée à $\sim 0,5V$, ce qui correspond à la différence des travaux de sortie. Les paramètres sont $\phi_C = 1eV$, $\phi_H = 1,5eV$, $d = 4nm$, $T_C = 300K$, $T_H = 1000K$.

rendement on a une augmentation notable d'un facteur 2 dans les deux cas.

Comme nous l'attendions notamment à la température $T_C = 1000K$ l'apport en puissance dû au transport thermoïonique est dominant. Cela a pour effet de nous déplacer sur la courbe de rendement vers des rendements supérieurs. Pour le RM cela n'est pas gênant car on favorise le rendement donc on reste toujours dans un régime où le passage par les niveaux résonants est important. En revanche pour le RPM comme on maximise la puissance on est en fait en train d'optimiser les échanges thermoïoniques. Si l'on regarde la tension à appliquer sur la barrière pour obtenir le cas de figure du RPM à $T_C = 1000K$ dans le régime où les effets thermoïoniques sont pris en compte, elle est proche de $0,5V$, soit la différence de travaux de sortie entre les deux électrodes (voir figure 4.25). Dans cette configuration la zone où les niveaux résonants se forme est quasiment supprimée. Le transport via les niveaux résonants est donc totalement négligeable et on est proches d'un régime purement thermoïonique. Le rendement est bon car théoriquement les émetteurs thermoïoniques peuvent avoir un bon rendement [8], *i.e* dans certains cas ils peuvent approcher 90% du rendement de Carnot, comme dans le modèle que nous avons développé. Dans le cas $T_C = 650K$ nous avons le même problème. Pour les critères de maximisation que nous nous sommes fixés (le RPM) nous tombons dans un régime purement thermoïonique avec une tension V_{opt} proche de $\Delta\phi$. Il convient donc de faire attention au régime dans lequel on se place en fonction de la tension que l'on applique sur la barrière. Il n'est cependant pas fondamentalement gênant d'avoir une partie du courant qui soit thermoïonique (puisque cela nous donne plus de puissance) et le système que nous avons étudié présente surtout l'avantage de pouvoir diminuer la température de la source chaude par rapport à un cas purement thermoïonique

en permettant aux électrons de transiter entre les deux réservoirs en dessous du sommet de la barrière. Notre système a donc l'avantage de donner des puissances mesurables avec un rendement acceptable à des températures inférieures à celles du régime thermoionique. Le RPM ou le RM ne sont pas forcément les meilleurs critères à se fixer, on peut chercher à atteindre le compromis souhaité entre puissance et rendement en fonction de ce que l'on recherche.

4.6.2 Transfert thermique radiatif

Concernant les autres types de transfert thermique on néglige les transferts par convection car nous sommes sous vide. Il n'y a pas non plus de conduction par les phonons car les matériaux ne sont pas en contact. Cependant nous ne pouvons pas négliger les transferts par radiation dont le support sont les photons, surtout pour des températures avoisinant les $1000K$. Ce nouveau canal permet des échanges thermiques entre les électrodes mais n'augmente en aucun cas la puissance électrique tirée de notre machine thermique. Ce processus va donc dégrader le rendement.

La façon la plus simple de modéliser ces transferts est la loi de Stefan-Boltzmann qui stipule que [30, 31] :

$$Q_{rad} = \epsilon \sigma T^4 \quad (4.35)$$

Avec $\sigma = 5,67.10^{-8}W/m^2/K^4$ la constante de Stefan-Boltzmann et ϵ rendant compte de l'émissivité thermique du matériau. ϵ vaut 1 au maximum et sa valeur peut dépendre de la température du matériau. Dans ce type d'échange le flux sortant de la source chaude va être dominant à cause de la dépendance en T^4 . Nous allons nous intéresser aux ordres de grandeur que l'on peut obtenir en flux de chaleur par la radiation thermique. Pour la source chaude nous avons considéré un travail de sortie $\phi_H = 1,5eV$. Pour obtenir des travaux de sortie de cet ordre de grandeur on réalise un dépôt de césium sur un métal avec un travail de sortie élevé (du platine) [9, 10]. Pour estimer l'émissivité thermique d'un métal (on va donc utiliser le platine) on peut utiliser la loi trouvée par Foote en 1915 [32] (et ajustée dans les années qui suivirent [33]) :

$$\epsilon(T) = 0,578(\rho T)^{1/2} - 0,178(\rho T) + 0,0584(\rho T)^{3/2} \quad (4.36)$$

Avec ρ la résistivité électrique du métal en $\Omega.cm$ et T la température en Kelvin. Il est possible d'appliquer des modèles plus sophistiqués [34] mais nous conservons cette formule largement utilisée. La résistivité électrique dépend elle même de la température. Pour le platine elle varie entre $10,81\mu\Omega.cm$ à $300K$ et $35,1\mu\Omega.cm$ à $1000K$ [35]. Ce qui nous donne une émissivité de $0,0323$ à $300K$ et $0,1024$ à $1000K$. Nous pouvons alors estimer Q_{rad} entre $14,83W/m^2$ à $300K$ et $5,8kW/m^2$ à $1000K$. Nous voyons donc que les échanges thermiques par radiation sont loin d'être négligeables et risquent même de dominer totalement les échanges thermiques dans notre machine, ce qui est critique pour le rendement.

Dans la table 4.2 nous pouvons voir l'effet de la prise en compte des transferts thermiques radiatifs. A $650K$ les transfert radiatifs dominent les échanges et le rendement chute. A $1000K$ on arrive à avoir une combinaison de transferts tunnel et thermionique qui domine le transport de chaleur. Le rendement maximal diminue mais reste acceptable avec une contribution du transfert tunnel au total de la puissance (la tension appliquée n'est pas $0,5V$). Cependant à ces températures la contribution du courant tunnel est de l'ordre de

$10^2 W/m^2$ alors que la contribution du courant thermoïonique est de l'ordre de $10^4 W/m^2$, la première reste donc négligeable. Il est donc dans notre intérêt de choisir des matériaux avec une émissivité très réduite car l'impact que nous avons estimé est très limitant.

4.7 Conclusion

Nous avons étudié une géométrie de machine thermique reprenant la configuration classique de STM : deux surfaces séparées par une distance nanométrique dans une enceinte sous vide. La proximité de ces deux interfaces crée la possibilité d'établissement d'ondes électroniques stationnaires dans la zone inter-électrodes à cause des réflexions à l'interface avec les électrodes. Nous avons caractérisé ce phénomène par un coefficient de transmission entre les deux électrodes oscillants issu du modèle développé par Gundlach. Nous avons ensuite développé un modèle dépendant de la température sur la même base et nous l'avons confronté à des résultats expérimentaux. Puis nous avons essayé d'établir un ensemble de critères permettant de créer une machine thermique fonctionnelle dans cette géométrie.

Des études similaires ont été menées sur ce genre de géométrie mais avec des écartements plus importants et sur la base d'une émission thermoïonique. L'émission thermoïonique permet d'atteindre de fortes puissance mais les rendements des machines thermiques ainsi créés sont en général très faibles. L'avantage de notre modèle réside dans son rendement qui à première vue est plus élevé grâce aux niveaux résonants qui agissent comme des filtres en énergie. En revanche notre modèle ne peut rivaliser en terme de puissance avec ce qui se fait en thermoïonique (ou il est possible d'atteindre le MW/m^2). Le deuxième avantage réside dans la température de la source chaude. Les machines thermiques thermoïoniques fonctionnent avec des sources chaudes à plus de $1000K$ et notre modèle permet d'explorer des zones de température inférieure. Il faut noter que nous sommes confrontés à une problématique forte qui est également celle des émetteurs thermoïoniques : pour fonctionner notre machine a besoin d'avoir les niveaux proches du sommet de la barrière peuplés d'électrons. Cela implique soit de fonctionner à haute température soit d'avoir des travaux de sortie très faibles. De plus lorsque l'on commence à étudier les phénomènes parasites de conduction de chaleur, c'est à dire en ajoutant les contributions thermoïoniques et radiatives des transferts de chaleur (qui en pratique limite aussi les émetteurs thermoïoniques) on se rend compte de certains problèmes. Premièrement dans notre cas optimisé à $650K$ nous avons un haut rendement mais une faible puissance. Or pour un écart de température de $350K$ entre les réservoirs le flux thermique radiatif domine les échanges thermiques et fait chuter le rendement. Pour réduire cet effet il faut réduire l'écart de température (donc réduire la température de la source chaude), ce qui a pour effet de diminuer la puissance. Pour une température de la source chaude de $1000K$ on obtient de bonnes valeurs de puissance et de rendement mais le courant obtenu est dominé par le canal thermoïonique, ce qui nous éloigne de la machine thermique que nous voulions construire à la base. Le travail présenté n'est donc qu'une première étape dans la réalisation d'une telle machine.

La suite du travail consistera à limiter au maximum la contribution du courant thermoïonique par rapport au courant tunnel. Pour augmenter le courant tunnel on peut diminuer la distance entre les électrodes et bien sûr réduire les travaux de sortie est toujours un avantage (les matériaux modifiés pour avoir un très faible travail de sortie ont connu une amélioration de leur stabilité et de leur durée de vie). La réduction de distance présente elle même des désavantages auxquels il faut prêter attention. Quand la distance inter-électrodes devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde thermique alors on peut avoir des phénomènes de transition tunnel de photons, ce qui peut changer l'ordre de grandeur des échanges radiatifs à la hausse. C'est ce que l'on appelle le transfert radiatif en champ proche, le transfert

thermique radiatif varie en $1/d^2$ à faible distance et devient donc vite critique [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Ensuite si la distance est trop faible le rendement tend à être mauvais car les échanges se font surtout au niveau de Fermi, ce qui nous impose une limite supplémentaire. Une piste d'amélioration du rendement est la largeur de nos résonances. En effet on a typiquement une largeur de quelques dizaines de meV voire plus (ce qui n'est déjà pas si mal mais sans doute améliorable) et quand on a plusieurs résonances qui se forment elles peuvent se chevaucher partiellement (voir figure 4.17). Une piste serait d'améliorer la géométrie en ajoutant une couche entre le vide et le réservoir d'électron, dans lequel les niveaux électroniques sont confinés, ce qui améliorerait le filtrage des énergies et donc le rendement (simulations en cours). On pourrait par exemple ajouter une fine couche de BN qui est un matériau 2D dont l'épaisseur de dépôt est contrôlable. On pourrait également envisager une géométrie non plane et l'utilisation d'une nanoprotusion afin d'augmenter le nombre de directions confinées, ce qui nous permettrait de nous approcher du régime de Carnot. Enfin à très courte distance le phénomène de charge image entre en jeu et il conviendrait de le prendre en compte également, *i.e* en ajoutant une correction au potentiel et en résolvant la nouvelle équation de Schrödinger [42, 43]. Cet effet abaisse la barrière de potentiel, il pourrait donc nous être favorable dans un régime basse température. Il a d'ailleurs été pris en compte dans des études de gap nanométrique mais plutôt dans des études visant une machine frigorifique avec un coefficient de transmission issu de la méthode WKB [44, 45, 46].

