



**HAL**  
open science

## Transport des phonons à l'échelle du nanomètre

Jean-Savin Heron

► **To cite this version:**

Jean-Savin Heron. Transport des phonons à l'échelle du nanomètre. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00461703

**HAL Id: tel-00461703**

**<https://theses.hal.science/tel-00461703>**

Submitted on 5 Mar 2010

**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 JOSEPH FOURIER GRENOBLE I

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université Joseph Fourier**

Spécialité : **Physique**

préparée au laboratoire **Institut Néel**

dans le cadre de l'École Doctorale **de Physique de Grenoble**

présentée et soutenue publiquement

par

**Jean-Savin Heron**

le 5 octobre 2009

Titre:

**Transport des phonons à l'échelle du nanomètre**

Directeur de thèse: **Olivier Bourgeois**

## Jury

M. Bernard Perrin ,  
M. Sebastian Volz,  
M. Hervé Courtois,  
M. Lionel Aigouy,  
M. Natalio Mingo,  
M. Olivier Bourgeois,



# Remerciements

Certains se plaignent de leur conditions de vie et de la difficulté de faire une thèse, ce ne sera pas mon cas. J'ai vraiment passé trois années exceptionnelles au sein de l'Institut Néel, à faire une activité passionnante entouré de gens adorables.

Merci d'abord à Olivier Bourgeois de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son équipe, et d'avoir fait son maximum pour que cette thèse soit enrichissante : conférences, enseignement, formations... je ne pouvais difficilement pas envisager de meilleures conditions de travail.

Merci évidemment à Franck Hekking et à André Sulpice, pour m'avoir donné cette chance de pouvoir travailler trois ans.

L'Institut Néel a cet énorme avantage d'abriter en son sein une multitude de gens compétents dans les différents domaines nécessaires au travail scientifique.

Ainsi je remercie l'ensemble de l'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes, ainsi que l'ensemble du pôle Capteur Jean-Luc Garden, Emmanuel André et Pierre Lashkar entre autres, qui m'ont formé à différents appareils et que j'ai sans cesse dérangé.

Merci à la communauté du GDR des phonons de m'avoir consacré pas mal de temps, et merci aux différents chercheurs qui m'ont aidé à avancer dans mes recherches : Sebastian Volz, Natalio Mingo et Eddy Collin principalement.

Merci au pôle de nanofabrication de la salle blanche Nanofab, qui ont eu le droit à mes questions quasi quotidiennes : Thierry Fournier, Thierry Crozes, Bruno Fernandez et Christophe Lemonias, toujours sympas et prêts à m'aider.

Merci également à Pierre Brosse-Marron, le Mac Giver du labo, à Christophe Guttin, qui a débusqué les sources de bruit terroristes qui se cachaient dans ma salle de manip, à toute l'équipe du pôle de Cryogénie et au Liquéfacteur, qui en plus de m'approvisionner en hélium, m'ont expliqué comment toujours servir l'apéro frais.

Merci aussi à Christine Martinelli et Patricia Poirier, les secrétaires du département, sans qui les formalités administratives eurent été un véritable cauchemar.

Merci également à toute ma bande de thésards, j'espère que l'on restera amis et je vous souhaite une bonne continuation (et pardon Cloporte pour cet horrible surnom)

Mais bon, c'est vrai qu'il y a des jours, lorsque rien ne veut marcher, le moral baisse. Et là, tu es content d'avoir un peu de soutien extérieur. Merci mes parents, qui se sont mis à la technologie pour rester en contact avec leur fils, merci à mes frères et soeurs et à mes bretons, et merci à toi Charlotte.

J'en oublie forcément, mais place à la physique !



# Table des matières

Remerciements . . . . .	iii
Table des matières . . . . .	v
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les phonons dans les nanostructures</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 La notion de phonon . . . . .	5
1.3 Les différents modes de vibration et leur relation de dispersion . . . . .	8
1.4 Les longueurs caractéristiques et le formalisme mathématique du transport des phonons . . . . .	10
1.4.1 Les longueurs caractéristiques du transport des phonons . . . . .	10
1.4.2 Conductivité thermique : méthode cinétique . . . . .	11
1.4.3 La chaleur spécifique des phonons . . . . .	12
1.4.4 La chaleur spécifique des électrons . . . . .	14
1.4.5 La conductivité et la conductance thermique des phonons . . . . .	14
1.4.6 La conductivité et la conductance thermique des électrons . . . . .	15
1.4.7 De l'hypothèse d'un régime diffusif à la démonstration de l'équation de Fourier . . . . .	16
1.5 Effets du confinement sur le transport thermique . . . . .	17
1.5.1 La limite diffusif et le modèle de Casimir . . . . .	17
1.5.2 La limite balistique et l'apparition du régime quantique . . . . .	17
1.5.3 Les coefficients de transmission des phonons . . . . .	19
1.5.4 La résistance thermique de la jonction nanofils réservoirs . . . . .	20
1.5.5 Impact de la géométrie sur le transport des phonons . . . . .	21
1.5.6 Les effets de la rugosité sur le transport de la chaleur . . . . .	21
1.6 Les premières mesures de transport de phonons dans des nanostructures	21
1.6.1 La conduction thermique aux basses températures d'un cristal artificiel de saphir . . . . .	22
1.6.2 Les mesures directes de la conductance thermique de nanostructures monocristallines suspendues . . . . .	22
1.6.3 La conductivité thermique de nanofils de silicium individuels . . . . .	23
1.6.4 Les mesures de transport thermique de nanotubes de carbones multi-parois individuels . . . . .	25
1.6.5 Mesures et applications des effets de la rugosité sur le transport des phonons . . . . .	27
1.6.6 Conclusion . . . . .	28

<b>2</b>	<b>Fabrication de nanofils cristallins et mesure de leur conductance thermique</b>	<b>29</b>
2.1	Introduction . . . . .	29
2.2	Méthodes de mesure de la conductance thermique de nanofils . . . . .	30
2.2.1	Les méthodes stationnaires . . . . .	30
2.2.2	Méthode de caractérisation optique des propriétés thermiques : les expériences pompe-sonde . . . . .	30
2.2.3	La méthode $3\omega$ . . . . .	33
2.3	Fabrication des nanofils suspendus . . . . .	37
2.3.1	Fabrication des nanofils de silicium suspendus . . . . .	39
2.3.2	Fabrication des nanofils de nitrure de silicium (SiN) . . . . .	44
2.3.3	Les principales géométries développées et leurs propriétés mé- soscopiques particulières . . . . .	44
2.3.4	Thermométrie résistive et chauffage de l'échantillon . . . . .	50
2.3.5	Mise en pratique de la méthode $3\omega$ . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Les nanofils droits, effets de la rugosité</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Résultats sur les nanofils droits du LETI . . . . .	63
3.3	Les hautes températures et le régime de Casimir . . . . .	65
3.4	Le régime quadratique en température, l'effet des rugosités et le mo- dèle de Ziman . . . . .	66
3.5	Scénarios envisagés pour les plus basses températures . . . . .	70
3.6	Résultats et comparaison avec des nanofils droits de $8 \mu\text{m}$ de long . . . . .	73
3.6.1	Résultats et comparaison avec un nanofil unique . . . . .	74
3.6.2	Résultats et comparaison avec dix nanofils en parallèle . . . . .	75
3.6.3	Mesure de la constante de temps thermique $\gamma$ . . . . .	75
3.7	Conclusion . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Les fils créneaux et le blocage des phonons</b>	<b>79</b>
4.1	Introduction . . . . .	79
4.2	Résultats du blocage de phonons . . . . .	79
4.3	Analyse qualitative de la chute de la conductance thermique . . . . .	80
4.4	Simulations de Monte-Carlo et comparaison avec les mesures . . . . .	82
4.5	Conclusion . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Propriétés mécaniques des MEMS et NEMS</b>	<b>87</b>
5.1	Introduction . . . . .	87
5.2	Etude statique des propriétés mécaniques des nanofils . . . . .	88
5.2.1	Le modèle de flambage . . . . .	88
5.2.2	Le modèle de flambage et les mesures expérimentales . . . . .	92
5.2.3	Perspectives . . . . .	93
5.3	Etude dynamique des propriétés mécaniques des nanofils . . . . .	94
5.3.1	Principes de l'expérience . . . . .	94
5.3.2	Premières oscillations . . . . .	95
5.4	Conclusion . . . . .	96

---

<b>6</b>	<b>Nanocapteurs suspendus : vers la calorimétrie zepto et yoctoJoule</b>	<b>99</b>
6.1	Introduction . . . . .	99
6.2	Mesure de la chaleur spécifique à l'aide des nanocapteurs . . . . .	102
6.2.1	La calorimétrie ac . . . . .	102
6.2.2	Fabrication et performances des nanocalorimètres . . . . .	105
6.3	Mesure de la conductance thermique des bras de nanocapteurs suspendus . . . . .	107
	<b>Conclusion</b>	<b>111</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>113</b>
A	J.S. Heron <i>et al.</i> <i>Journal of Low Temperature Physics</i> 2009	121
B	J.S. Heron <i>et al.</i> <i>NanoLetters</i> 2009	133





# Introduction

La physique mésoscopique est un domaine de recherche en pleine effervescence depuis une vingtaine d'années, grâce notamment aux progrès technologiques permettant de fabriquer des objets de taille nanométrique. Le transport thermique dans les systèmes nanométriques y est un thème de plus en plus abordé [13, 14]. La thermodynamique classique élaborée dans les années 60, qui permet de traiter les matériaux massifs à température ambiante, n'explique pas les comportements à l'échelle nanométrique, par exemple la valeur extrêmement élevée de la conductance thermique des nanotubes de carbone [5, 69] et du graphène [4], les déviations au modèle classique du transport des phonons dans des nanofils aux basses températures [59, 74]... Il faut dorénavant comprendre les principes fondamentaux régissant le transport des phonons à très petites échelles, que ce soit à l'ambiante ou aux basses températures où les effets mésoscopiques sont exacerbés. Nous allons donc chercher à mesurer ces effets et les interpréter aux vues des différents modèles théoriques dont on dispose.

Ce domaine fondamental de la physique ouvre les voies à de nombreuses applications. Avec la réduction de taille des composants en microélectronique, les problèmes de dissipation de chaleur à l'échelle nanométrique constituent un des verrous technologiques actuels. Pour les prochaines décennies, nul doute que les propriétés mésoscopiques à l'échelle nanométrique révolutionnent la thermoélectricité [8, 30, 45, 94], et nous devrions assister à l'émergence de la phononique [3, 19, 47, 68, 96].

Les caractérisations thermiques de nanostructures, en particulier à basse température, sont extrêmement rares ; ceci est dû principalement aux difficultés expérimentales inhérentes. Les champs d'investigation restent dès lors vastes : comment évolue le transport des phonons aux basses températures à l'échelle mésoscopique, quels sont les paramètres physiques pertinents qui influencent le transport de la chaleur, des géométries particulières de nanofils ont-elles des propriétés thermiques originales...

L'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes de l'Institut Néel est spécialiste de l'étude des propriétés thermiques d'objets de petites tailles, notamment par des mesures délicates de chaleur spécifique d'échantillons mésoscopiques des basses températures à l'ambiante [36]. Pour réussir, ils ont développé des couches minces thermométriques de nitrure de niobium adaptable à différentes gammes de température, éléments indispensables aux mesures extrêmes de propriétés thermiques. Ils

ont également conçu des capteurs de quelques millimètres de côté de très haute résolution permettant des mesures de chaleur spécifique sur des échantillons de masse inférieure à 100 ng.

Ces premiers résultats obtenus ont rapidement poussé Olivier Bourgeois et Jacques Chaussy à s'intéresser au transport de la chaleur dans les nanostructures à basse température. Sur des nanofils de silicium fabriqués par le CEA-LETI, et recouvert d'une couche thermométrique de NbN, ils ont testé une méthode originale de mesure de la conductance thermique particulièrement adaptée aux structures 1D, la méthode  $3\omega$ . Les premiers résultats encourageants [11] ont incité à continuer ce sujet, dans un domaine délicat où de nombreuses questions restent en suspend.

Pour ce faire, cette thèse allait y être consacrée, avec différents objectifs : affiner les mesures, comprendre et caractériser les déviations au modèle standard du transport des phonons dans les nanofils de silicium ; appréhender le possible impact de géométries particulières des nanofils sur le transport de la chaleur ; si possible mesurer le régime quantique des phonons prédit aux alentours du zéro absolu.

Un grand nombre de nanofils, réalisés sur des wafers 200 mm au LETI nous ont permis de mettre au point la technologie et d'effectuer les premières mesures. Afin de gagner en souplesse, en particulier afin de faire varier les géométries, il nous a paru intéressant de développer notre propre filière de fabrication. Cela a représenté une part importante de ce travail de thèse. Avec l'aide du savoir-faire et des infrastructures du pôle NANOFAB de micro-fabrication de l'Institut Néel, il était théoriquement possible de fabriquer de tels objets. Si ce savoir-faire est maîtrisé, Olivier Bourgeois envisage de réaliser sur des membranes de silicium nanométriques des capteurs de calorimétrie *ac* d'une nouvelle génération, avec une sensibilité améliorée de plusieurs ordres de grandeur. C'est un réel défi technologique du fait des nombreuses difficultés inhérentes à la fabrication de tels systèmes micro-structurés.

Trois années de développements, de mesures et de réflexions plus tard, ce manuscrit présente les avancées réalisées et les résultats obtenus.

Le premier chapitre introduit le cadre théorique de l'étude du transport de la chaleur dans des nanostructures, en définissant les notions de base comme le phonon, en exposant les différents modèles utilisés pour interpréter les mesures, et en résumant l'état de l'art de la recherche dans le domaine à travers quelques travaux remarquables réalisés par d'autres équipes.

Le second chapitre décrit le protocole de fabrication des nanofils et la méthode de mesure  $3\omega$ , en exposant les justifications des choix technologiques adoptés.

Le troisième chapitre traite de l'étude de la conductance thermique de nanofils droits de silicium, géométrie standard de référence, issue des premières mesures fiables et reproductibles effectuées. Le rôle primordial et l'impact quantitatif de la rugosité des nanofils sur le transport de la chaleur y sont démontrés.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude d'une géométrie particulière de nanofils de silicium, les nanofils "créneaux", qui présentent des chicanes sur leur longueur. De telles structures devraient bloquer les phonons sur certaines gammes de températures, et nous chercherons à observer une décroissance de la conductance thermique.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes également intéressés aux propriétés mécaniques de ces nanofils, et avons établi une collaboration avec Eddy Collin de l'Institut Néel pour étudier des NEMS aux basses températures. Ces travaux seront présentés au cinquième chapitre.

Pour finir ce manuscrit, nous présenterons les premiers prototypes complets de nano-capteurs 2<sup>nde</sup> génération développés au cours de ces 3 années.



# Chapitre 1

## Généralités sur les phonons dans les nanostructures

### 1.1 Introduction

La description classique et les lois de la thermodynamique expliquent bien les propriétés thermiques des cristaux isolants électriques à température ambiante et jusqu'à des températures assez basses. Pour un réseau comprenant  $n$  atomes par  $\text{m}^3$ , la chaleur spécifique du matériau  $c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3nk_B$  se vérifie bien expérimentalement. Mais pour expliquer les comportements aux basses températures, il faut faire intervenir la description atomistique du cristal et les lois de la physique quantique. Pour des structures nanométriques, comme les nanofils de silicium, les longueurs caractéristiques du transport de la chaleur, jusque là infinitésimales, deviennent comparables aux dimensions des nanostructures, modifiant la conductance thermique de ces échantillons. En découle une physique mésoscopique riche et complexe, dont la théorie est en développement, et qui ne dispose que de très peu de données expérimentales.

### 1.2 La notion de phonon

Dans un cristal, la position des atomes est répartie selon une structure périodique de motifs élémentaires. Du fait de l'agitation thermique, ces atomes possèdent une énergie cinétique non nulle et vibrent autour de leur position d'équilibre. Le cristal est régi par l'hamiltonien :

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U \quad (1.1)$$

où  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$  est la quantité de mouvement de l'atome dont la position d'équilibre est  $\mathbf{R}$ ,  $M$  la masse atomique, et  $U$  l'énergie potentielle totale du cristal. A température nulle, le minimum des potentiels d'interactions qui lient les atomes entre eux définit la position d'équilibre. Du fait du déplacement des atomes de leur position d'équilibre, nous aurons un terme d'énergie potentielle qui s'ajoutera au minimum

du potentiel pris dans le cas statique d'atomes immobiles. En considérant des déplacements des atomes petits devant la distance inter-atomique, l'*approximation harmonique* permet d'extraire des résultats quantitatifs précis sur les vibrations du réseau. Traitons succinctement le cas 1D, qui se généralise à 3D (chapitre 22 et 23 de [63]).

Dans le cas d'une chaîne 1D de  $N$  atomes de masse  $M$ , espacés périodiquement d'une longueur  $a$ , en considérant de petits déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre  $u(na)$ , et en modélisant le couplage entre voisins par des ressorts de raideur  $K$ , cette énergie se met sous la forme classique :

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum [u(na) - u((n+1)a)]^2 \quad (1.2)$$

On en déduit les équations du mouvement associées

$$M(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K [2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)] \quad (1.3)$$

En prenant les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman,  $u([N+1]a) = u(0)$ , il y a  $N$  solutions différentes de ces équations du mouvement :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \quad (1.4)$$

La condition aux limites exige que  $e^{ikNa} = 1$ , impliquant  $k = \frac{2\pi n}{a N}$

On a donc  $N$  solutions distinctes, chaque  $k_n$  fixant la valeur de  $\omega$ , avec

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2}ka \right| \quad (1.5)$$

Ce raisonnement appliqué à un réseau 3D comprenant  $N = N_1 N_2 N_3$  atomes,  $N_1$  atomes selon la direction  $\mathbf{x}$ ,  $N_2$  selon  $\mathbf{y}$  et  $N_3$  selon  $\mathbf{z}$ , en considérant des potentiels d'interactions étendus (on ne se limite plus aux interactions entre proches voisins), donne des résultats similaires. Ce modèle complet permet de décrire le transport d'énergie au sein de cristaux en l'absence d'électrons libres et présentant peu de défauts structuraux. La position d'un atome du réseau peut être décomposée sous forme d'ondes planes simples :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} \quad (1.6)$$

$\epsilon$  est le vecteur de polarisation, et donne la direction de déplacement de l'atome. Les valeurs de  $\mathbf{k}$  permises seront de nouveau quantifiées, et dans le réseau réciproque, nous obtenons la relation :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (1.7)$$

Nous avons de nouveau  $N$  valeurs permises de  $\mathbf{k}$ , et, en tenant compte du vecteur de polarisation, il y a en tout  $3N$  modes normaux de déplacement. A chaque  $\mathbf{k}$ , sera associé une branche longitudinale et deux branches transverses.