Références

- [1] W.J. BIFANO et L.R. SCUDDER. “Comparison of solar direct-energy conversion systems operating between 1.0 and 0.1 astronomical unit”. Dans : (1967).
- [2] R. ALICKI, D. GELBWASER-KLIMOVSKY et A. JENKINS. “A thermodynamic cycle for the solar cell”. Dans : *Annals of Physics* 378 (2017), p. 71-87.
- [3] J.M. HOUSTON et H.J. WEBSTER. “Thermionic energy conversion”. Dans : *Advances in electronics and electron physics*. T. 17. Elsevier, 1963, p. 125-206.
- [4] J.H. LEE et al. “Microfabricated silicon carbide thermionic energy converter for solar electricity generation”. Dans : *2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. IEEE. 2012, p. 1261-1264.
- [5] C. ZHANG et al. “Micro combustion-thermionic power generation : feasibility, design and initial results”. Dans : *TRANSDUCERS'03. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. Digest of Technical Papers (Cat. No. 03TH8664)*. T. 1. IEEE. 2003, p. 40-44.
- [6] R.Y. BELBACHIR, Z. AN et T. ONO. “Thermal investigation of a micro-gap thermionic power generator”. Dans : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 24 (2014), p. 085009.
- [7] J.H. LEE et al. “Optimal emitter-collector gap for thermionic energy converters”. Dans : *Applied Physics Letters* 100 (2012), p. 173904.
- [8] J.M. HOUSTON. “Theoretical efficiency of the thermionic energy converter”. Dans : *Journal of Applied Physics* 30 (1959), p. 481-487.
- [9] S.Å. LINDGREN et L. WALLDEN. “Electronic structure of clean and oxygen-exposed Na and Cs monolayers on Cu (111)”. Dans : *Physical Review B* 22 (1980), p. 5967.
- [10] G.G. MAGERA et P.R. DAVIS. “Interaction of cesium and barium on partially oxygen covered Nb (110)”. Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 11 (1993), p. 2336-2341.
- [11] T.E. HUMPHREY et al. “Reversible quantum Brownian heat engines for electrons”. Dans : *Physical review letters* 89 (2002), p. 116801.
- [12] D.T. SMITH et al. “An ultrastable platform for the study of single-atom chains”. Dans : *Journal of Applied Physics* 107 (2010), p. 084307.
- [13] O.Y. KOLESNYCHENKO, O.I. SHKLYAREVSKII et H. Van KEMPEN. “Calibration of the distance between electrodes of mechanically controlled break junctions using field emission resonance”. Dans : *Review of scientific instruments* 70 (1999), p. 1442-1446.
- [14] O.Y. KOLESNYCHENKO et al. “Field-emission resonance measurements with mechanically controlled break junctions”. Dans : *Physica B : Condensed Matter* 291 (2000), p. 246-255.
- [15] J.H. COOMBS et J.K. GIMZEWSKI. “Fine structure in field emission resonances at surfaces”. Dans : *Journal of Microscopy* 152 (1988), p. 841-851.
- [16] C. PAULY et al. “Gundlach oscillations and Coulomb blockade of Co nanoislands on MgO/Mo (100) investigated by scanning tunneling spectroscopy at 300 K”. Dans : *Physical Review B* 81 (2010), p. 125446.
- [17] H.C. PLOIGT et al. “Local work function changes determined by field emission resonances : Na Cl/ Ag (100)”. Dans : *Physical Review B* 76 (2007), p. 195404.

- [18] C.L. LIN et al. “Manifestation of work function difference in high order Gundlach oscillation”. Dans : *Physical review letters* 99 (2007), p. 216103.
- [19] T. ESAT et al. “A standing molecule as a single-electron field emitter”. Dans : *Nature* 558 (2018), p. 573.
- [20] E.H. HUISMAN et al. “The mechanical response of lithographically defined break junctions”. Dans : *Journal of Applied Physics* 109 (2011), p. 104305.
- [21] K.H. GUNDLACH. “Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezförmige Potentialstufe”. Dans : *Solid-State Electronics* 9 (1966), p. 949-957.
- [22] R.G. CHAMBERS. “Thermoelectric effects and contact potentials (for teachers)”. Dans : *Physics Education* 12 (1977), p. 374.
- [23] M.F. O’DWYER et al. “Electronic efficiency in nanostructured thermionic and thermoelectric devices”. Dans : *Physical Review B* 72 (2005), p. 205330.
- [24] M. ESPOSITO, K. LINDENBERG et C. Van den BROECK. “Thermoelectric efficiency at maximum power in a quantum dot”. Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 85 (2009), p. 60010.
- [25] N. NAKPATHOMKUN, H.Q. XU et H. LINKE. “Thermoelectric efficiency at maximum power in low-dimensional systems”. Dans : *Physical Review B* 82 (2010), p. 235428.
- [26] F.L. CURZON et B. AHLBORN. “Efficiency of a Carnot engine at maximum power output”. Dans : *American Journal of Physics* 43 (1975), p. 22-24.
- [27] K.A.A. KHALID, T.J. LEONG et K. MOHAMED. “Review on thermionic energy converters”. Dans : *IEEE transactions on electron devices* 63 (2016), p. 2231-2241.
- [28] O.W. RICHARDSON. *On the Negative Radiation from Hot Platinum...* University Press, 1901.
- [29] A. MODINOS. *Secondary electron emission spectroscopy*. Springer, 1984.
- [30] J. STEFAN et K.K.H. STAATSDRUCKERIE. *Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur*. Aus der kk Hof- und Staatsdruckerei, 1879.
- [31] L. BOLTZMANN. “Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie”. Dans : *Annalen der Physik* 258 (1884), p. 291-294.
- [32] P.D. FOOTE. “The total emissivity of platinum and the relation between total emissivity and resistivity”. Dans : *Journal of the Washington Academy of Sciences* 5 (1915), p. 1-7.
- [33] Y.S. TOULOUKIAN et P.D. DEWITT. *Thermophysical properties of matter-The tprc data series. volume 7. thermal radiative properties-metallic elements and alloys*. Rapp. tech. THERMOPHYSICAL et ELECTRONIC PROPERTIES INFORMATION ANALYSIS CENTER, 1970.
- [34] A.J. SIEVERS. “Thermal radiation from metal surfaces”. Dans : *JOSA* 68 (1978), p. 1505-1516.
- [35] E.M. SAVITSKIY. “Precious Metals Handbook”. Dans : “*Metallurgiya*”, 1984, (1984), p. 592.
- [36] S. BASU, Z.M. ZHANG et C.J. FU. “Review of near-field thermal radiation and its application to energy conversion”. Dans : *International Journal of Energy Research* 33 (2009), p. 1203-1232.
- [37] D.V.H.M. POLDER et M. Van HOVE. “Theory of radiative heat transfer between closely spaced bodies”. Dans : *Physical Review B* 4 (1971), p. 3303.

- [38] J.J. LOOMIS et H.J. MARIS. “Theory of heat transfer by evanescent electromagnetic waves”. Dans : *Physical Review B* 50 (1994), p. 18517.
- [39] V. CHILOYAN et al. “Transition from near-field thermal radiation to phonon heat conduction at sub-nanometre gaps”. Dans : *Nature communications* 6 (2015), p. 6755.
- [40] M.P. BERNARDI, D. MILOVICH et M. FRANCOEUR. “Radiative heat transfer exceeding the blackbody limit between macroscale planar surfaces separated by a nanosize vacuum gap”. Dans : *Nature communications* 7 (2016), p. 12900.
- [41] K. KIM et al. “Radiative heat transfer in the extreme near field”. Dans : *Nature* 528 (2015), p. 387.
- [42] J.G. SIMMONS. “Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film”. Dans : *Journal of applied physics* 34 (1963), p. 1793-1803.
- [43] A. HARTSTEIN et Z.A. WEINBERG. “On the nature of the image force in quantum mechanics with application to photon assisted tunnelling and photoemission”. Dans : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 11 (1978), p. L469.
- [44] G. DESPESSE et T. JAGER. “Exploitation of the thermotunnel effect for energy scavenging”. Dans : *Journal of applied physics* 96 (2004), p. 5026-5031.
- [45] Y. HISHINUMA et al. “Refrigeration by combined tunneling and thermionic emission in vacuum : Use of nanometer scale design”. Dans : *Applied Physics Letters* 78 (2001), p. 2572-2574.
- [46] M.F. O’DWYER et al. “Efficiency in nanometre gap vacuum thermionic refrigerators”. Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 42 (2009), p. 035417.

Conclusion générale

Cette thèse portait sur les échanges et la dissipation d'énergie d'objets à l'échelle nanoscopique. Nous avons étudié le facteur de qualité d'un nanotube de carbone mono paroi sous fort tirage grâce à l'émission de champ pour le thème de la dissipation. Pour ce qui est des échanges d'énergie nous nous sommes penchés sur la possibilité de réaliser des machines thermiques miniatures, que l'opération soit cyclique basée sur un cycle de Carnot ou continue avec une machine thermique électronique. L'étude du cycle de Carnot a été réalisée expérimentalement avec une machine thermique mécanique basée sur un nanofil vibrant tandis que l'étude de la machine thermique électrique a été simulée numériquement.

Le choix de commencer par réaliser un cycle de Carnot pour la partie mécanique reflète l'importance fondamentale que celui-ci revêt dans le domaine de la thermodynamique. Notre système a l'originalité par rapport aux machines déjà réalisées à cette échelle d'être en régime sous amorti (nanofil sous UHV et non pas un système colloïdal immergé dans l'eau et piégé par une pince optique par exemple). Nous n'avons malheureusement pas pu finaliser cette mesure à cause de nombreuses difficultés expérimentales et du temps requis pour réaliser un seul test étant donné la petitesse des grandeurs à mesurer. Nous avons cependant pu poser des bases pour la suite de l'étude et entrapercevoir la faisabilité de cette expérience.

Les simulations sur la machine thermique électrique ont donné des résultats préliminaires sur une géométrie assez courante qui est celle de du STM. Elles ne sont pas associées pour l'instant à un système expérimental mais pourraient être testées avec deux pointes taillées positionnées en regard l'une de l'autre sur des distances suffisamment courtes. Cette étude a mis en avant des possibilités de rendement intéressantes pour des températures plus faibles que pour les machines thermoionique. Cependant l'équilibrage entre puissance et rendement est délicat et des phénomènes parasites seraient à surveiller pour des études ultérieures, notamment les transferts thermiques radiatifs en champ proche (étant donné les distances que nous considérons). Bien évidemment, nous sommes partis d'une géométrie simple mais notre modèle peut être adapté à des cas plus complexes pour améliorer les résultats actuels.

L'étude du facteur de qualité des nanotubes de carbone mono parois a été la plus probante en un sens car nous avons pu aboutir à un modèle décrivant nos données expérimentales avec un bon accord. Une étude plus poussée est possible en augmentant le nombre d'échantillons et la plage de mesure en tension pour le tirage, ce qui permettrait de conforter notre confiance dans ce modèle. En outre il reste la piste des auto oscillations qui pourraient être une explication alternative et qui n'ont pas définitivement été écartées. Cependant le modèle développé explique toutes nos données à ce jour et les autres pistes explorées pour le contredire n'ont pas abouti (dissipation dans l'ancrage par exemple comme discuté dans le chapitre 2).