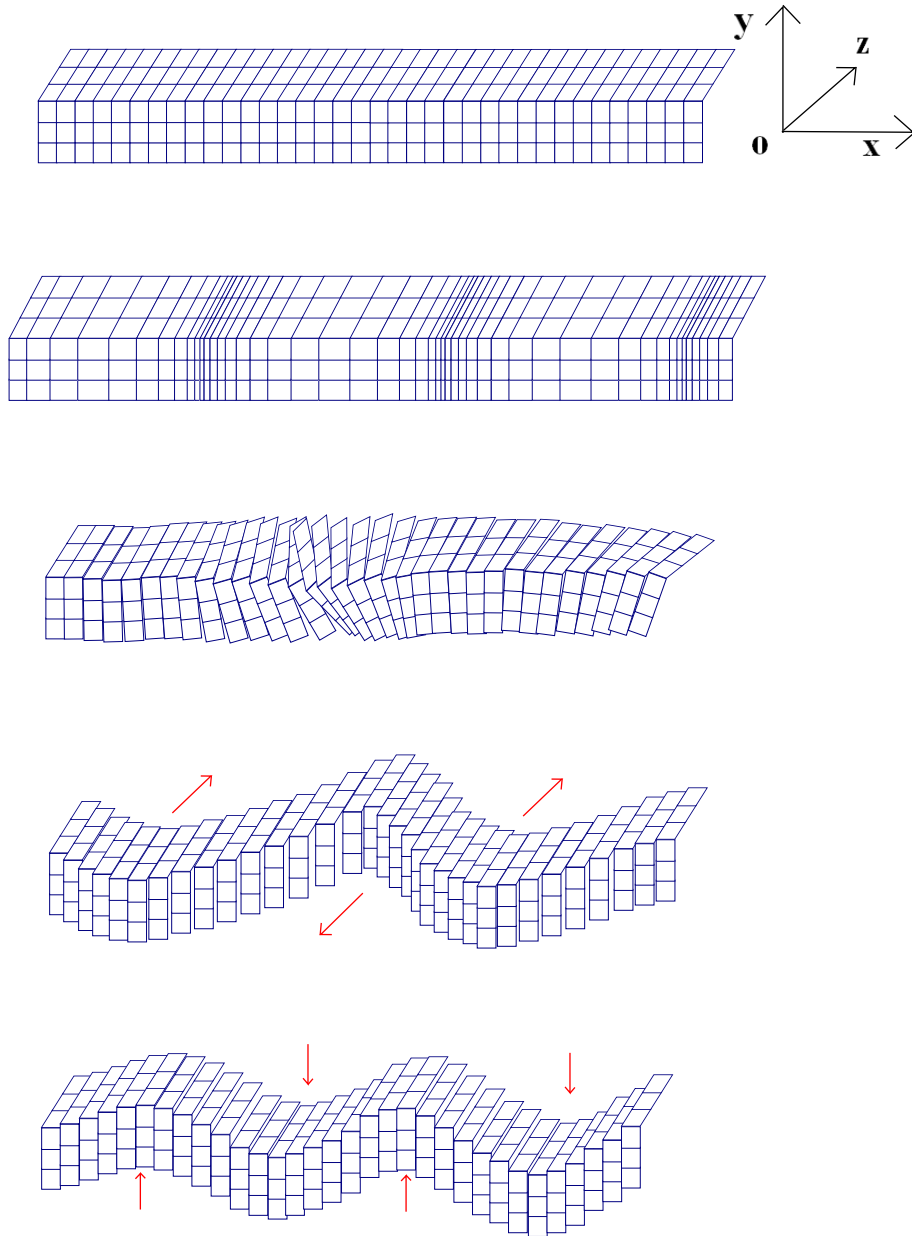


FIGURE 1.1 – Représentation d’un nanofil cristallin à la maille cubique, les atomes sont à l’intersection des arêtes des cubes. De haut en bas, un fil au repos, une onde longitudinale se propageant au sein du fil, une onde de torsion, une onde de flexion avec la déformation selon l’axe des  $z$ , et une deuxième onde de torsion selon l’axe des  $y$ .

Pour résoudre l’hamiltonien du cristal harmonique de  $N$  atomes, on le considère comme  $3N$  oscillateurs indépendants, dont les fréquences sont celles des  $3N$  modes normaux de la théorie classique. La contribution à l’énergie totale d’un mode normal particulier de pulsation  $\omega_S(\mathbf{k})$  ne peut avoir qu’un ensemble discret de valeurs  $(n_{\mathbf{k}S} + 1/2) \hbar \omega_S(\mathbf{k})$  où  $n_{\mathbf{k}S}$ , le nombre d’excitations du mode normal, est restreint aux valeurs 0, 1, 2... Un état de tout le cristal est spécifié en donnant le nombre d’excitations de chacun des  $3N$  modes normaux. L’énergie totale est la somme de



toutes les énergies des modes normaux individuels :

$$E = \sum_{\mathbf{k}, S} (n_{\mathbf{k}S} + 1/2) \hbar \omega_S(\mathbf{k}) \quad (1.8)$$

La densité d'énergie thermique du cristal est obtenue en prenant compte de tous les états stationnaires par le résultat général de la mécanique quantique :

$$u = \frac{1}{V} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}, \beta = 1/k_B T \quad (1.9)$$

Au lieu de dire que le mode normal de branche  $S$  de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est dans son  $n_{\mathbf{k}S}$  état excité, on parle de  $n_{\mathbf{k}S}$  *phonons* de branche  $S$  et de vecteur d'onde  $k$  présents dans le cristal. Les phonons sont donc les quanta du déplacement atomique, porteur de la charge d'énergie élémentaire de vibration des atomes. Entre deux points du cristal à températures différentes, le surplus d'énergie des atomes les plus excités se transmettra aux atomes de plus basse énergie, le transfert s'opérant sous forme d'ondes de modes de vibration se propageant, transfert d'énergie que l'on peut visualiser également comme un courant de phonons.

### 1.3 Les différents modes de vibration et leur relation de dispersion

Cette partie a pour objectif de visualiser les trois différents types d'ondes standards se propageant dans un nanofil, et de présenter des modèles simples de mécaniques permettant de traiter leur propagation et de remonter aux relations de dispersion : les ondes longitudinales, les ondes de torsion et les ondes de flexion (fig. 1.1). Nous considérerons par la suite un module de Young  $E$  isotrope dans le matériau, et un coefficient de Poisson nul.  $\rho$  est la masse volumique du matériau,  $L$  la longueur du nanofil,  $A$  sa section,  $U(z)$  la déformation locale du réseau en  $z$ .

#### Le mode longitudinal

Considérons d'abord un fil infini parcouru par une vibration longitudinale. Le mode longitudinal correspond à une onde se déplaçant selon l'axe de la longueur du nanofil, et qui entraîne un déplacement local des atomes le long de cet axe. En prenant une tranche du nanofil comprise entre  $z$  et  $z + dz$  traversée par cette onde, les forces appliquées sur les deux sections en  $z$  et en  $z + dz$  ne se compensent pas, entraînant la déformation du cristal (fig. 1.2).

En appliquant l'équation dynamique du mouvement sur cette portion en mouvement :

$$\rho A dz \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = F(z + dz, t) - F(z, t) \quad (1.10)$$

Les lois de la mécanique nous donnent la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée et du module de Young  $E$ ,  $\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{F}{EA}$  (cf chap6 [25]) En faisant un développement limité à l'ordre 1 de l'équation 1.10 et en remplaçant la

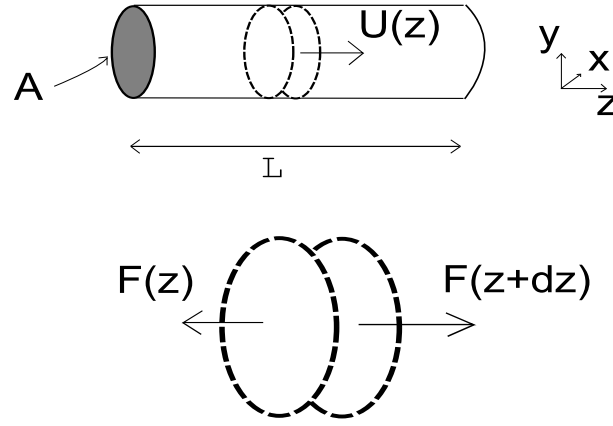


FIGURE 1.2 – Modélisation du nanofil et des forces en présence sur une portion  $dz$  lors de la propagation d'une onde longitudinale.

dérivée spatiale de la déformation par l'expression précédente, la nouvelle équation du mouvement devient l'équation classique de D'Alembert :

$$\rho A dz \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = E \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \quad (1.11)$$

Les solutions de cette équation sont les ondes harmoniques monochromatiques de la forme :

$$U(z, t) = U_0 \exp^{i(qz \pm \omega t + \phi)} \quad (1.12)$$

avec la relation de dispersion :

$$\omega = (E/\rho)^{1/2} q = c_\phi q \quad (1.13)$$

Le mode longitudinal a donc une relation de dispersion linéaire, et la vitesse de phase  $c_\phi$  dépend des propriétés mécaniques du matériau : la constante de Young et la masse volumique.

Pour connaître les déformations locales le long du nanofil, il suffit de prendre la partie réelle des solutions complexes de  $U(z, t)$

$$U(z, t) = U_0 \cos(qz \pm \omega t + \phi) \quad (1.14)$$

En tenant compte de la longueur finie du nanofil, du fait que les extrémités fixées ne se déforment pas, ( $U(0) = U(L) = 0$ ), les valeurs permises de  $\omega$  et de  $q$  sont quantifiées,  $q_n = n\pi/L$  et  $\omega_n = nc_\phi\pi/L$ . L'énergie transportée par l'onde de mode  $n$  vaut  $\hbar\omega_n$ .

Pour  $n=1$ , on aura le premier mode de vibration, celui de plus basse énergie, pour  $n = 2$  le deuxième mode...(fig. 1.3).

Cette contrainte va donc se propager au sein du nanofil, sous forme d'une onde harmonique.

Des raisonnements similaires sur les modes de flexion et de torsion permettent d'établir leur relation de dispersion respective.

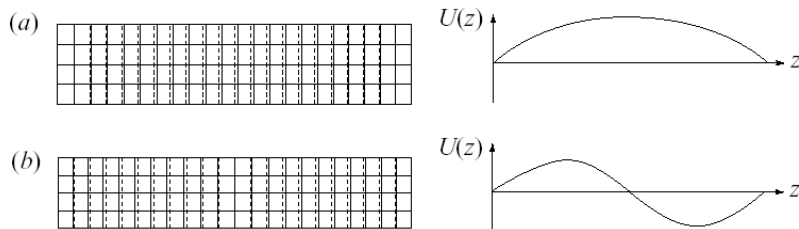


FIGURE 1.3 – Illustration des deux premiers modes de vibration longitudinaux.

Pour un mode de torsion, la relation est également linéaire. Le coefficient de Poisson  $\nu$  n'est plus considéré comme nul, et on introduit la constante de Lamé  $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$

$$\omega_n = (\mu/\rho)^{1/2} q_n = c_\phi q_n \pi / L = c_\phi q_n \pi / L \quad (1.15)$$

Pour les modes de flexion, avec  $I_z$  le moment d'inertie par rapport à l'axe  $z$ , la relation de dispersion devient quadratique :

$$\omega_n = \sqrt{\frac{EI_y}{\rho A}} q_n^2 \quad (1.16)$$

## 1.4 Les longueurs caractéristiques et le formalisme mathématique du transport des phonons

Pour comprendre les effets mésoscopiques des basses températures du transport d'énergie dans les nanofils de silicium, les modèles physiques prennent en compte les longueurs caractéristiques qui régissent le transport des phonons, *le libre-parcours moyen* et *la longueur d'onde dominante*, ainsi que les dimensions caractéristiques de la nanostructure : sa longueur, sa section, la taille des rugosités...

Nous allons introduire les longueurs caractéristiques des phonons et les modèles théoriques de l'étude du transport de la chaleur dans un cristal, qui seront utilisés dans l'interprétation des mesures.

### 1.4.1 Les longueurs caractéristiques du transport des phonons

Pour comprendre l'influence de la rugosité ou du confinement sur le transport des phonons, il faut comparer les dimensions caractéristiques de ces paramètres (rugosité moyenne, section et longueur des nanofils...) avec les longueurs caractéristiques régissant le transport de la chaleur : le libre parcours moyen et la longueur d'onde dominante des phonons.

Dans la description ondulatoire du phonon, le libre parcours moyen  $\Lambda_0$  est la distance moyenne parcourue par cette onde avant de perdre sa cohérence, de subir un déphasage, suite à un choc inélastique. Dans les cristaux massifs, à basse température, cette distance peut être très grande et atteindre l'ordre du centimètre. Dans les nanostructures, les chocs en surface au niveau des rugosités peuvent considérablement diminuer cette valeur.

Les phonons sont les quanta des modes de vibration d'une chaîne d'atomes et peuvent être décrits par une distribution de Bose-Einstein en fonction de la longueur d'onde. Cette longueur d'onde est principalement fixée par la température. A température donnée pour un corps noir, la densité spectrale d'énergie des phonons suit une loi de Planck ; la majorité d'entre eux se déplace à une fréquence proche d'une valeur moyenne appelée longueur d'onde dominante  $\lambda_0$  :

$$\lambda_0 \approx \frac{\hbar v_s}{2.82 k_B T} \quad (1.17)$$

où  $v_s$  est la vitesse du son dans le matériau.

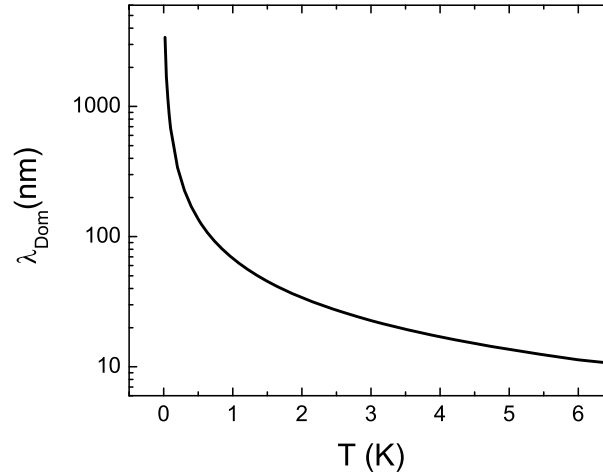


FIGURE 1.4 – Evolution de la longueur d'onde dominante des phonons dans le silicium en fonction de la température

### 1.4.2 Conductivité thermique : méthode cinétique

Dans la suite de ce chapitre, nous retournons à un modèle plus classique de la description du transport de la chaleur qui permet à l'expérimentateur de mieux appréhender la notion de conductance thermique. Considérons un cristal quelconque soumis à un gradient de température  $\Delta T$  par l'apport d'une puissance  $P$ . Sa conductance thermique  $K$  se définit comme :

$$K = \frac{P}{\Delta T} \quad (1.18)$$

C'est donc le coefficient de proportionnalité entre le gradient de température  $\Delta T$  qui s'établit suite à un apport de puissance extérieure  $P$  et la puissance apportée elle-même. Exprimons d'abord la notion de flux de chaleur. Nous savons que s'il existe un gradient de température selon l'axe des  $x$ , une certaine quantité de chaleur va s'écouler selon cet axe. Intuitivement, ce flux peut être décrit par l'équation :

$$\phi = \frac{1}{V} \sum_k v_x E(k) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (1.19)$$

où  $\phi$  est le flux de chaleur (en  $\text{W}/\text{m}^2$ ),  $V$  le volume du système,  $v_x$  la vitesse des particules selon l'axe de déplacement qui nous intéresse,  $E$  l'énergie des particules considérées, et  $f$  leur fonction de distribution dans l'espace  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Cette dernière fonction donne la probabilité de trouver une particule dans l'état  $\mathbf{p}$ , située dans une unité de volume autour de  $\mathbf{r}$ . Cette formulation cinétique dénombre l'ensemble des particules avec leur énergie, leur vitesse, et leur répartition. En passant à la limite continue, cette équation se réécrit :

$$\phi = \frac{1}{V} \int \int \int d\mathbf{k} v_x E(k) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \left(\frac{L^3}{2\pi}\right) \quad (1.20)$$

Pour pouvoir calculer ce flux, il va falloir estimer précisément la fonction de distribution. En traitant les particules transportant l'énergie comme un gaz de particules classiques diluées, nous pouvons utiliser l'équation de Boltzmann qui traite l'évolution du flux des particules :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla f + \frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (1.21)$$

Le membre de droite est appelée l'intégrale de collision, et traduit l'ensemble des processus de diffusion présents dans le système. En utilisant l'approximation du temps de relaxation, on obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.22)$$

$f_0$  est la fonction de distribution à l'équilibre, et  $\tau$  un temps de diffusion caractéristique. En faisant l'hypothèse de stationnarité ( $df/dt = 0$ ) et en l'absence de force extérieure ( $d\mathbf{p}/dt = 0$ ), l'équation 1.21 se simplifie :

$$f(r, k) = f_0 - \tau \frac{df}{dT} \mathbf{v} \cdot \nabla T \quad (1.23)$$

Le gradient de température va créer une situation hors équilibre de la distribution de l'énergie entre les atomes du cristal, et entraîner un transfert d'énergie par un flux de phonons.

### 1.4.3 La chaleur spécifique des phonons

Pour aller plus loin dans le traitement de cette conductance thermique  $K$ , nous allons devoir recourir à la notion de chaleur spécifique, présentée ci-dessous. La chaleur spécifique d'un corps est la faculté des différents degrés de liberté (rotation,

vibration des atomes, les électrons...) à absorber de l'énergie suite à un apport de chaleur extérieur. Cette propriété est étroitement liée à la conductance thermique, et nous verrons plus loin qu'une relation simple relie les deux. Deux modèles classiques existent pour estimer cette valeur physique.

La première théorie est due à Einstein en 1907, qui décrit les solides comme un ensemble d'atomes indépendants vibrant à la même fréquence, fréquence définie par la température. Ce modèle donne des résultats corrects à haute température où les modes acoustiques peuvent être négligés, mais ne parvient pas à décrire les mesures réalisées à basse température.

Pour cette gamme de température, il faut attendre 1912 et la théorie de Debye pour obtenir une description en accord avec l'expérience. Debye y décrit les vibrations élastiques comme un continuum avec une fréquence de coupure correspondant à la distance interatomique.

La chaleur spécifique est donnée par la variation de l'énergie interne en fonction de la température, donc par l'équation  $C_V = dU/dT$ . Pratiquement, il s'agit de l'énergie à fournir au matériau pour élever sa température de 1 K. Pour calculer cette énergie interne, Debye suppose être en présence d'oscillateurs harmoniques quantiques obéissant à la statistique de Bose-Einstein :

$$U = \sum_k \left( \frac{1}{2} \hbar \omega(\mathbf{k}) + \frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{e^{\frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \right) \quad (1.24)$$

Les écarts d'énergie entre oscillateurs pouvant être considérés comme infinitésimaux, nous pouvons faire l'hypothèse d'un continuum, et transformer la somme en intégrale :

$$U = \int_{BZ} \frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{e^{\frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} D(\omega) d\omega \quad (1.25)$$

Le premier terme de l'équation 1.24 correspond à l'énergie de point zéro. Il ne dépend pas de la température, nous pouvons le négliger pour calculer la chaleur spécifique du matériau.  $D(\omega) = dk/d\omega$  est la densité d'état des phonons. Pour les basses températures,  $k_B T$  est petit, seules les grandes longueurs d'ondes sont excitées, et l'exponentielle tend vers 1. Par conséquent, l'intégrale sur la première zone de Brillouin (BZ) peut s'étendre avec une faible erreur sur tout l'espace des  $\mathbf{k}$  en trois dimensions ( $d\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$ , élément infinitésimal de volume). Travaillant à basse température, les branches optiques ne sont pas thermiquement activées, et seules les branches acoustiques contribuent à l'énergie interne. Nous allons considérer une vitesse moyenne du son  $v_s$  pour l'ensemble de ces modes, et supposer une relation de dispersion linéaire  $\omega(k) = v_s k$ , d'où :

$$U = \frac{6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\hbar v_s k^3 dk}{e^{\frac{\hbar v_s k}{k_B T}} - 1} \quad (1.26)$$

En posant  $x = \hbar \omega / k_B T$  :

$$U = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 v_s^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (1.27)$$

Et après calcul, la chaleur spécifique est donnée par :

$$C_{ph} = \frac{2\pi^2 k_B^4 T^3}{5 \hbar^3 v_s^3} \quad (1.28)$$

Cette relation se vérifie très bien expérimentalement. De façon plus générale, le modèle de Debye donne à toute température :

$$C_{ph} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 v_s^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (1.29)$$

où  $\theta_D$  est la température de Debye. Cette loi en  $T^3$  pour la chaleur spécifique à basse température peut cependant ne plus s'appliquer pour des échantillons de basse dimensionnalité, lorsque la longueur d'onde dominante des phonons devient du même ordre de grandeur qu'une dimension caractéristique de l'objet considéré. On observe alors une loi en  $T^d$  où  $d$  représente la dimension de cet objet. De plus, des relations de dispersion non linéaires, entre autre quadratiques, influent sur la chaleur spécifique : pour  $\omega \propto k^\delta$ , on doit observer un comportement en  $T^{d/\delta}$  de  $C_V$ .