Annexe A

Compléments sur le calcul de la densité de courant J

A.1 Intégration dans l'espace des énergies

On revient dans cette section sur le passage de l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} à celui des énergies dans la direction normale à la surface E_x pour l'intégration qui permet d'obtenir la densité de courant J en configuration d'émission de champ. Ce changement de variables aboutit à une formule simplifiée largement répandue dans le domaine de l'émission de champ.

$$J = 2e \iiint f(E(\vec{k})) D(E(\vec{k})) v_x \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (\text{A.1})$$

$$J = e \int_0^\infty N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (\text{A.2})$$

On définit k_x le vecteur d'onde dans la direction normale à la surface et k_p le vecteur d'onde dans la direction parallèle à la surface. On passe donc en coordonnées cylindriques. On a :

$$\begin{cases} k_y = k_p \cos(\theta) \\ k_z = k_p \sin(\theta) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Dans l'équation (A.1) on souhaite effectuer le changement de variable $(k_y, k_z) \rightarrow (k_p, \theta)$. Le jacobien associé à ce changement de variable est :

$$J_{ac} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -k_p \sin(\theta) \\ \sin(\theta) & k_p \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Le déterminant de ce jacobien est k_p . Le changement de variable donne dans l'équation (A.1) :

$$\begin{aligned}
 J &= 2e \iiint f(E(k_x, k_y, k_z)) D(E(k_x, k_y, k_z)) v_x \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} \\
 &= 2e \iiint f(E(k_x, k_p)) D(E(k_x, k_p)) v_x k_p \frac{dk_x dk_p d\theta}{(2\pi)^3} \\
 &= 4\pi e \iint f(E(k_x, k_p)) D(E(k_x, k_p)) v_x k_p \frac{dk_x dk_p}{(2\pi)^3}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

On souhaite ensuite passer en énergie avec $E_x = \hbar^2 k_x^2 / 2m$ l'énergie dans la direction normale à la surface et $E = E_x + \hbar^2 k_p^2 / 2m = \hbar^2 k^2 / 2m$ l'énergie totale. Le jacobien associé à ce changement de variable est :

$$\begin{aligned}
 J_{ac} &= \begin{bmatrix} \frac{\partial k_x}{\partial E_x} & \frac{\partial k_x}{\partial E} \\ \frac{\partial k_p}{\partial E_x} & \frac{\partial k_p}{\partial E} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{m}{\hbar^2 k_x} & 0 \\ \frac{m}{\hbar^2 k} & \frac{m}{\hbar^2 k_p} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Le déterminant de ce jacobien est $m^2 / (\hbar^4 k_x k_p)$. On poursuit dans l'équation (A.5) et on remplace v_x par $p_x / m = \hbar k_x / m$:

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{4\pi e}{(2\pi)^3} \iint f(E(k_x, k_p)) D(E(k_x, k_p)) \frac{\hbar k_x}{m} k_p dk_x dk_p \\
 &= \frac{e\hbar}{2\pi^2 m} \iint f(E(k_x, k_p)) D(E(k_x, k_p)) k_x k_p dk_x dk_p \\
 &= \frac{e\hbar}{2\pi^2 m} \frac{m^2}{\hbar^4} \iint f(E_x, E) D(E_x, E) dE_x dE \\
 &= \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \iint f(E) D(E_x) dE_x dE
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Sachant que dans notre modèle D ne dépend que de E_x . On a :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \iint f(E) D(E_x) dE_x dE \\
 &= e \int N(E_x) D(E_x) dE_x
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Soit :

$$N(E_x) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_x}^{\infty} f(E) dE \tag{A.9}$$

A.2 Calcul à température non nulle

On revient dans cette partie sur le détail du calcul de J à température non nulle. Pour cela on rappelle que :

$$J = e \int_0^{\infty} N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (\text{A.10})$$

Avec :

$$N(E_x) = \frac{mk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_f}{k_B T} \right) \right) \quad (\text{A.11})$$

Et :

$$D_{WKB}(E) = \exp \left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} \phi^{\frac{3}{2}} \right) \exp \left(\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar eF} \phi^{\frac{1}{2}} (E_x - E_F) \right) \quad (\text{A.12})$$

On a donc :

$$J = \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \exp \left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} \phi^{\frac{3}{2}} \right) \int_0^{\infty} \exp \left(\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar eF} \phi^{\frac{1}{2}} (E_x - E_F) \right) \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{E_x - E_f}{k_B T} \right) \right) dE_x \quad (\text{A.13})$$

Dans la suite nous allons nous concentrer sur le calcul de l'intégrale. Pour cela nous prenons les notations : $\beta = 1/(k_B T)$, $c_0 = 2\sqrt{2m}\phi^{\frac{1}{2}}/(\hbar eF)$. Comme les électrons situés aux énergies nulles ne contribuent pas au courant total (car ils sont éloignés du niveau de Fermi) et qu'en deçà de cette limite il n'y a pas d'électrons nous déplaçons la borne inférieure de l'intégrale à $-\infty$ pour faciliter le calcul. Nous effectuons ensuite le changement de variables $x = E_F - E_x$. L'intégrale dans l'équation (A.13) se réduit donc à :

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-c_0 x) \ln(1 + \exp(\beta x)) dx \quad (\text{A.14})$$

Une intégration par parties permet ensuite d'obtenir :

$$I = \frac{\beta}{c_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp((\beta - c_0)x)}{1 + \exp(\beta x)} dx \quad (\text{A.15})$$

Nous appliquons ensuite un nouveau changement de variable $y = \exp(\beta x)$ ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{c_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(\beta x)^{-c_0/\beta}}{1 + \exp(\beta x)} \beta \exp(\beta x) dx \\ &= \frac{1}{c_0} \int_0^{\infty} \frac{y^{-c_0/\beta}}{1 + y} dy \\ &= \frac{1}{c_0} \int_0^{\infty} \frac{y^{p-1}}{1 + y} dy \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

En prenant $p - 1 = -c_0/\beta$. Cette intégrale figure dans les tables [1] :

$$\int_0^{\infty} \frac{y^{p-1}}{1+y} dy = \frac{\pi}{\sin(\pi p)} \quad (\text{A.17})$$

Donc en revenant à l'équation (A.16) nous avons :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{c_0} \frac{\pi}{\sin(\pi p)} \\ &= \frac{1}{c_0} \frac{\pi}{\sin(\pi(1 - c_0/\beta))} \\ &= \frac{1}{c_0} \frac{\pi}{\sin(\pi c_0/\beta)} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Finalement :

$$\begin{aligned} J &= \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} \phi^{\frac{3}{2}}\right) \frac{1}{c_0} \frac{\pi}{\sin(\pi c_0/\beta)} \\ &= \frac{e^3 F^2}{16\pi^2 \hbar \phi} \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{4}{3eF} \phi^{\frac{3}{2}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Il est possible de montrer que cette formule ne s'applique correctement que dans une région limitée dépendant de la température et du champ appliqué [2]. Pour un champ donné cette formule n'est valide que jusqu'à une certaine température. Avec des champs plus faibles et de hautes températures il faut utiliser l'émission thermionique [3]. Certaines zones ne sont pas couvertes analytiquement.

Enfin une remarque sur le fait de déplacer la borne inférieure de l'équation (A.13) : cet artifice à ses propres limites à savoir que pour l'appliquer il faut vérifier que la première partie de l'intégration par partie (avec 0 comme borne inférieure) tende bien vers 0 ou soit négligeable. Cela dépend bien évidemment encore de la température et du champ. Une étude plus poussée en séparant les différents domaines d'intégrations et les approximations qu'il est possible d'y faire sur la fonction d'apport et le coefficient de transmission est présentée ici [4].

Annexe B

Erreur sur un ajustement a N paramètres

B.1 Méthode des moindres carrés avec poids

Dans cette partie on s'intéresse à l'erreur que l'on a sur les N paramètres d'un ajustement. Soit une mesure qui donne pour P points une valeur expérimentale Y_i en chaque point de mesure X_i , $i \in [1, P]$. Notre modèle est décrit par une fonction f qui en chaque point donne une valeur numérique à comparer à la valeur expérimentale. Cette fonction dépend du point de mesure X_i et de N paramètres d'ajustement : $f(X_i, p_1, \dots, p_N)$. Pour réaliser l'ajustement on minimise la grandeur χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^P [Y_i - f(X_i, p_j)]^2}{\Delta Y_i^2} \quad (\text{B.1})$$

ΔY_i est l'incertitude expérimentale sur les mesures. Pour l'ensemble de paramètres optimaux $\{p_m\}$ cette grandeur doit être minimale et le minimum obtenu est $\chi_0^2 \sim N - p$ [5]. Soit :

$$\begin{aligned} \chi_0^2 &= \frac{\sum_{i=1}^P [Y_i - f(X_i, p_{m,j})]^2}{\Delta Y_i^2} \\ &= N - p \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Remarque : En théorie si on a une correspondance parfaite entre le modèle et les données alors χ^2 est nul. En pratique pour des modèles complexes cela risque peu d'arriver et obtenir un χ_0^2 extrêmement faible résulte généralement d'une surestimation de l'erreur. En revanche une règle générale pour un ajustement modérément bon est d'avoir $\chi^2 \sim N - p$. En effet si les Y_i sont tirés d'une distribution gaussienne alors χ_0^2 suit une distribution en chi carré (voir la définition de cette distribution dans l'équation (3.91) de la section 3.9) avec $\nu = N - p$ degrés de liberté (une fois le processus de minimisation effectué les termes de la somme ne sont plus indépendants), de moyenne ν et d'écart type $\sqrt{2\nu}$ (cette distribution tendant vers une gaussienne pour ν grand). Les méthodes χ^2 et des moindres carrés sont identiques si les Y_i sont tirés d'une distribution gaussienne. Si ce n'est pas le cas alors la grandeur χ^2 ne suit pas une distribution en chi carré et on adopte alors plutôt le terme moindres carrés.

Aux alentours de ce point optimal dans l'espace des paramètres $\{p_j\}$ on peut développer χ^2 en série de Taylor :

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \chi_0^2 + \frac{1}{2} H_{j,k}^N (p_j - p_{m,j})(p_k - p_{m,k}) \\ \Delta\chi^2 &= \frac{1}{2} H_{j,k}^N \Delta p_j \Delta p_k\end{aligned}\tag{B.3}$$

H^N est la matrice Hessienne de χ^2 dans la base des $\{p_j\}$, soit dans un espace de dimension N . La matrice Hessienne est définie par $H_{j,k}^N = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_j \partial p_k}$. Il n'y a pas de terme d'ordre 1 car nous sommes aux alentours d'un minimum donc les termes de la matrice Jacobienne (matrice des dérivées premières) sont nuls. $\Delta\chi^2$ est l'écart de χ^2 par rapport à son minimum. Dans la suite notre but est de déterminer σ_1 l'erreur sur p_1 . Nous commençons par définir une nouvelle base $\{q_j\}$, $j \in [1, N]$ dans laquelle la matrice Hessienne de χ^2 est diagonale. Nous avons alors $q_j = W_{jk} \Delta p_k$ avec W la matrice de changement de base et $\det(W) = 1$ car notre changement de base conserve la norme. Dans cette nouvelle base nous avons $\Delta\chi^2 = \frac{1}{2} \lambda_j q_j^2$ où les λ_j sont les N valeurs propres de la matrice Hessienne de χ^2 dans la base des $\{q_j\}$. Les λ_j sont positives car si la minimisation est bien faite la matrice hessienne est définie positive.