Remarque : pour les hautes températures, l'intégrale sur l'espace des  $\mathbf{k}$  devra tenir compte d'une coupure à haute fréquence, conséquence de la structure discrète de la matière. On ne peut en effet exciter des modes dont la longueur d'onde serait plus courte que la distance interatomique. Cette limite permet de définir un vecteur d'onde maximal (vecteur d'onde de Debye)  $k_D^{max} = 2\pi/\lambda_D^{min}$  où  $\lambda_D^{min}$  est la distance interatomique. Ce vecteur d'onde va nous permettre de définir la température de Debye  $\theta_D$  par  $k_B\theta_D = \hbar k_D^{max}$ .

#### 1.4.4 La chaleur spécifique des électrons

Considérons le cas le plus simple d'un gaz d'électrons libres au sein d'un métal. En prenant en compte la statistique de Fermi-Dirac des électrons, en les assimilant à des ondes planes d'énergie cinétique  $E = \hbar^2 k^2/2m$ , et en se plaçant suffisamment loin de la température de Fermi (de l'ordre de  $10^4\text{K}$ ), on obtient une chaleur spécifique électronique linéaire  $C_{e^-}$  avec la température :

$$C_{e^-} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T \quad (1.30)$$

A basse température, dans les métaux ou les semi-conducteurs suffisamment dopés, ce terme électronique linéaire de la chaleur spécifique domine, contrairement à température ambiante où la chaleur spécifique phononique cubique l'emporte.

#### 1.4.5 La conductivité et la conductance thermique des phonons

Reprenons l'équation 1.20 en prenant compte de l'approximation du temps de relaxation, avec  $D(w) = dk/dw$  la densité d'état des phonons. On peut réécrire l'expression du flux de chaleur porté par les phonons par :

$$\phi = \int_0^{\omega_{max}} d\omega \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta v_x \hbar \omega (f_0 - \tau \frac{df}{dT} \mathbf{v} \cdot \nabla T) \frac{D(\omega)}{4\pi} \quad (1.31)$$

En considérant un cas unidirectionnel selon l'axe des  $x$ , le gradient de  $T$  devient simplement  $\nabla T = dT/dX$ . On obtient alors directement la loi de Fourier avec :

$$\phi = -k_{ph} \frac{dT}{dx} \quad (1.32)$$

où le facteur  $k_{ph}$  s'appelle la conductivité thermique et s'exprime comme :

$$k_{ph} = \int_0^{\omega_{max}} d\omega \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cos^2(\theta) \hbar \omega \tau v_x^2 \frac{df_0}{dT} \frac{D(\omega)}{4\pi} \quad (1.33)$$

qui peut se réécrire :

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} \Lambda \quad (1.34)$$

$C_{ph}$  est la chaleur spécifique du matériau calculée précédemment, et  $\Lambda = \tau v_{ph}$  désigne le libre parcours moyen élastique. Ce libre parcours moyen, dans les structures nanométriques, va dépendre des dimensions de l'échantillon, et va donc influencer sur la conductance thermique. Aux échelles nanométriques, le transport des phonons va dépendre de la géométrie des échantillons et rendre caduque cette notion de conductivité intrinsèque du matériau, il sera donc préférable de parler de conductance.

#### 1.4.6 La conductivité et la conductance thermique des électrons

En reprenant les calculs de la section 1.3.5, la nature fermionique ou bosonique des porteurs n'intervenant pas dans ce raisonnement, ce modèle cinétique donne un résultat similaire pour la conductivité thermique des électrons :

$$k_{e^-} = \frac{1}{3} C_{e^-} v_F \ell_{e^-} \quad (1.35)$$

qui peut se réécrire comme :

$$k_{e^-} = \frac{\pi^2}{9} D(E_F) v_F \ell_{e^-} k_B^2 T \quad (1.36)$$

Dans les métaux, la contribution des électrons est prépondérante à basse température dans le transport de la chaleur. Au contraire, dans les semi-conducteurs ou les isolants, seuls les phonons contribueront au transport de l'énergie. Dans les supraconducteurs également, la contribution des électrons est négligeable, ce qui est dû à l'ouverture du gap électronique au niveau de Fermi.

Pour les métaux, il existe une relation de proportionnalité entre la conductance thermique et la conductance électrique, appelée loi de Wiedemann-Franz, et qui s'exprime comme :

$$\frac{k_{e^-}}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = L_0 \quad (1.37)$$



Le coefficient  $L_0$  est le nombre de Lorentz et vaut  $2.45 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega \text{K}^{-2}$ . Cette relation se vérifie expérimentalement sur de très nombreux métaux et sur de très grandes gammes de température.

Ce modèle classique va nous servir à décrire une grande partie des phénomènes thermiques observés. Mais pour étudier l'impact des rugosités ou du confinement dans les nanostructures sur le transport de la chaleur, il va falloir tenir compte des dimensions caractéristiques qui régissent les phonons pour comprendre certains effets mésoscopiques.

### 1.4.7 De l'hypothèse d'un régime diffusif à la démonstration de l'équation de Fourier

Dans la limite diffusif du transport de la chaleur dans la matière, cette loi de Fourier peut se retrouver encore plus rapidement [25]. En chaque point  $\mathbf{r}$  du solide, la distribution locale du nombre de phonons peut être décrit par la température locale bien définie  $T(\mathbf{r})$ , correspondant à une énergie moyenne du phonon  $E(T)$ . Un phonon quelconque voyageant à la vitesse  $\mathbf{v}$  transporte cette énergie, et comme il se diffuse à travers le solide, son énergie moyenne change pour maintenir l'équilibre thermique local. Ainsi, l'énergie locale reste constante,  $\partial E/\partial t = 0$ , et la dérivée globale vérifie la relation :

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla E = \mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1.38)$$

La dérivée de  $E$  en fonction de la température est la chaleur spécifique par phonon, soit  $c_V/\langle n \rangle$ , où  $c_V$  est la chaleur spécifique du cristal et  $\langle n \rangle$  le nombre moyen de phonons. L'énergie moyenne  $\Delta E$  transportée sur la longueur de diffusion  $\Lambda$  correspond à ce taux multiplié par le temps moyen entre deux chocs diffusifs,  $\Lambda/\bar{c}$ . Le courant thermique moyen correspondant par phonon,  $\langle \mathbf{j}_U \rangle$ , est donné par :

$$\langle \mathbf{j}_U \rangle = \langle \mathbf{v} \Delta E \rangle = \left\langle \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{c_V}{\langle n \rangle} \frac{\Lambda}{\bar{c}} \right\rangle = \frac{1}{3} \frac{c_V}{\langle n \rangle} \bar{c} \Lambda \nabla T \quad (1.39)$$

où la moyenne du carré  $\mathbf{v} \mathbf{v}$  vaut  $\bar{c}^2/3$  que multiplie la matrice identité d'ordre 3. La densité de courant thermique totale est l'énergie moyenne transportée par unité de section du solide considéré, égale au courant par phonon multiplié par la densité moyenne du nombre de phonon  $\langle n \rangle$ . D'où on obtient finalement dans cette limite diffusif :

$$J_U = \frac{1}{3} c_V \bar{c} \Lambda \nabla T = k \nabla T \quad (1.40)$$

où l'on définit la conductivité thermique  $k = (1/3) c_V \bar{c} \Lambda$ . Pour un fil de longueur  $L$  et de section  $A$ , nous définissons de nouveau la valeur pertinente de la conductance thermique  $K_{th} = kA/L$ .

De cette démonstration, nous réalisons que l'équation de Fourier est adaptée au régime diffusif du transport de chaleur, et que des problèmes surviendront pour l'appliquer lorsque le transport sera plus balistique.

## 1.5 Effets du confinement sur le transport thermique

Pour des échantillons nanométriques, lorsque les dimensions caractéristiques avoisinent ou deviennent inférieures à la longueur d'onde dominante des phonons, de profondes perturbations du transport d'énergie apparaissent par rapport au modèle standard adapté à l'échelle macroscopique.

### 1.5.1 La limite diffusive et le modèle de Casimir

En 1938, Casimir propose un modèle du transport de la chaleur qui s'applique sous certaines conditions aux nanostructures à basse température [16]. Il considère un objet dont au moins une dimension est inférieure au libre parcours moyen des phonons. De plus, la surface est supposée infiniment diffusive, elle absorbe les phonons qui l'atteignent et en réémet dans toutes les directions à sa température effective : c'est un corps noir de phonons. Le libre parcours moyen de Casimir,  $\Lambda_{Cas}$ , va être fixé par les dimensions réduites de l'échantillon, et sera largement inférieur au libre parcours moyen du matériau massif. Casimir va substituer dans l'équation 1.34 cette nouvelle valeur à l'ancienne. Pour un conducteur cylindrique, Berman et coll. ont démontré que la conductance thermique est donnée par [6] :

$$K(T) = 3.2 \times 10^3 \left( \frac{2\pi^2 k_B^4}{5\hbar^3 v_s^3} \right)^{(2/3)} \frac{S\Lambda_{Cas}}{L} T^3 \quad (1.41)$$

$v_s$  est la vitesse des phonons,  $S$  et  $L$  la surface et la longueur du nanofil, et  $\lambda_{Cas} = 1.12d$  pour un nanofil de section carré de côté  $d$ . Ce modèle fonctionne bien sur une certaine gamme de température, dans des géométries simples, tant que le nanofil se comporte encore comme un conducteur thermique 3D, et tant que le libre parcours moyen du matériau massif reste largement supérieur aux dimensions de l'échantillon.

Nous verrons par la suite les cas où un traitement plus élaboré s'impose, lorsque les chocs à la surface deviennent balistiques, ou encore lorsque la transmission des phonons entre le nanofil et les réservoirs n'est plus parfaite.

### 1.5.2 La limite balistique et l'apparition du régime quantique

Les températures considérées ici sont suffisamment basses pour que la longueur d'onde dominante des phonons soit plus grande que la section du fil. Un traitement purement quantique de ce domaine de température est nécessaire pour expliquer les phénomènes observés. Le nanofil se comporte alors comme un canal de transport 1D. Considérons un pont (notre nanofil), reliant deux réservoirs 1 et 2, le premier à la température  $T + \delta T$ , et le second à la température  $T$ , avec l'hypothèse de contacts idéaux. Les phonons issus du réservoir 1 allant vers le réservoir 2 obéissent à la distribution de Bose-Einstein à la température  $T + \delta T$ , et inversement les phonons partant du réservoir 2 sont à la température  $T$ .

Par un raisonnement similaire à celui utilisé pour l'équation 1.19 [2, 7, 29, 62], le flux d'énergie circulant entre le réservoir 1 et le réservoir 2 vaut :

$$H^{(+)} = \frac{1}{2\pi} \sum_m \int_{-\infty}^0 dk v_{gm}(k) \hbar \omega_m(k) n \omega_{m(k)} \quad (1.42)$$

où  $m$  représente un mode de vibration,  $k$  le vecteur d'onde le long du pont,  $n$  la fonction de distribution de Bose-Einstein à la température  $T + \delta T$ , et  $v_{gm} = d\omega_m(k)/dk$  la vitesse de groupe. En passant cette intégrale en intégrale sur les fréquences, nous obtenons :

$$H^{(+)} = \frac{1}{2\pi} \sum_m \int_{\omega_m}^{\infty} d\omega \hbar \omega_m(k) n \omega_{m(k)} \quad (1.43)$$

$\omega_m$  est la plus basse fréquence à partir de laquelle le mode  $m$  se propage. Pour avoir la conductance totale, il faut soustraire de ce flux d'énergie le flux opposé allant de 2 vers 1, d'où :

$$K = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{H^{(+)}(T + \delta T) - H^{(-)}(T)}{\delta(T)} \quad (1.44)$$

En réintroduisant la variable  $x = \hbar\omega/k_B T$ , on obtient finalement la relation :

$$K = \frac{k_B^2 T}{h} \sum_m \int_{x_m}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.45)$$

A très basse température, les modes ayant une fréquence de coupure minimale seront exponentiellement peu peuplés. L'expression de la conductance se simplifie alors en une valeur universelle :

$$K = N_a \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \quad (1.46)$$

Nous définissons ainsi le quantum de conductance par la valeur  $K_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}$ . Ces modes de vibration peuvent être considérés comme des canaux de conductance thermique au sein duquel circulent dans chacun d'eux un quantum d'énergie.  $N_a$  dénombre les modes acoustiques dont la fréquence tend vers zéro pour les grandes longueurs d'ondes. Ils sont au nombre de quatre dans les structures 1D : un mode transverse, un mode longitudinal et deux modes de flexion (fig. 1.5). Ce qui est remarquable avec ce régime dit universel, c'est qu'il ne dépend plus des propriétés physiques du matériau considéré, ni de sa taille ou de sa géométrie. Encore plus surprenant : si l'on prend un canal 1D électronique, la conductance électrique est définie par un nombre fini de quanta de conductance électrique  $e^2/h$ . En utilisant la loi de Wiedemann-Franz, la conductance thermique des électrons pour un canal de conduction électrique vaut :

$$k_{e-} = \sigma T \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = \frac{e^2}{h} T \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2 h} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \quad (1.47)$$

On obtient ainsi une conductance thermique obéissant à la même loi quantique universelle pour les électrons et pour les phonons, bien que les premiers soient des fermions et les seconds des bosons [57, 74]. Le résultat ne dépend pas de la statistique des porteurs de chaleur.

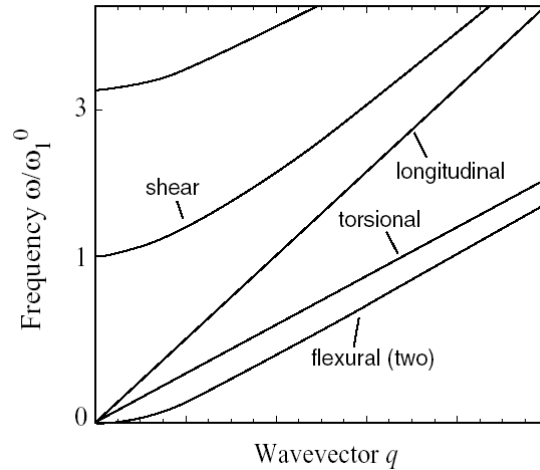


FIGURE 1.5 – Courbes de dispersion des modes normaux d’un fil connecté à des réservoirs infinis à chaque extrémité. Il y a 4 modes dont la limite de la pulsation  $\omega$  tend vers 0 pour des vecteurs d’onde  $k$  tendant vers 0 : les deux modes dégénérés de flexion, le mode de torsion et le mode longitudinal (chap 3.6 de [25])

Ce régime a été mesuré expérimentalement pour la première fois par l’équipe de M.L Roukes en 2001 [81,82]. Mais ils n’ont jamais reproduit leur mesure, et certains aspects de leur méthode sont sujets à caution, comme la contribution des arrivées de courant supraconductrices au transport de la chaleur qui n’est pas prise en compte. Mesurer ce régime par une autre méthode, et obtenir des résultats reproductibles et fiables sont des objectifs prioritaires. Pour pouvoir comparer le comportement thermique observé des nanofils avec ce régime quantique, nous allons par la suite normaliser nos mesures de la conductance thermique des nanofils par 8 quanta de conductance.

### 1.5.3 Les coefficients de transmission des phonons

Dans le régime balistique idéal, le libre parcours moyen des phonons est considéré comme infini, et leur transmission entre le nanofil et les réservoirs comme parfaite. Aucune résistance dans ce modèle ne vient limiter ce courant optimal d’énergie. Cependant, différents processus peuvent interférer sur le déplacement des phonons, comme les défauts sur les parois qui peuvent provoquer des chocs diffusifs, ou encore la présence d’impuretés diffractantes au sein du cristal. En suivant une approche identique à Landauer dans son traitement de la conductance quantique des électrons [73], nous allons introduire un coefficient de transmission pour quantifier les écarts à ce couplage parfait, et obtenons la relation dite de Callaway [25] :

$$K = \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \sum_m \frac{1}{2\pi} \int_0^{x_m} t_m \frac{\omega^2 e^\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} d\omega \quad (1.48)$$

$t_m$  est le coefficient de transmission des phonons du mode  $m$  à la fréquence  $\omega$  entre le nanofil et les réservoirs. Cette diminution de la conductance thermique pro-

vient donc de différents processus. Elle peut être induite par la différence de densité d'état des phonons entre le nanofil et les réservoirs, ou encore par les chocs diffusifs à la surface. L'ensemble des phénomènes perturbateurs peuvent être inclus dans ce coefficient de transmission total, permettant de traiter la transition du régime balistique quantique au régime diffusif de Casimir. Toute la difficulté réside maintenant dans l'estimation de ces coefficients  $t_m$ .

#### 1.5.4 La résistance thermique de la jonction nanofils réservoirs

Aux basses températures, la prise en compte des jonctions abruptes nanofil/réservoir implique théoriquement une diminution de plusieurs ordres de grandeur du transfert d'énergie [2, 17, 20, 29, 58, 71, 74, 88].

Pour des nanofils de 10 nanomètres de diamètre, en dessous de 10 K, les calculs laissent présager une résistance thermique d'interface de deux à trois ordres de grandeur supérieure à la résistance du nanofil lui-même [17]. Généralement, la raison physique avancée est l'impact de la différence de densité d'états entre le fil 1D et le réservoir 2D ou 3D selon les géométries. Les phonons créés dans la nanostructure n'ont pas leurs équivalents dans les réservoirs, et sont réfléchis à l'interface. Dans la limite diffusive du contact ici considérée, la conductance thermique de l'interface nanofil/réservoir est directement proportionnelle à la chaleur spécifique du réservoir 3D, qui suit une loi en  $T^3$ .

Cross et Lifshitz [29], dans leur modèle scalaire élastique du transport des phonons à basse température, en partant de l'équation de Callaway, ont calculé les coefficients de transmission de chacun des quatre modes fondamentaux de propagation présents dans des nanofils. Ils en ont déduit les différentes dépendances du coefficient de transmission de chacun de ces modes en fonction de la fréquence, et une chute drastique de la conductance totale par rapport au cas de transmission idéale.

Natalio Mingo [58], en utilisant l'ensemble des relations de dispersion des phonons, calcule la conductance thermique de nanofils de diamètre compris entre 20 nm et 140 nm, et parvient sans ajustement à retrouver les valeurs expérimentales. Il détermine également un coefficient de transmission dans la formule de Callaway pour des fils à la surface et aux interfaces nanofils/réservoirs diffusifs (ce modèle étant adapté pour des températures de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin, les réflexions balistiques en surface ne sont pas prises en compte) :

$$t = \frac{3}{4\pi} \omega^2 \left\langle \frac{1}{c^2} \right\rangle_b \quad (1.49)$$

$\left\langle \frac{1}{c^2} \right\rangle_b$  correspond à la moyenne de l'inverse du carré des vitesses de groupe des différents modes actifs de phonons. Il faut cependant ajuster la fréquence de coupure pour simuler numériquement parfaitement les mesures.

### 1.5.5 Impact de la géométrie sur le transport des phonons

Du moment que les longueurs caractéristiques des phonons atteignent les dimensions des nanofils, l'impact de la géométrie de ces structures sur la valeur de la conductance thermique sera conséquent. La présence de coudes au sein du nanofil empêche les phonons de passer (chapitre 4), des structures périodiques présenteront des phénomènes de résonance lorsque leur période sera égale à la longueur d'onde des phonons...

La section 2.3.3 présente différentes géométries et leurs effets mésoscopiques théoriques auxquels nous nous sommes intéressés et dont nous avons fabriqué des échantillons.