B.2 Coordonnées sphériques en dimension N

Usuellement les coordonnées sphériques en dimension N ($r, \phi_1, \dots, \phi_{N-1}$) sont liées aux coordonnées cartésiennes en dimension N (x_1, \dots, x_N) par :

$$\begin{aligned}x_1 &= r \cos(\phi_1) \\ x_2 &= r \cos(\phi_2) \sin(\phi_1) \\ x_3 &= r \cos(\phi_3) \sin(\phi_2) \sin(\phi_1) \\ &\vdots \\ x_N &= r \sin(\phi_{N-1}) \sin(\phi_{N-2}) \dots \sin(\phi_1)\end{aligned}\tag{B.4}$$

Et on montre que le déterminant de la matrice jacobienne associée au passage des coordonnées sphériques aux coordonnées cartésiennes est :

$$\det(J_{x \leftrightarrow r, \phi}) = r^{N-1} \sin^{N-2}(\phi_1) \sin^{N-3}(\phi_2) \dots \sin^2(\phi_{N-3}) \sin(\phi_{N-2})\tag{B.5}$$

Dans notre cas nous allons définir :

$$\begin{cases} q_j = \frac{r}{\sqrt{\lambda_j}} \cos(\phi_j) \prod_{k=1}^{N-1} \sin(\phi_k) \quad , \quad j \leq N-1 \\ q_N = \frac{r}{\sqrt{\lambda_N}} \prod_{k=1}^{N-1} \sin(\phi_k) \end{cases}\tag{B.6}$$

Nous en déduisons le déterminant de la matrice jacobienne associée à ce changement de base :

$$\det(J_{q \leftrightarrow r, \phi}) = \frac{r^{N-1}}{\sqrt{\det(H^N)}} \sin^{N-2}(\phi_1) \sin^{N-3}(\phi_2) \dots \sin^2(\phi_{N-3}) \sin(\phi_{N-2}) \quad (\text{B.7})$$

En effet le déterminant est invariant par changement de base donc nous déduisons de sa forme diagonale que $\det(H^N) = \prod_{j=1}^N \lambda_j$.

B.3 Angle solide en dimension N

Prenons une sphère de dimension N et de rayon R. L'équation de cette sphère est $x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2$ avec $\{x_i\}$ les coordonnées dans une base euclidienne de dimension N. Le volume de cette sphère est défini comme :

$$\begin{aligned} V_N(R) &= \int \dots \int_{x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_N \\ &= C_N R^N \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Dimensionnellement le volume est forcément proportionnel à R^N . On peut considérer que le volume $V_N(R)$ se construit par superposition de couches infinitésimales de rayon $0 \leq r \leq R$. Alors :

$$V_N(R) = \int_0^R S_{N-1}(r) dr \quad (\text{B.9})$$

S_{N-1} est la surface (une dimension de moins que le volume) de la coquille de rayon r. En reprenant l'équation (B.8) on peut déduire :

$$\begin{aligned} S_{N-1} &= \frac{dV_N(R)}{dR} \\ &= N C_N R^{N-1} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Donc :

$$\begin{aligned} V_N(R) &= \int_0^R S_{N-1}(r) dr \\ &= N C_N \int_0^R r^{N-1} dr \\ &= \int \dots \int_{x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_N \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

En fait on peut écrire $dx_1 \dots dx_N = r^{N-1} dr d\Omega_{N-1}$ avec $\int \dots \int d\Omega_{N-1} = N C_N$. $d\Omega_{N-1}$ contient toutes les informations sur les angles. La formule précédente équivaut à un changement de variables entre cartésien et sphérique donc on peut aussi écrire que $dx_1 \dots dx_N = |\det(J)| dr d\phi_1 \dots d\phi_N$ avec J le jacobien du changement de base. On en déduit que :

$$\begin{aligned} r^{N-1} d\Omega_{N-1} &= |\det(J)| d\phi_1 \dots d\phi_N \\ |\det(J)| &= r^{N-1} \frac{d\Omega_{N-1}}{\prod_{k=1}^{N-1} d\phi_k} \\ d\Omega_{N-1} &= \sin^{N-2}(\phi_1) \sin^{N-3}(\phi_2) \dots \sin^2(\phi_{N-3}) \sin(\phi_{N-2}) d\phi_1 \dots d\phi_N \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Si nous revenons au changement de variable de la section précédente cela donne :

$$|\det(J)| = \frac{r^{N-1}}{\sqrt{\det(H^N)}} \frac{d\Omega_{N-1}}{\prod_{k=1}^{N-1} d\phi_k} \quad (\text{B.13})$$

Nous souhaitons maintenant calculer C_N . Pour cela nous allons utiliser l'astuce qui consiste à étudier la fonction $f(x_1, \dots, x_N) = \exp(-(x_1^2 + \dots + x_N^2)) = \exp(-r^2)$. Si nous intégrons cette fonction et appliquons le passage aux coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-(x_1^2 + \dots + x_N^2)} dx_1 \dots dx_N &= \int r^{N-1} dr \int d\Omega_{N-1} e^{-r^2} \\ \int e^{-x_1^2} dx_1 \dots \int e^{-x_N^2} dx_N &= N C_N \int r^{N-1} e^{-r^2} dr \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Sachant que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ et que $\int_0^{\infty} r^{N-1} e^{-r^2} dr = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)$ avec $\Gamma(x)$ la fonction gamma, $\Gamma(n) = (n-1)!$:

$$\begin{aligned} \pi^{\frac{N}{2}} &= C_N \frac{N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \\ C_N &= \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{N}{2}\right)} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Car $\Gamma(1+x) = x\Gamma(x)$. On définit $\Omega_N = N C_N = \int \dots \int d\Omega_{N-1}$ la grandeur appelée angle solide en dimension N.

$$\Omega_N = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \quad (\text{B.16})$$

B.4 Distribution de $\Delta\chi^2$

Nous supposons que $\Delta\chi^2$ est la somme de N variables indépendantes issues d'une statistique gaussienne. Pour décrire la densité de probabilité d'un tel ensemble de variables $\{x_i\}$ on écrit :

$$\begin{aligned} p(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N &= p(x_1) \dots p(x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \exp\left(-\frac{x_1^2}{2}\right) \dots \exp\left(-\frac{x_N^2}{2}\right) \frac{1}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} dx_1 \dots dx_N \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Le passage en coordonnées sphériques nous donne :

$$p(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} r^{N-1} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) dr d\Omega_{N-1} \quad (\text{B.18})$$

Nous définissons une nouvelle densité de probabilité après intégration sur les angles :

$$\begin{aligned}
 \tilde{p}(r)dr &= \frac{NC_N}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} r^{N-1} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) dr \\
 &= \frac{\Omega_N}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}} r^{N-1} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) dr \\
 &= \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{2^{\frac{N}{2}} \pi^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} r^{N-1} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) dr
 \end{aligned} \tag{B.19}$$

Soit :

$$\tilde{p}(r) = \frac{r^{N-1}}{2^{\left(\frac{N}{2}-1\right)} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) \tag{B.20}$$

Nous avons décrit la densité de probabilité de r mais nous sommes intéressés par celle de χ^2 . Dans le cas général :

$$\begin{aligned}
 \chi^2 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i, p_j)}{\sigma_i} \right)^2 \\
 &= \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^2 \\
 &= \tilde{r}^2
 \end{aligned} \tag{B.21}$$

Avec $\{\tilde{x}_i\}$ la base cartésienne des variables centrées réduites. Le changement de variables ne change pas la probabilité de se trouver dans le même élément infinitésimal donc $\tilde{p}(\chi^2)d\chi^2 = \tilde{p}(\tilde{r})d\tilde{r}$ et $\tilde{p}(\chi^2) = \tilde{p}(\tilde{r})/(d\chi^2/d\tilde{r}) = \tilde{p}(\tilde{r})/(2\tilde{r})$.

\tilde{r} suit la même densité de probabilité que r donc à partir de l'équation (B.20) on a :

$$\frac{\tilde{p}(r)}{2r} = \frac{r^{N-2}}{2^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) \tag{B.22}$$

Finalement :

$$\tilde{p}(\chi^2) = \frac{(\chi^2)^{\frac{N}{2}-1}}{2^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right) \tag{B.23}$$

On travaille avec $\Delta\chi^2 = \chi^2 - \chi_0^2$ donc on aura la même densité de probabilité mais translatée le long de l'axe des abscisses.

$$p(\Delta\chi^2) = \frac{(\Delta\chi^2)^{\frac{N}{2}-1}}{2^{\frac{N}{2}} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{2}\right) \tag{B.24}$$

B.5 Erreur sur les paramètres

On calcule la probabilité d'être dans un volume V dans cet espace à N paramètres (normalisée à 1) :

$$I = \int_V d(\Delta\chi^2) \frac{(\Delta\chi^2)^{\frac{N}{2}-1}}{2^{\frac{N}{2}} \Gamma(\frac{N}{2})} \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{2}\right) \frac{d\Omega_{N-1}}{\Omega_N} \quad (\text{B.25})$$

Pour la suite on passe en coordonnées sphériques définies par l'équation (B.6) en se rappelant que $\Delta\chi^2 = 1/2 \sum_j \lambda_j q_j^2 = r^2/2$.

$$\begin{aligned} I &= \int_V r dr \frac{r^{N-2}}{2^{N-1} \Gamma(\frac{N}{2})} \exp\left(-\frac{r^2}{4}\right) \frac{d\Omega_{N-1} \Gamma(\frac{N}{2})}{2\pi^{\frac{N}{2}}} \\ &= \int_V \frac{r^{N-1}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4}\right) dr d\Omega_{N-1} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Ensuite on exprime $d\Omega_{N-1}$ pour faire apparaître les angles, on repasse dans la base cartésienne $\{q_j\}$ ou la matrice hessienne H^N est diagonale puis dans la base cartésienne $\{p_j\}$ ou la matrice H^N n'est pas diagonale.

$$\begin{aligned} I &= \int_V |\det(J_{q \leftrightarrow r, \phi})| \sqrt{\det(H^N)} \prod_{k=1}^{N-1} d\phi_k dr \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4}\right)}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \\ &= \int_V dq_1 \dots dq_N \sqrt{\det(H^N)} \frac{\exp\left(-\frac{1}{4} \sum_j \lambda_j q_j^2\right)}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \\ &= \int_V d\Delta p_1 \dots d\Delta p_N \sqrt{\det(H^N)} \frac{\exp\left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} H_{ij}^N \Delta p_i \Delta p_j\right)}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

En considérant que nous avons une incertitude σ_1 sur le paramètre p_1 notre intégrale devient :

$$P = \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \int d\Delta p_2 \dots d\Delta p_N \sqrt{\det(H^N)} \frac{\exp\left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} H_{ij}^N \Delta p_i \Delta p_j\right)}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \quad (\text{B.28})$$

Nous isolons les termes matriciels qui font directement intervenir Δp_1 :

$$\begin{aligned} P &= \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \int d\Delta p_2 \dots d\Delta p_N \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp\left(-\frac{1}{4} \left[H_{11}^N \Delta p_1^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \sum_{i=2}^N H_{1i} \Delta p_1 \Delta p_i + \sum_{j,k} H_{jk}^{N-1} \Delta p_j \Delta p_k \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

H^{N-1} est la matrice hessienne en dimension N-1 qui n'est autre que la matrice hessienne en dimension N sans la première ligne ni la première colonne. Nous définissons une nouvelle base $\{s_j\}$ de dimension N-1 dans laquelle H^{N-1} est diagonale. R est la matrice de passage dans cette nouvelle base. Les λ'_j sont les valeur propres de H^{N-1} dans la base $\{s_j\}$. On a donc :

$$H^{N-1} = R^{-1} \begin{bmatrix} \lambda'_2 & & (0) \\ & \ddots & \\ (0) & & \lambda'_N \end{bmatrix} R = R^{-1} \lambda' R \quad (\text{B.30})$$

Comme pour le changement de variable en dimension N on a $\det(R) = 1$ et comme les bases sont orthonormées on a $R^T = R^{-1}$ où T désigne la transposée. Nous avons :

$$\begin{aligned} s_j &= \sum_{k=2}^N R_{jk} \Delta p_k \\ \Delta p_i &= \sum_{k=2}^N R_{ik}^T s_k \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

On peut dès lors écrire :

$$\begin{aligned} P &= \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \int ds_2 \dots ds_N \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left(-\frac{1}{4} \left[H_{11}^N \Delta p_1^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \sum_{i=2}^N H_{1i} \sum_{j=2}^N R_{ij}^T s_j \Delta p_1 + \sum_{j=2}^N \lambda'_j s_j^2 \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

car $\Delta p^T H^{N-1} \Delta p = (R^T s)^T H^{N-1} R^T s = s^T R H^{N-1} R^T s = s^T \lambda' s$. On définit $u_j = \sum_{i=2}^N H_{1i}^N R_{ij}^T$.

$$\begin{aligned} P &= \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \int ds_2 \dots ds_N \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left(-\frac{1}{4} \left[H_{11}^N \Delta p_1^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \sum_{j=2}^N u_j s_j \Delta p_1 + \sum_{j=2}^N \lambda'_j s_j^2 \right] \right) \\ &= \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \int ds_2 \dots ds_N \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{4} \sum_{j=2}^N \left(s_j + \frac{u_j \Delta p_1}{\lambda'_j} \right)^2 \lambda'_j \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{1}{4} \Delta p_1^2 \left(H_{11}^N - \sum_{j=2}^N \frac{u_j^2}{\lambda'_j} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

On commence par traiter l'intégrale sur le sous espace $\{s_j\}$:

$$\begin{aligned} I &= \int \left(\prod_{j=2}^N ds_j \right) \exp \left[-\frac{1}{4} \sum_{j=2}^N \left(s_j + \frac{u_j \Delta p_1}{\lambda'_j} \right)^2 \lambda'_j \right] \\ &= \int \prod_{j=2}^N \exp \left[-\frac{1}{4} \left(s_j + \frac{u_j \Delta p_1}{\lambda'_j} \right)^2 \lambda'_j \right] ds_j \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

Or $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x^2 + b)] dx = \sqrt{\pi/a}$ donc :

$$\begin{aligned} I &= \prod_{j=2}^N \frac{2\pi^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\lambda'_j}} \\ &= \frac{2^{N-1} \pi^{\frac{N-1}{2}}}{\sqrt{\det(H^{N-1})}} \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Ce qui simplifie :

$$P = \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2\pi^{\frac{1}{2}} \sqrt{\det(H^{N-1})}} \exp \left[-\frac{1}{4} \Delta p_1^2 \left(H_{11}^N - \sum_{j=2}^N \frac{u_j^2}{\lambda_j'} \right) \right] \quad (\text{B.36})$$

En utilisant des matrices définies par bloc on peu montrer que $\det(H^N) = \det(H^{N-1}) \left[H_{11}^N - (H_{1i}^N)(H^{N-1})^{-1}(H_{1i}^N)^T \right]$ avec (H_{1i}^N) et $(H_{1i}^N)^T$ respectivement la première ligne la première colonne de H^N .

$$\begin{aligned} (H^{N-1})^{-1} &= R^{-1}(\lambda')^{-1}R \\ (H^{N-1})_{ik}^{-1} &= \sum_{j=2}^N \sum_{p=2}^N R_{ip}^T (\lambda')_{pj}^{-1} R_{jk} \\ &= \sum_{j=2}^N R_{ij}^T \frac{1}{\lambda_j'} R_{jk} \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

On calcule :

$$\begin{aligned} H_{11}^N - (H_{1i}^N)(H^{N-1})^{-1}(H_{1i}^N)^T &= H_{11}^N - \sum_{i,k=2}^N H_{1i}^N (H^{N-1})_{ik}^{-1} (H_{1k}^N)^T \\ &= H_{11}^N - \sum_{i,k=2}^N \sum_{j=2}^N H_{1i}^N R_{ij}^T \frac{1}{\lambda_j'} R_{jk} (H_{1k}^N)^T \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Or par exemple à j fixé et k variable on a $R_{jk} = (R_{kj}^T)^T$ donc :

$$\begin{aligned} H_{11}^N - (H_{1i}^N)(H^{N-1})^{-1}(H_{1i}^N)^T &= H_{11}^N - \sum_{j=2}^N \left(\sum_{i=2}^N H_{1i}^N R_{ij}^T \right) \frac{1}{\lambda_j'} \left(\sum_{k=2}^N (R_{jk}^T)^T (H_{1k}^N)^T \right) \\ &= H_{11}^N - \sum_{j=2}^N \left(\sum_{i=2}^N H_{1i}^N R_{ij}^T \right) \frac{1}{\lambda_j'} \left(\sum_{k=2}^N H_{1k}^N R_{kj}^T \right)^T \\ &= H_{11}^N - \sum_{j=2}^N u_j \frac{1}{\lambda_j'} u_j^T \\ &= H_{11}^N - \sum_{j=2}^N \frac{u_j^2}{\lambda_j'} \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

Le retour à l'équation (B.36) nous donne :

$$P = \int_{-\sigma_1}^{\sigma_1} d\Delta p_1 \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2\pi^{\frac{1}{2}} \sqrt{\det(H^{N-1})}} \exp \left[-\frac{1}{4} \Delta p_1^2 \frac{\det(H^N)}{\det(H^{N-1})} \right] \quad (\text{B.40})$$

Si on applique le changement de variable $x = \frac{\Delta p_1}{2} \sqrt{\frac{\det(H^N)}{\det(H^{N-1})}}$ à l'équation précédente alors on a :

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\sigma_1}{2}}^{-\frac{\sigma_1}{2}} \sqrt{\frac{\det(H^N)}{\det(H^{N-1})}} e^{-x^2} dx \\
 &= \operatorname{erf} \left(\frac{\sigma_1}{2} \sqrt{\frac{\det(H^N)}{\det(H^{N-1})}} \right)
 \end{aligned} \tag{B.41}$$

Pour une variable aléatoire dont la distribution est gaussienne la probabilité d'être situé entre $-\sigma$ et σ avec σ l'écart type de cette variable est :

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\sigma}^{\sigma} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) dy = \operatorname{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \tag{B.42}$$

On en déduit finalement par égalité entre (B.41) et (B.42) que :

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \sqrt{\frac{2\det(H^{N-1})}{\det(H^N)}} \\
 &= \sqrt{2(H^N)_{11}^{-1}}
 \end{aligned} \tag{B.43}$$

Par définition d'une matrice inverse.

B.6 Généralisation aux autres paramètres

La démonstration que nous avons faite n'est valable que pour le paramètre p_1 à partir de l'équation (B.29). Pour les autres paramètres on va toujours se ramener à ce cas de figure par permutations des lignes et colonnes de la matrice Hessienne. Nous prenons le cas particulier de la dimension 3 pour nous en convaincre. On définit :

$$H^3 = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{bmatrix} \tag{B.44}$$

En deux opérations (permutation des colonnes 1 et 2 puis des lignes 1 et 2) on se ramène à :

$$H^3 = \begin{bmatrix} H_{22} & H_{21} & H_{23} \\ H_{12} & H_{11} & H_{13} \\ H_{32} & H_{31} & H_{33} \end{bmatrix} \tag{B.45}$$

On a bien tous les coefficients relatifs au deuxième paramètre sur la première ligne et la première colonne. Comme on a fait un nombre pair de permutations le déterminant global ne change pas. Et en reprenant la formule obtenue en (B.43) on a :

$$\begin{aligned}
 \sigma_2 &= \left[2 \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{13} \\ H_{31} & H_{33} \end{vmatrix}}{\det(H^3)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left[2(H^3)_{22}^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{B.46}$$

Avec la définition $H^{-1} = (\operatorname{com}(H))^T$ où $\operatorname{com}(H)$ désigne la comatrice.

B.7 Changement des paramètres

Supposons qu'on veuille changer le jeu de paramètres pour passer de $\{p_j\}$ à $\{t_j\}$. On définit alors chaque $p_i = f(t_1, \dots, t_N)$ et $\Delta p_i = \sum_{j=1}^N J_{ij} \Delta t_j$ avec $J_{ij} = \partial f_i / \partial t_j$ les coefficients de la matrice jacobienne de la fonction f . On repart de l'équation (B.27) à laquelle on applique le changement de variables pour passer à la base des $\{\Delta t_j\}$:

$$\begin{aligned}
 I &= \int_V \left(\prod_{k=1}^N d\Delta p_k \right) \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} H_{ij}^N \Delta p_i \Delta p_j \right) \\
 &= \int_V \left(\prod_{k=1}^N d\Delta t_k \right) \det(J) \frac{\sqrt{\det(H^N)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} (J^T H^N J)_{ij} \Delta t_i \Delta t_j \right)
 \end{aligned} \tag{B.47}$$

Or $\det(J^T H^N J) = \det(J^T) \det(H^N) \det(J) = \det(J)^2 \det(H^N)$ donc :

$$I = \int_V \left(\prod_{k=1}^N d\Delta t_k \right) \frac{\sqrt{\det(J^T H^N J)}}{2^N \pi^{\frac{N}{2}}} \exp \left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} (J^T H^N J)_{ij} \Delta t_i \Delta t_j \right) \tag{B.48}$$

On se retrouve avec la même formule sauf que la matrice H^N a été remplacée par la matrice $J^T H^N J$. On peut donc appliquer exactement la même méthode et on trouve la nouvelle incertitude sur le k -ième paramètre :

$$\sigma_k = \sqrt{2(J^T H^N J)_{kk}^{-1}} \tag{B.49}$$

Annexe C

La physique du bruit

C.1 Les phénomènes aléatoires

La physique du bruit est un pan de la physique qui étudie les phénomènes aléatoires, erratiques... c'est à dire tout ce qui n'est pas déterministe, dont la valeur ne peut être prévue en avance. De nombreux phénomènes physiques n'ont pas de description temporelle explicite, c'est à dire que le système n'admet pas de fonction analytique $f(t)$ qui permette de connaître sa réponse à chaque instant t . Parmi de tels phénomènes on pourrait citer la hauteur des vagues, le bruit d'un moteur d'avion, l'intensité d'un tremblement de terre, l'impact des gouttes de pluie sur un parapluie... Si l'on prend l'exemple du tremblement de terre et que l'on regarde l'intensité des tremblements en fonction du temps alors d'un tremblement à l'autre on aura un résultat très différent. Il existe une myriade de causes à ces variations, qui ne sont pas toutes liées à l'instrument de mesure, et en général une bonne raison est que le résultat dépend d'un vaste nombre de paramètres. On peut voir un exemple de mesures de bruit en figure C.1 (cette figure est reprise de l'ouvrage [6] dont une partie des explications de cette annexe s'inspire).

Si un système est excité par un processus aléatoire alors sa réponse sera également aléatoire. A cause de leur complexité, étudier et représenter des phénomènes aléatoires par des fonctions temporelles semble peu utile. Il nous faut alors d'autres outils. En général les phénomènes aléatoires possèdent des motifs et peuvent être décrits par certaines moyennes, on parle alors de régularité statistique. Toujours dans le cas de la réponse d'un système à une excitation aléatoire, si cette dernière présente une régularité statistique alors la réponse en possédera une également. Il est plus aisé de décrire le bruit à l'aide des outils statistiques que de chercher une représentation déterministe. Dans la suite nous allons donc nous intéresser à l'étude statistique de systèmes physiques, ce que l'on appelle la physique stochastique.