### 1.5.6 Les effets de la rugosité sur le transport de la chaleur

Dans les nanofils et les structures 2D, le ratio surface sur volume étant bien supérieur à celui du massif, les interactions avec la surface jouent un rôle important. Principalement à basse température, où les processus inélastiques d'interactions phonon-phonon dans la matière sont négligeables, le rôle des chocs diffusifs en surface devient prépondérant. Le régime de Casimir s'explique entre autre par les chocs inélastiques des phonons au niveau des rugosités en surface. A plus basse température, lorsque la longueur d'onde dominante des phonons devient du même ordre de grandeur que la taille des rugosités, il apparaît des chocs élastiques aux parois des nanofils, le phonon subissant une simple réflexion sans déphasage. Le transport des phonons tend alors vers un régime balistique. Nous allons donc avoir une transition entre ces deux régimes. Dans le modèle de Callaway, un régime idéal et balistique, où les phonons transporteraient sans obstacle l'énergie le long du nanofil, l'apparition des chocs diffusifs et la transition vers le régime de Casimir s'intègre au sein du coefficient de transmission, indiquant une diminution de la conductance thermique [77–80].

A la fin de ce chapitre figurent différents travaux récents abordant l'effet des rugosités sur le transport des phonons. Ils dénotent d'une compréhension qualitative, mais aucune étude complète et quantitative ne traite réellement de cette transition balistique-diffusif. Nous donnons, chapitre 3, une description détaillée et quantitative de cette transition, un des résultats majeurs de cette thèse.

## 1.6 Les premières mesures de transport de phonons dans des nanostructures

Si la théorie abonde sur le transport des phonons dans des structures 1D, très peu d'expériences concluantes ont été menées à ce jour, et c'est principalement dû aux difficultés expérimentales. La mesure du transport de la chaleur est en effet un problème délicat, extrêmement difficile à réaliser. Depuis 1996 cependant, certaines équipes ont obtenu expérimentalement des résultats intéressants sur des échantillons mésoscopiques, qui ont permis de mieux comprendre le transfert de la chaleur aux petites échelles, et de soulever les principales problématiques : impact de la rugosité,

faible transmission des phonons entre les nanofils et les réservoirs thermiques...

### 1.6.1 La conduction thermique aux basses températures d'un cristal artificiel de saphir

En 1938, Casimir développe sa théorie du transport de la chaleur aux basses températures dans des cristaux parfaits. Lorsque le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre du diamètre des échantillons, en considérant des chocs diffusifs des phonons à la surface, Casimir prédit un régime en  $T^3$  de la conductance thermique [16].

Dès 1955, R. Berman, E.L. Foster et J.M. Ziman, ont étudié les propriétés de transport thermique de cristaux de saphir de 6 cm de long pour un diamètre de 2 mm environ [6].

La rugosité de leurs échantillons varie d'un spécimen à l'autre. Pour des températures inférieures à 10K, ils retrouvent le comportement cubique attendu en température de la conductance thermique, et leurs estimations théoriques correspondent à quelques pour-cent près. A ces températures, le libre parcours moyen des phonons devient du même ordre de grandeur du diamètre des cristaux, domaine de validité du régime de Casimir.

Pour les plus basses températures, sous 2K, la conductance thermique dévie du régime de Casimir, principalement pour les échantillons les moins rugueux. Ils imputent qualitativement ce phénomène à la présence de chocs spéculaires lorsque les phonons atteignent la surface, entraînant une augmentation du libre-parcours moyen des phonons.

Ce modèle permet de décrire globalement les mesures du transport de la chaleur aux basses températures à l'échelle macroscopique. Mais que se passe-t-il pour des échantillons de plus petite taille ? La technologie de l'époque ne permettait pas de sonder l'échelle nanométrique.

### 1.6.2 Les mesures directes de la conductance thermique de nanostructures monocristallines suspendues

Dès la fin des années 90, l'équipe de Mikael Roukes du California Institute of Technology élabore des dispositifs suspendus permettant une mesure directe de la conductance thermique de nanostructures monocristallines (fig. 1.6). Pour les réaliser, des lithographies successives au microscope électronique à balayage alternées par des dépôts épitaxiés sont nécessaires. La résistance des lignes semiconductrices dopées faisant office de transducteurs (thermomètre et élément chauffant) est calibrée en fonction de la température en appliquant un courant de l'ordre du nanoampère aux lignes conductrices de GaAs, courant suffisamment faible pour limiter l'échauffement de l'échantillon. Puis dans l'une des lignes, un courant continu plus important apporte de l'énergie à la membrane suspendue dissipée via les quatre bras. Comme les lignes ont été épitaxiées, l'excellent couplage garantit une température électronique des lignes conductrices égale à la température des phonons de la membrane et des bras isolants en i-GaAs. En mesurant l'écart de température  $\Delta T$  et la puissance

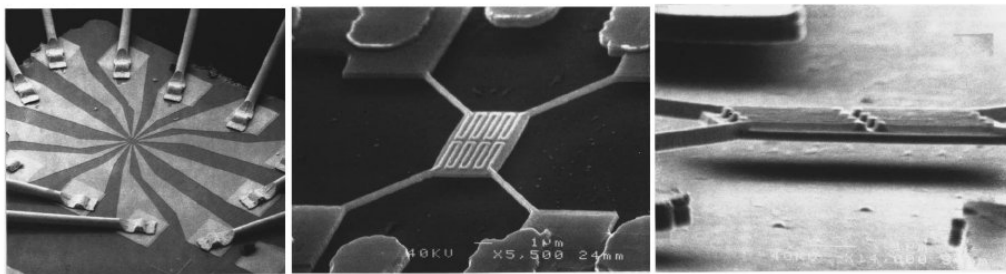


FIGURE 1.6 – Dispositif monocristallin suspendu pour des mesures de conductance thermique mésoscopique. (gauche) Vue d'ensemble d' $1\text{ mm}^2$  du dispositif 12 fils, avec les micro-soudures d'or de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre. Des "doigts" composés de fils d'une fine couche d'or connectent les plots de soudures au dispositif de la région centrale. (centre) Zoom sur la région centrale montrant le réservoir semi-isolant d'i-GaAs (environ  $3\ \mu\text{m}^2$ ) suspendu par 4 ponts d'i-GaAs de  $5.5\ \mu\text{m}$  de long (section transverse de  $200\text{nm}\times 300\text{nm}$ ). Le transducteur est composé d'une paire en méandres de n+ GaAs conducteurs (lignes de  $100\text{ nm}$ ), épitaxiées sur le réservoir sous-jacent d'i-GaAs. (droite) Vue de côté du dispositif, épais de  $300\text{ nm}$  et suspendu à  $1\ \mu\text{m}$  du substrat (voir ref. [90])

par effet Joule appliquée, ils en déduisent la valeur de la conductance thermique des quatre bras en parallèle, puis le libre parcours moyen de ces phonons (fig. 1.7).

Pour des dispositifs de l'ordre de  $100\text{ nm}$ , les basses températures où  $T$  est inférieure à  $6\text{K}$  font apparaître un écart de comportement du transport des phonons au régime diffusif de Casimir. Cependant, la conductance parasite des arrivées de courant fausse les mesures du transport phononique pour les températures inférieures à  $3\text{K}$ . De plus, on pourrait imputer la divergence du comportement à l'échauffement de l'échantillon dû au courant électrique traversant les arrivées conductrices : la température réelle de l'échantillon resterait élevée et supérieure à  $2\text{K}$ , alors qu'ils pensent travailler aux alentours de  $1.5\text{K}$ .

### 1.6.3 La conductivité thermique de nanofils de silicium individuels

En 2003, Arun Majumdar et son équipe de l'université de Berkeley en Californie publient un article de référence sur des mesures de conductivité thermique de nanofils de silicium entre  $20$  et  $320\text{K}$  (fig. 1.8). Ils constatent la forte dépendance de la conductivité thermique des nanofils en fonction de leur diamètre. Ils attribuent ce fait aux chocs diffusifs des phonons en surface et à une modification possible du spectre des phonons due au confinement. Une conséquence de la nouvelle relation de dispersion est de diminuer la vitesse de groupe des phonons. Les diffractions en surface entraînent une diminution importante de la conductivité thermique du silicium nanostructuré. Pour obtenir ces résultats, ils ont développé un dispositif nanostructuré adapté (fig.1.9). Un nanofil individuel de silicium est connecté entre deux structures suspendues microfabriquées, des membranes de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) maintenues par cinq fils de nitrure de silicium d'approximativement  $400\ \mu\text{m}$  de long pour  $0.5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Une électrode de platine siège sur chaque membrane. Chaque électrode peut servir soit d'élément chauffant, soit de résistance



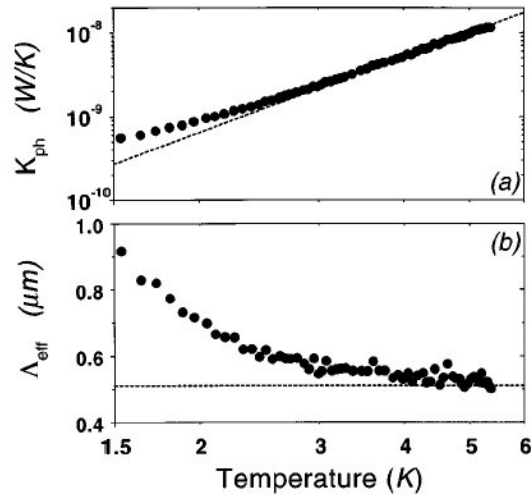


FIGURE 1.7 – (a) Mesure de la conductance thermique phononique des 4 bras de GaAs. La ligne en pointillée représente la prédiction du modèle de Debye pour un libre parcours moyen de  $0.51 \mu\text{m}$  fixé par les conditions aux frontières. (b) Libre parcours moyen effectif déduit des mesures expérimentales [90]

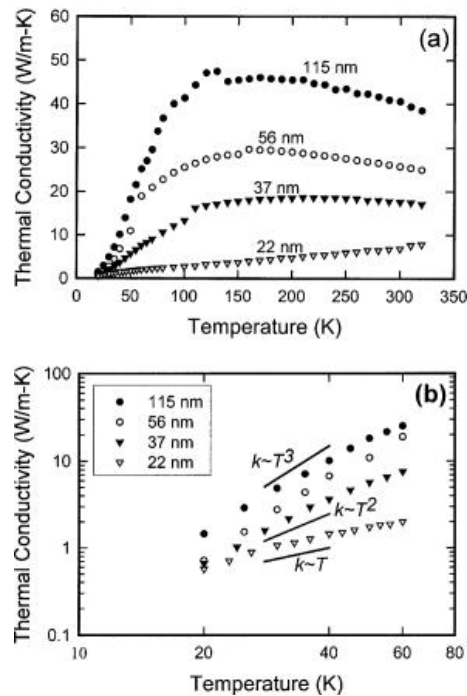


FIGURE 1.8 – (a) Mesures de la conductivité thermique de nanofils de silicium de différents diamètres, indiqués au-dessus des courbes respectives. (b) Données expérimentales à basse température en échelle logarithmique. Pour comparer,  $T^3$ ,  $T^2$  et  $T^1$  en fonction de  $T$  sont tracées (voir ref. [52]).