C.2 Ergodicité

Pour la suite nous prenons un exemple de système assez générique, par exemple le mouvement d'une feuille d'arbre agitée par le vent. Si l'on mesure son déplacement X en fonction du temps une première fois on obtient ce que l'on appelle un échantillon $X_1(t)$. Si l'on recommence la mesure on obtient un second échantillon $X_2(t)$ différent du premier car nous étudions un phénomène aléatoire. Il n'existe pas de raison particulière pour que le système se comporte deux fois de façon identique. On pourrait recommencer la mesure un grand nombre de fois et n'obtenir aucune information particulière de l'observation des

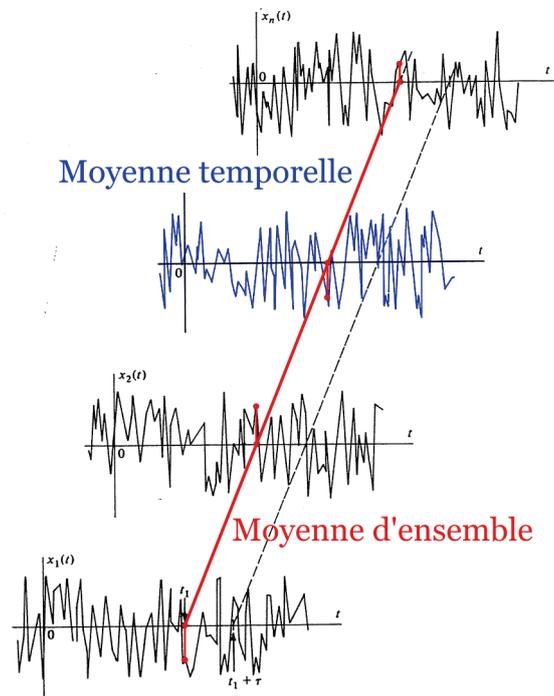


Figure C.1 – Différents échantillonnages de bruit [6]. Pour calculer la moyenne d'ensemble on prend les valeurs de tous les échantillonnages au même instant t_1 (ligne rouge). Pour calculer l'auto-corrélation on choisit un deuxième instant $t_1 + \tau$ (ligne pointillée noire). Pour calculer la moyenne temporelle on utilise toutes la valeurs d'un même échantillon (en bleu).

échantillons. L'ensemble des échantillons possibles $\{X_k(t)\}$ est ce que l'on appelle un processus stochastique.

Pour tirer des informations de ces échantillons il nous faut utiliser des outils statistiques. Le premier que l'on peut citer est la moyenne. On commence par définir la moyenne d'ensemble μ de X à un instant t_1 , pour cela on utilise la valeur de X à l'instant t_1 sur les N échantillons de l'ensemble (voir figure C.1).

$$\mu_X(t_1) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k(t_1) \quad (\text{C.1})$$

Une autre grandeur intéressante est l'auto-corrélation. Elle permet en quelque sorte de quantifier la mémoire du système, *i.e.* à quel point ce qui se passe à un instant t impacte ce qui se passe à un instant ultérieur $t + \tau$? Plus un processus est aléatoire et plus l'auto-corrélation est faible et restreinte dans le temps. On la définit comme suit pour un ensemble :

$$R_X(t_1, t_1 + \tau) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k(t_1) X_k(t_1 + \tau) \quad (\text{C.2})$$

Comme précédemment on utilise les valeurs des X_k de plusieurs échantillons aux mêmes instants t_1 et $t_1 + \tau$, ce que l'on appelle des moyennes d'ensemble. On peut également définir des moyennes temporelles, c'est à dire que l'on utilise toutes les valeurs d'un seul échantillon. On a alors pour la moyenne et l'auto-corrélation :

$$\begin{aligned} \mu_X(k) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} X_k(t) dt \\ R_X(k, \tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} X_k(t) X_k(t + \tau) dt \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Remarque : Pour avoir une statistique correcte il est toujours nécessaire d'avoir suffisamment d'échantillons pour les moyennes d'ensemble ou une mesure suffisamment longue pour les moyennes temporelles.

Les processus stochastiques peuvent présenter des caractéristiques intéressantes que l'on retrouve la plupart du temps. Premièrement si la moyenne d'ensemble ne dépend pas du temps t_1 auquel on la mesure alors le processus est dit stationnaire. Dans ce cas l'auto-corrélation ne dépend pas non plus de t_1 , seulement de τ . Deuxièmement, si la moyenne temporelle ne dépend pas de l'échantillon sur lequel on la mesure et que le processus est stationnaire alors on peut le qualifier d'ergodique. Ce type de processus est extrêmement important car il possède la particularité suivante : les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles sont les mêmes. On peut alors simplement accéder à la statistique du processus stochastique avec un seul échantillonnage. L'hypothèse d'ergodicité est quasi automatique en physique stochastique.

En statistique nous nous limitons rarement à la valeur moyenne seule. Une autre grandeur utile est la valeur carrée moyenne (mean square value en anglais) qui décrit l'énergie associée au mouvement :

$$\langle X^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} X^2(t) dt \quad (\text{C.4})$$

Nous ne distinguons plus un échantillon particulier car nous ne considérons plus que des processus ergodiques à partir de ce point. Dans ce cas la valeur moyenne μ_X est constante et peut donc être vue comme une composante statique. Pour obtenir la composante dynamique de $X(t)$ on calcule donc $X(t) - \mu_X$ et la valeur moyenne carrée de cette nouvelle grandeur, qui représente le mouvement autour de la moyenne, est appelée variance :

$$\sigma_X^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} (X(t) - \mu_X)^2 dt \quad (\text{C.5})$$

Certains processus ont une moyenne nulle, comme par exemple le mouvement Brownien que nous étudions dans le chapitre 3, la variance est alors la grandeur pertinente et elle caractérise l'écart à la moyenne. Pour la suite nous noterons les moyennes avec le symbole $\langle \rangle$, que ce soit pour une moyenne d'ensemble ou pour une moyenne temporelle.

C.3 Distribution statistique

Nous avons vu précédemment qu'il est plus commode de travailler avec des outils statistiques comme la valeur moyenne et la variance quand on traite de processus stochastiques. Pour bien comprendre un processus aléatoire et le décrire le plus complètement possible il est intéressant de connaître sa densité de probabilité. Supposons une mesure d'un échantillon de la variable aléatoire X de durée T . Nous voulons connaître la probabilité que X soit inférieure à une valeur quelconque x : $Prob[X(t) < x]$. Si l'on note $\Delta t_1, \Delta t_2 \dots$ tous les intervalles de temps sur lesquels $X(t) < x$. La probabilité $Prob[X(t) < x]$ se réduit alors à la probabilité que t appartienne à l'un de ces intervalles. On a alors :

$$Prob[X(t) < x] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i \Delta t_i \quad (\text{C.6})$$

Si maintenant on laisse x varier on obtient la fonction :

$$P(x) = Prob[X(t) < x] \quad (\text{C.7})$$

qui est nommée fonction de distribution de probabilité. Maintenant considérons $P(x)$ la probabilité que X soit inférieure à x et $P(x + \Delta x)$ la probabilité que X soit inférieure à $x + \Delta x$, la probabilité que X soit entre x et $x + \Delta x$ est tout simplement $P(x + \Delta x) - P(x)$. On peut alors introduire la densité de probabilité :

$$\begin{aligned} p(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x + \Delta x) - P(x)}{\Delta x} \\ &= \frac{dP}{dx} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

On peut se servir de cette densité de probabilité pour connaître la probabilité que notre variable se trouve dans un intervalle donné :

$$Prob[x_1 < X(t) < x_2] = \int_{x_1}^{x_2} p(\xi) d\xi \quad (\text{C.9})$$

Une distribution a un intérêt tout particulier que nous allons expliciter dans la suite. Il s'agit de la distribution normale décrite par :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (\text{C.10})$$

Expérimentalement on peut remonter à la distribution en traçant un histogramme de l'échantillon. Cette fonction permet également de remonter aux moyennes qui nous intéressent :

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \int xp(x)dx \\ \sigma_X^2 &= \int (x - \mu_X)^2 p(x)dx \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Un autre façon d'aborder une variable aléatoire est donc de connaître l'ensemble de ses valeurs possibles, appelé espace des états (sur lequel porte l'intégration dans l'équation (C.11)) et sa densité de probabilité sur cet espace. La connaissance de ces grandeurs nous donne une description très complète du phénomène.

C.4 Théorème central limite

Le théorème central limite est un théorème absolument fondamental de la physique statistique. Supposons une variable aléatoire Y résultant de la somme de N variables aléatoires indépendantes¹ : $Y = (X_1 + \dots + X_N)/\sqrt{N}$. On suppose dans un premier temps que ces variables suivent toutes une loi gaussienne de variance σ^2 et de moyenne nulle². La loi normale est en fait un cas particulier de la loi gaussienne lorsque la moyenne est nulle et la variance unitaire. L'expression d'une densité de probabilité gaussienne est la suivante :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{C.12})$$

La variable Y est également une variable aléatoire de moyenne nulle et de variance $\langle Y^2 \rangle = 1/N \sum_{i=1}^N \langle X_i^2 \rangle = \sigma^2$. Elle possède donc les mêmes propriétés statistiques que ses composantes, la loi gaussienne est dite stable par rapport à l'addition. Maintenant considérons le cas où les X_i variables ne suivent pas une loi gaussienne mais une loi quelconque de moyenne nulle et de variance σ^2 finie. On suppose de plus ici que tous les X_i ont une distribution identique. Le théorème central limite stipule que dans la limite $N \rightarrow \infty$ la densité de probabilité de Y est alors une loi gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 .

Pour démontrer cela nous introduisons la fonction génératrice d'une densité de probabilité comme étant :

$$G_X(k) = \langle \exp(ikX) \rangle = \int e^{ikX} p(x) dx \quad (\text{C.13})$$

Qui n'est autre que la transformée de Fourier³ de la densité de probabilité. Cette fonction G est également nommée fonction génératrice des moments car via le développement en série de Taylor de la fonction exponentielle on montre que :

1. C'est à dire que le résultat d'une réalisation d'une des variables X_i n'est pas conditionné par celui des autres

2. On peut ensuite facilement généraliser au cas où la moyenne n'est pas nulle

3. Avec une définition de la transformée de Fourier un peu différente de celle que nous avons utilisée jusqu'ici.

$$G_X(k) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \mu_m \quad (\text{C.14})$$

Avec $\mu_m = \int x^m p(x) dx$ la moyenne d'ordre m . Dans notre cas on peut alors développer, en notant que $\mu_0 = \int p(x) dx = 1$ (c'est à dire que la probabilité que la valeur que prene X soit dans l'espace des états est de 1) :

$$\begin{aligned} G_X(k) &= 1 + \langle X \rangle - \frac{k^2}{2} \langle X^2 \rangle \\ &= 1 - \frac{k^2}{2} \sigma^2 \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Comme les variables X_i sont indépendantes alors $p(x_1, \dots, x_N) = p(x_1) \dots p(x_N)$. Dans ce cas :

$$\begin{aligned} G_{X_1, \dots, X_N}(k_1, \dots, k_N) &= \int \exp(i[k_1 x_1 + \dots + k_N x_N]) p(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \int \exp(ik_1 x_1) p(x_1) dx_1 \dots \int \exp(ik_N x_N) p(x_N) dx_N \\ &= G_{X_1}(k_1) \dots G_{X_N}(k_N) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

On montre alors que :

$$G_Y(k) = \left[G_X \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \right]^N \quad (\text{C.17})$$

En passant au logarithme et en développant en puissances de k/\sqrt{N} (avec N grand) on a, en utilisant l'équation (C.15) :

$$\begin{aligned} \log(G_Y(k)) &= N \log \left(G_X \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \right) \\ \log \left(G_X \left(\frac{k}{\sqrt{N}} \right) \right) &= -\frac{1}{2} \sigma^2 \frac{k^2}{N} + O \left(\frac{k^3}{N^{3/2}} \right) \\ \log(G_Y(k)) &= -\frac{1}{2} \sigma^2 k^2 + O \left(\frac{k^3}{N^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Quand $N \rightarrow \infty$, le dernier terme tend vers 0 à cause de $1/\sqrt{N}$. Il s'ensuit que $G_Y(k) = \exp(-\frac{1}{2} \sigma^2 k^2)$, ce qui n'est autre que la fonction génératrice de la distribution gaussienne⁴.

Nous nous sommes limités au cas où les variables ont une distribution identique mais le théorème se généralise également au cas où les distributions sont différentes. Dans ses formes plus générales, les variables ne sont pas nécessairement indépendantes mais ne présentent pas de corrélations à longue portée et la variance n'est pas nécessairement finie mais ne doit pas être "trop large". Ce "trop large" peut être clarifié en définissant le bassin d'attraction de la loi gaussienne auquel les fonctions $p(x)$ appartiennent si elles respectent le critère suivant :

4. Pour s'en persuader on calcule $G(k)$ par la transformée de Fourier en prenant $p(x)$ gaussienne dans l'équation (C.13).

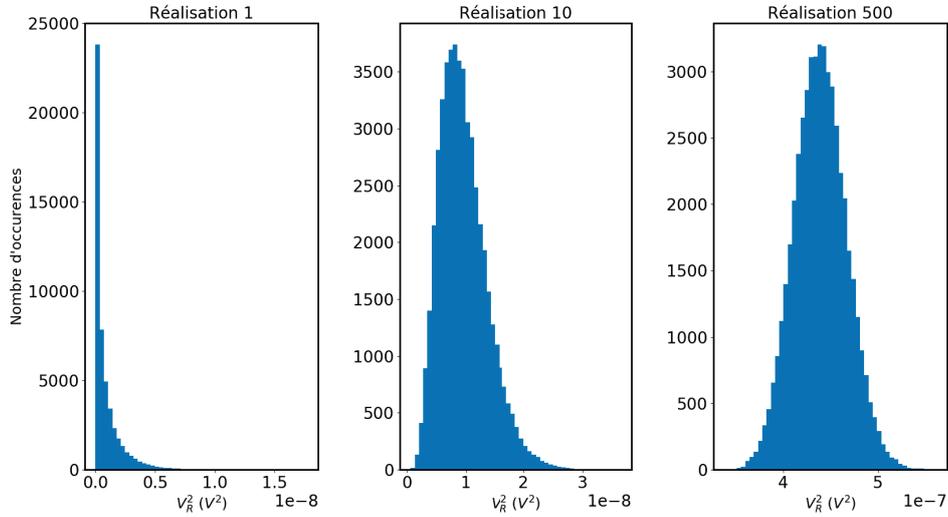


Figure C.2 – On génère un vecteur de 50000 points dont chaque point est tiré de la distribution donnée par l'équation (C.20) qui se comporte globalement comme une distribution χ^2 . On génère ainsi N vecteurs tirés de la même distribution et on les somme. On trace l'histogramme du nouveau vecteur ainsi obtenu. Plus N est grand plus la distribution du vecteur tend vers une gaussienne en vertu du théorème central limite. En effet chaque point de ce vecteur est une somme de variables aléatoires indépendantes issues de la distribution de (C.20) qui appartient au bassin d'attraction de la loi gaussienne.

$$\lim_{X \rightarrow \infty} X^2 \frac{\int_{|x| > X} p(x) dx}{\int_{|x| > X} x^2 p(x) dx} = 0 \quad (\text{C.19})$$

Ainsi une distribution qui décroît en $1/x^3$ pour x grand appartient à ce bassin, bien que sa variance soit infinie. Toutes les distributions décroissant plus vite que $1/x^3$ appartiennent également au bassin de la loi gaussienne, qui est en réalité extrêmement vaste. Les lois $p(x)$ qui tombent dans le bassin d'attraction d'autres distributions sont comparativement rares et dites anormales. Ainsi, tout événement aléatoire résultant de la somme de nombreuses perturbations aléatoires est (dans la grande majorité des cas) descriptible par une loi gaussienne. Le mouvement Brownien en est un exemple. Cela explique pourquoi on parle souvent de bruit gaussien.

Nous illustrons rapidement la convergence vers une loi gaussienne dans la figure C.2. Nous reprenons les simulations du chapitre 3 dans la partie 3.9. Nous y avons vu que sur un palier (mesure d'une tension fluctuante sans changer de paramètre dans le système) la distribution des tensions V_R^2 suivait une loi du type :

$$V_R^2 = \sigma^2 \chi^2 + 2\mu V_X - \mu^2 \quad (\text{C.20})$$

Avec χ^2 une distribution chi carrée et V_X suivant une loi normale de moyenne μ et de variance σ^2 . Nous reprenons cette formule avec les valeurs que nous avons utilisé pour les simulations, à savoir $\mu = 4,95 \cdot 10^{-9} V$ et $\sigma = 2,96 \cdot 10^{-5} V$. Nous obtenons alors la

distribution présentée sur l'histogramme à l'extrême gauche de la figure C.2, représentant la distribution des V_R^2 pour un vecteur comportant 50000 points tirés de cette distribution, où l'on retrouve bien la forme d'une distribution en chi carré. Ensuite nous générons N autres vecteurs de la même façon et nous sommons les résultats ainsi obtenus. Nous obtenons un vecteur final où chacun des i -ème point parmi les 50000 est la somme des i -ème points de tous les N vecteurs générés. Chaque point de mesure est donc une somme de variables aléatoires indépendantes tirées d'une distribution qui se comporte comme un loi en chi carré qui appartient au bassin d'attraction de la loi gaussienne. Si le nombre N de vecteurs sommés est suffisamment grand, d'après le théorème central limite chaque point du palier est tiré d'une distribution gaussienne de valeur moyenne μ et de variance σ^2 . Pour suivre l'évolution de la distribution on trace l'histogramme du vecteur final après N générations. On peut voir sur la figure C.2 que pour $N = 10$ vecteurs générés la distribution est modifiée mais encore asymétrique. Pour $N = 500$ on a déjà une gaussienne.

C.5 Bruit Blanc

C.5.1 Généralités

Un autre caractéristique courante des bruits est d'être blanc. Ce type de bruit est le plus aléatoire possible : son auto-corrélation est nulle quel que soit τ différent de 0 (l'auto-corrélation a été introduite dans les équations (C.2) et (C.3)). Un processus stochastique f est qualifié de bruit blanc si :

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= 0 \\ \langle f^2 \rangle &= \sigma^2 \\ R_f(\tau) &= \langle f(t)f(t+\tau) \rangle = 0, \tau > 0 \end{aligned} \tag{C.21}$$

De façon plus générale on tend plus à noter :

$$R_f(\tau) = \langle f(t)f(t+\tau) \rangle = C\delta(\tau) \tag{C.22}$$

Où C est une constante que l'on obtient via le théorème de fluctuation dissipation (nous y reviendrons) et δ est la distribution de Dirac. Introduisons maintenant une nouvelle grandeur qui cette fois n'appartient plus au domaine temporel mais au domaine spectral. Nous l'obtenons donc par transformée de Fourier. On définit ici $F\{f\}$ la transformée de Fourier et on rappelle la convention choisie :

$$\begin{aligned} F\{f\}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \\ f(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F\{f\}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \end{aligned} \tag{C.23}$$

Cette nouvelle grandeur est la densité spectrale de puissance qui est la transformée de Fourier de l'auto-corrélation :

$$S_f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_f(\tau)e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{C.24}$$

Cette relation est donnée par le théorème de Wiener-Khintchine. En particulier dans le cas du bruit blanc avec l'équation (C.22) injectée dans l'équation précédente on trouve

$S_f(\omega) = C$. La densité spectrale de puissance est donc constante dans le cas d'un bruit blanc. Explicitons un peu ce qu'est la densité spectrale de puissance (PSD, issu de Power Spectral Density en anglais). Premièrement, c'est une grandeur mesurable. Si f est un processus stochastique sa transformée de Fourier n'existe pas car il n'est pas de module intégrable. En revanche la transformée de Fourier de l'auto-corrélation, elle, existe.

Pour ce qui concerne l'aspect énergétique nous rappelons l'égalité de Parseval-Plancherel qui nous donne :

$$\begin{aligned} f_{RMS}^2 = \langle f^2 \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} f^2(t) dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_f(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (C.25)$$

RMS signifie Root Mean Square. On voit donc qu'en intégrant la densité spectrale de puissance on obtient la valeur RMS de la grandeur concernée, qui en général est liée à une énergie. Si $f = x$ est un déplacement alors $E = k \langle x^2 \rangle / 2$ est l'énergie potentielle, si $f = v$ est une vitesse alors $E = m \langle v^2 \rangle / 2$ est l'énergie cinétique, si $f = V$ est une tension alors $E = \langle V^2 \rangle t / R$ est l'énergie électrique. $S_f(\omega)$ nous donne donc l'information de la puissance contenue dans chaque fréquence de notre signal. Pour un bruit blanc, chaque fréquence porte la même puissance. L'unité de S_f est U^2/Hz ou U est l'unité de la grandeur mesurée : mètres pour un déplacement x , Volt pour une tension V ... Cette unité rappelle qu'une mesure se fait sur une certaine bande passante BW qui dépend : du temps de mesure T (plus on mesure longtemps plus on a accès à de basses fréquences) et du système de détection (pour avoir accès aux très hautes fréquences il faut un système de détection très rapide). Une mesure ne sonde donc qu'une partie du spectre et le signal obtenu dépend de la BW . Pour un bruit blanc f de densité spectrale de puissance constante S_f on a $f_{RMS}^2 = S_f \times BW$. Plus la bande passante est grande plus on récupère de bruit.

C.5.2 Exemples de bruits blanc gaussiens

Nous explicitons désormais quelques exemples de bruits blancs gaussiens.

C.5.2.1 Le bruit Johnson

Il s'agit d'un exemple célèbre. Il s'agit du bruit de tension V aux bornes d'une résistance généré par les fluctuations thermiques des porteurs de charge. On a dans ce cas :

$$S_V = 2k_B T R \quad (C.26)$$

Avec T la température et R la résistance.

C.5.2.2 Le mouvement brownien

Un autre exemple célèbre s'il en est. Il s'agit du mouvement erratique d'une particule dite brownienne plongée dans un bain de particules. L'agitation thermique des particules du bain entraîne des chocs avec la particule brownienne qui font bouger cette dernière. Les chocs désordonnés venant de toutes les directions, la marche est aléatoire et de moyenne nulle. La densité spectrale de puissance de la force f_T servant à modéliser ce phénomène est :

$$S_{f_T} = 2k_B T m \Gamma \quad (\text{C.27})$$

Avec m la masse de la particule brownienne et Γ le coefficient de dissipation visqueux dans l'équation de Langevin associée à ce système.

C.5.2.3 Le bruit de grenaille

Ce bruit est également connu sous le nom de shot noise en anglais. Il vient de la nature discrète des porteurs de charge qui génère du bruit dans un courant *DC*. Il peut aussi intervenir lors du comptage de photons. La densité spectrale pour un flot d'électrons est :

$$S = 2e|I| \quad (\text{C.28})$$

Avec e la charge élémentaire de l'électron et $|I|$ le courant moyen.

C.6 Le théorème de fluctuation dissipation

Les formules données précédemment sont des exemples du théorème de fluctuation dissipation. Pour illustrer le principe de ce théorème, prenons l'exemple du mouvement Brownien décrit par l'équation de Langevin :

$$m\ddot{x} + m\Gamma\dot{x} + kx = f_T \quad (\text{C.29})$$

Avec x le déplacement, m la masse, Γ le coefficient de la force dissipative proportionnelle à la vitesse, $k = m\omega_0^2$ la raideur, ω_0 la pulsation de résonance, et f_T la force qui modélise l'interaction de la particule brownienne avec le bain thermique. Cette force possède les propriétés d'un bruit blanc gaussien (voir (C.21)).

Le terme dissipatif dans cette équation est $m\Gamma\dot{x}$. La particule brownienne dissipe de l'énergie à cause de son interaction avec les autres particules du bain thermique (les interactions étant des chocs). D'un autre côté, la force thermique aléatoire est le moteur du mouvement de la particule brownienne. Cette dernière bouge autour d'une position moyenne grâce aux chocs avec les autres particules. L'existence d'un terme dissipatif dans l'équation requiert la présence de la force fluctuante pour maintenir le mouvement de la particule brownienne et empêcher sa température de devenir inférieure à celle de son environnement. Nous avons donc deux phénomènes, une dissipation d'énergie et une excitation aléatoire induisant des fluctuations de position, dont l'origine est la même : l'interaction avec le bain thermique. Il doit donc exister un lien entre les deux : c'est l'idée du théorème de fluctuation dissipation.

Voyons comment y remonter dans le cas que nous avons introduit. On commence par effectuer la transformée de Fourier de l'équation (C.29) :

$$F\{x\} = F\{f_T\}\chi(\omega) \quad (\text{C.30})$$

Avec $\chi(\omega) = [m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)]^{-1}$ la fonction de réponse du système. Soit maintenant une fonction h réelle. Nous avons pour la transformée de Fourier de h :

$$\begin{aligned}
 F\{h\}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{-i\omega t} dt \\
 F\{h\}^*(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{+i\omega t} dt
 \end{aligned} \tag{C.31}$$

Nous avons déjà vu que la densité spectrale de h se définit comme la transformée de Fourier de l'auto-corrélation de h .

$$\begin{aligned}
 S_h(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} R_h(\tau)e^{-i\omega\tau} d\tau \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} dt h(t+\tau)h(t)e^{-i\omega\tau} \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} h(t+\tau)e^{-i\omega(t+\tau)} d\tau \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} h(t')e^{-i\omega t'} dt' \\
 &= F\{h\}^*(\omega)F\{h\}(\omega) \\
 &= |F\{h\}(\omega)|^2
 \end{aligned} \tag{C.32}$$

Pour obtenir la seconde équation nous avons remplacé l'auto-corrélation par son expression et nous avons plus tard effectué le changement de variable $t' = t + \tau$. Nous arrivons à une définition équivalente de la densité spectrale de puissance qui est le module carré de la transformée de Fourier. En passant au module dans l'équation (C.30) nous avons donc :

$$S_x = S_{f_T} |\chi(\omega)|^2 \tag{C.33}$$

Cette équation contient les informations sur la dissipation via la fonction de réponse. Pour introduire l'information sur les fluctuations à l'équilibre nous allons utiliser l'équipartition de l'énergie et l'égalité de Parseval-Plancherel.

$$\begin{aligned}
 k \langle x^2 \rangle &= k_B T \\
 \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_x(\omega) d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{f_T}(\omega) |\chi(\omega)|^2 d\omega
 \end{aligned} \tag{C.34}$$

Or f_T possède les caractéristiques d'un bruit blanc donc sa densité spectrale de puissance est constante. Et on peut montrer en calculant l'intégrale⁵ que :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\chi(\omega)|^2 d\omega = \frac{1}{2m\Gamma\omega_0^2} \tag{C.35}$$

5. Le calcul n'est pas détaillé, mais pour le réaliser il faut considérer que la fonction $\chi(\omega)$ n'est pas négligeable aux alentours de deux points seulement : $\omega \sim \omega_0$ et $\omega \sim -\omega_0$ c'est à dire aux résonances. On a alors $\omega_0^2 - \omega^2 = (\omega + \omega_0)(\omega_0 - \omega) \sim 2\omega_0(\omega_0 - \omega)$ sur $[0; +\infty]$ et de même $2\omega_0(\omega_0 - \omega)$ sur $[-\infty; 0]$. On a ensuite deux intégrales dont on peut trouver la solution analytique.

Avec les équations (C.34) et (C.35) on retrouve :

$$S_{f_T} = 2k_B T m \Gamma \quad (\text{C.36})$$

Il s'agit d'un cas particulier du théorème de fluctuation dissipation. De façon plus générale on peut écrire pour une observable x :

$$S_x(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \Im(\chi^{-1}(\omega)) \quad (\text{C.37})$$

Avec $\chi^{-1}(\omega)$ la susceptibilité du système à une excitation extérieure. Dans le cas précédent on a $\Im(\chi^{-1}(\omega)) = \Im(m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)) = m\Gamma\omega$. Cette forme met bien en avant les deux mécanismes : la partie imaginaire de la fonction de réponse ou susceptibilité du système est responsable de la dissipation et la densité spectrale de puissance est liée à l'intensité des fluctuations.

C.7 Le calcul stochastique

Pour clore cette présentation de la physique du bruit, nous nous intéressons au calcul stochastique. Supposons que nous voulions calculer une grandeur liée à une variable fluctuante, comme par exemple la chaleur échangée entre une particule brownienne et le bain thermique sur une trajectoire comme dans le chapitre 3. Nous avons vu que cette chaleur se présente sous la forme d'une intégrale :

$$Q = \frac{1}{2} \int kd(x^2) \quad (\text{C.38})$$

Nous avons affaire ici à une forme différentielle de la trajectoire (au carré) associée à un mouvement Brownien. La force f_T qui modélise les interactions entre la particule et le bain thermique et est le moteur de ce mouvement est un objet mathématique complexe dont les propriétés se répercutent sur le mouvement Brownien. Cette intégrale est à traiter avec prudence. Le cadre mathématique dans lequel se déroule ces calculs est le calcul stochastique. Il s'agit d'un vaste sujet à lui seul et nous ne l'aborderons pas ici (plus d'informations sont disponibles ici [7, 8]).

Nous souhaitons simplement démontrer l'intérêt d'utiliser le calcul stochastique pour calculer des intégrales dans le cas du mouvement Brownien. En effet habituellement nous utilisons l'intégrale de Riemann. Soit une fonction $y(x) = x$ que nous voulons intégrer sur un intervalle $[0, X]$. Alors l'intégrale $I = \int_X x dx$ se définit comme :

$$I = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^{(N-1)} x_j \left(\frac{i+1}{N} - \frac{i}{N} \right) X \quad (\text{C.39})$$

C'est à dire que l'on découpe l'intervalle $[0, X]$ en N sous intervalles. On calcule ensuite l'aire sous la courbe en l'approximant par l'aire d'un rectangle dont la largeur est la taille de l'intervalle et la longueur est x_j appartenant à cet intervalle $[\frac{i}{N}X, \frac{i+1}{N}X]$. Le choix de $x(t)$ importe peu et si on prend suffisamment d'intervalles on retrouve la bonne aire sous la courbe.

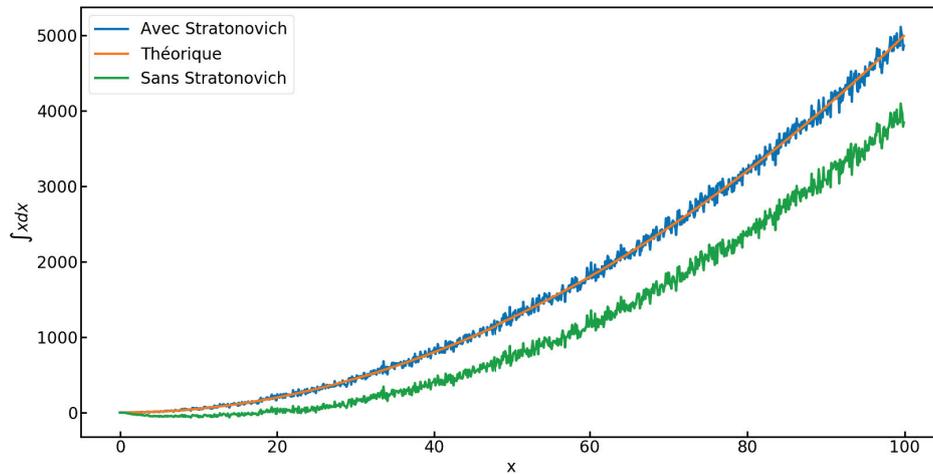


Figure C.3 – Illustration de l’importance d’utiliser les règles du calcul stochastique (ici Stratonovich) lors de la manipulation de signaux bruités. L’intégrale d’un signal bruité avec la méthode de Riemann ne donne pas le résultat escompté ici.

Si maintenant nous remplaçons x par un processus stochastique alors on peut montrer que le résultat dépend du point x_j choisit. Cependant en prenant la bonne convention on peut conserver les règles du calcul différentiel et obtenir les résultats attendus. La convention que nous avons choisi est celle de Stratonovich qui stipule que sur un sous intervalle $\left[\frac{i}{N}X, \frac{i+1}{N}X\right]$:

$$x \circ dx = \frac{1}{2} \left(x_{\frac{i}{N}X} + x_{\frac{i+1}{N}X} \right) \left[\frac{i+1}{N}X - \frac{i}{N}X \right] \quad (\text{C.40})$$

Ce qui revient à utiliser des trapèzes à la place de rectangles pour évaluer l’aire du sous intervalle. Nous allons à présent comparer des évaluations numérique de cette intégrale. Nous prenons un vecteur x variant de 0 à 100 avec 1000 points équidistants. Nous calculons dans un premier temps $\int x dx$ en prenant un nombre de points croissants dans l’intervalle (l’intégrale va donc de 0 à $n/1000 * x_{max}$ avec $n \in [0, 1000]$ et $x_{max} = 100$). Cela nous donne la courbe en orange sur la figure C.3, pour laquelle nous avons utilisé Riemann en prenant pour hauteur le premier point de l’intervalle. Ensuite nous ajoutons à x un bruit suivant une loi normale de moyenne nulle et de variance unitaire pour obtenir un signal bruité x_b . De la même façon nous calculons $\int x_b dx_b$ avec un nombre croissant de points suivant la règle de Riemann avec le même choix de point que précédemment (courbe verte) puis en appliquant Stratonovich (courbe bleue). Nous voyons que l’utilisation de Stratonovich nous permet de suivre le résultat attendu théoriquement malgré le bruit alors que l’intégrale de Riemann (au sens large) ne marche pas dans ce cas.

Références

- [1] Isaac TODHUNTER. *A treatise on the integral calculus and its applications*. 1862, p. 246.

- [2] E.L. MURPHY et R.H. Good JR. "Thermionic emission, field emission, and the transition region". Dans : *Physical review* 102 (1956), p. 1464.
- [3] A. MODINOS. *Secondary electron emission spectroscopy*. Springer, 1984.
- [4] S.G. CHRISTOV. "General theory of electron emission from metals". Dans : *physica status solidi (b)* 17 (1966), p. 11-26.
- [5] W.H. PRESS et al. *Numerical recipes 3rd edition : The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [6] L. MEIROVITCH. *Fundamentals of vibrations*. Waveland Press, 2010.
- [7] K. SEKIMOTO. *Stochastic energetics*. T. 799. Springer, 2010.
- [8] C.W. GARDINER. *Handbook of stochastic methods*. T. 3. springer Berlin, 1985.