thermométrie pour mesurer la température des îlots. Un fort courant circule sur

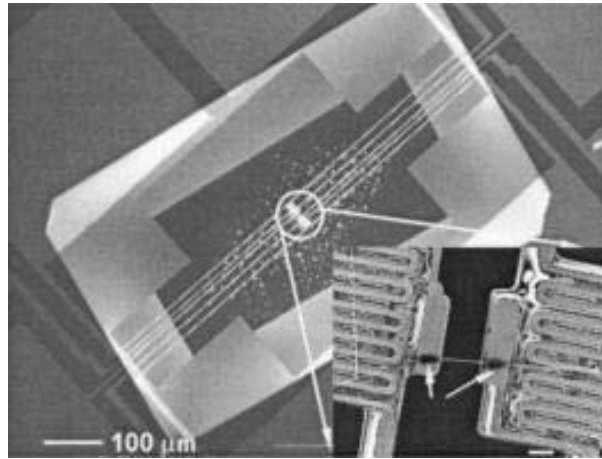


FIGURE 1.9 – Image MEB du dispositif suspendu de mesure. Dans l’encart, un nanofil de 100 nm de diamètre relie les deux plots chauffants, avec les jonctions fils-membranes encapsulées par du carbone amorphe (indiqué par les deux flèches) [52, 86].

une membrane, qui par effet Joule élève la température de  $T_0$  à  $T_h$ . Une partie de la chaleur créée va passer via le nanofil sur l’autre îlot, qui va atteindre la température  $T_S$ . En notant  $G_w$  la conductance thermique du nanofil de silicium, et  $G_l$  la conductance des bras suspendus, on obtient les équations :

$$T_h = T_0 \frac{G_l + G_w}{G_l(G_l + 2G_w)} P \quad (1.50)$$

$$T_S = T_0 \frac{G_w}{G_l(G_l + 2G_w)} P \quad (1.51)$$

où  $P = I^2(R_h + R_l/2)$  avec  $R_h$  et  $R_l$  les résistances électriques respectives du nanofil de silicium et des bras de SiN.

Sur les courbes de conductivité thermique des nanofils (fig. 1.8), on peut observer un décalage du maximum vers de plus hautes températures lorsque le diamètre diminue. En effet, si la section des nanofils rétrécit, les diffractions des phonons à la surface dominent sur une plus large gamme de température le processus de diffraction inélastique phonon-phonon responsable de la décroissance de la conductivité thermique. Entre 20 et 60K, pour le fil le plus petit de 22 nm de diamètre, une déviation de la loi en  $T^3$  apparaît. Les auteurs incriminent une modification de la relation de dispersion pour expliquer ce phénomène, sans conclure plus précisément. Les températures sont toutefois beaucoup trop élevées pour observer un confinement des phonons dans ces nanostructures. Des expériences récentes mettent également en avant l’apparition du régime balistique pour expliquer cette déviation [22].

#### 1.6.4 Les mesures de transport thermique de nanotubes de carbones multi-parois individuels

Les prévisions théoriques estiment entre 3000 et 6000 W/mK la conductivité thermique des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), à comparer à celle du

diamant estimée entre 1000 et 2600 W/mK. Ce serait alors le meilleur conducteur thermique connu à ce jour. Or, une première mesure en 1999 d'un tapis de MWCNT par une méthode de self-heating n'indiquait qu'une valeur de 20 W/mK. Dans cette expérience, les nombreuses jonctions entre tubes contribuant à une forte résistance thermique peuvent expliquer cette très faible valeur [60]. Il faut cependant attendre 2001 pour que l'équipe de P.L. McEuen de l'université de Berkley de Californie fasse la première mesure de transport thermique à travers un unique MWCNT, et retrouve une valeur comparable aux prédictions théoriques (fig. 1.11).

C'est avec un dispositif et une méthode semblable à ceux de l'équipe de Majumdar que cette expérience a été réalisée (fig.1.10). Deux îlots suspendus munis

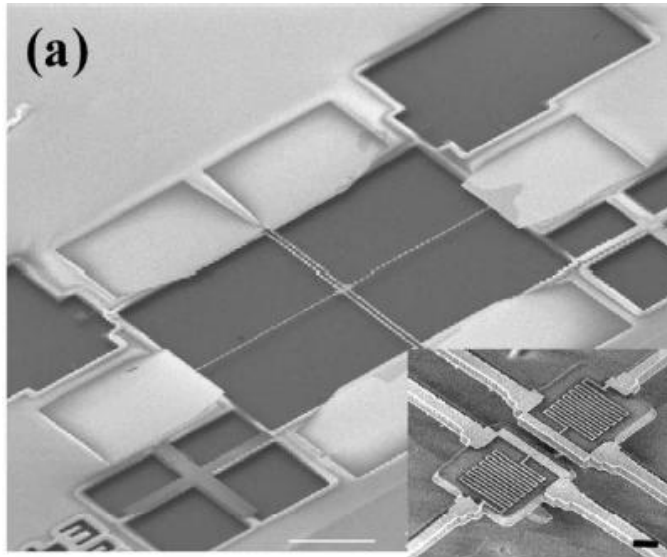


FIGURE 1.10 – Image MEB grande échelle du micro-dispositif suspendu. Deux îlots indépendants sont suspendus par des bras en nitrure de silicium de  $250\ \mu\text{m}$  de long comprenant des lignes de Pt qui connectent les microthermomètres aux plots de soudures. Dans l'encadré, zoom sur les îlots et leur résistance en platine (voir référence [46]).

de résistance thermométrique sont reliés par le nanofil à mesurer. Un fort courant chauffe l'une des 2 membranes, et l'élévation de température des deux parties est mesurée. En utilisant les équations 1.50 et 1.51, on en déduit la conductivité thermique du nanotube de carbone.

Cette expérience fait ressortir les propriétés mésoscopiques du transport des phonons des nanotubes de carbone, avec le rôle important du confinement et du régime balistique dans ces structures. En allant vers les basses températures, le nanofil se comporte comme un système 2D (la pente égale à 2.01), pour retrouver un comportement 3D similaire au graphite (pente de 2.50) (fig. 1.11). L'occupation de tous les états des phonons entre les parois du nanotube expliquerait ce comportement 2D pour les températures intermédiaires. Seule la surface participerait au transport de la chaleur. Le maximum de conductance est atteint pour 320K, température à partir de laquelle les diffractions inélastiques dominent les chocs élastiques.

Le défaut majeur de cette expérience réside dans les contacts entre le nanotube et les membranes. Le nanotube est simplement "collé" aux îlots par une fine couche

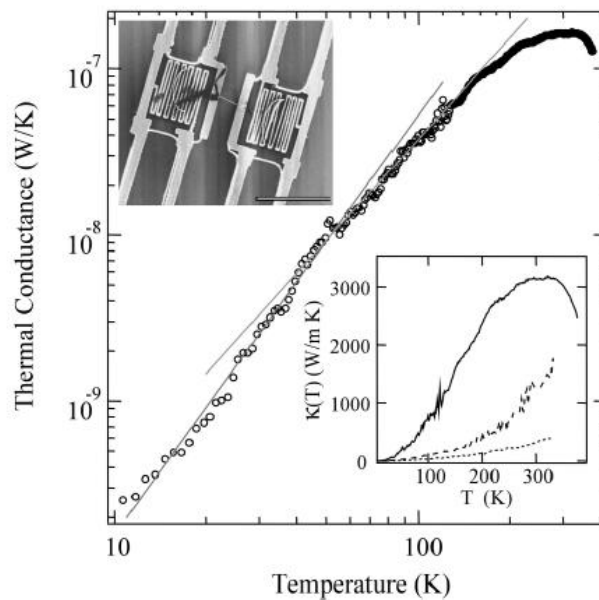


FIGURE 1.11 – La conductance thermique d’un MWCNT unique de 14 nm de diamètre. Les lignes solides représentent les fits linéaires des données en échelle log sur différentes gammes de température. Les pentes des lignes sont respectivement de 2.50 et 2.01. Dans l’insert du bas, la ligne pleine représente  $K(T)$  d’un MWCNT unique ( $d=14$  nm). La ligne cassée et les pointillés représentent respectivement un petit paquet de MWCNT ( $d=80$  nm) et un plus large paquet ( $d=200$  nm). Dans l’insert du haut, image MEB des îlots suspendus reliés par un unique MWCNT [46].

de Pt-Ti, ce qui entraîne une importante résistance thermique d’interface qui n’est pas pris en compte dans le traitement des données.

### 1.6.5 Mesures et applications des effets de la rugosité sur le transport des phonons

Trois ans après les premières mesures de Tighe *et al* [90], la même équipe améliore le dispositif de mesure, et compare des fils de GaAs non dopés et dopés [34]. Leurs mesures indiquent une meilleure conductance des fils non dopés, la présence d’impuretés dans les fils dopés entraînant un important terme de diffusion.

Auparavant, en 1998, l’équipe de Holmes de la même université s’était déjà intéressée à l’impact de la rugosité sur les propriétés de transport thermiques à basse température [41]. Ils ont étudié des structures bidimensionnelles en modifiant leur état de surface. Ils ont comparé des mesures de membranes de nitrure de silicium nues avec des membranes couvertes de nanoparticules d’argent, induisant une rugosité de surface factice. Pour des températures supérieures à 4K, la diffraction dans le matériau domine et l’état de surface n’intervient pas pour ces échantillons. Pour des températures inférieures à 0.2K, le transport est purement balistique. Entre ces deux températures, un régime mixte s’instaure, et les membranes dotées de nanoparticules voient leur conductance thermique chuter d’un facteur 5. Ces observations

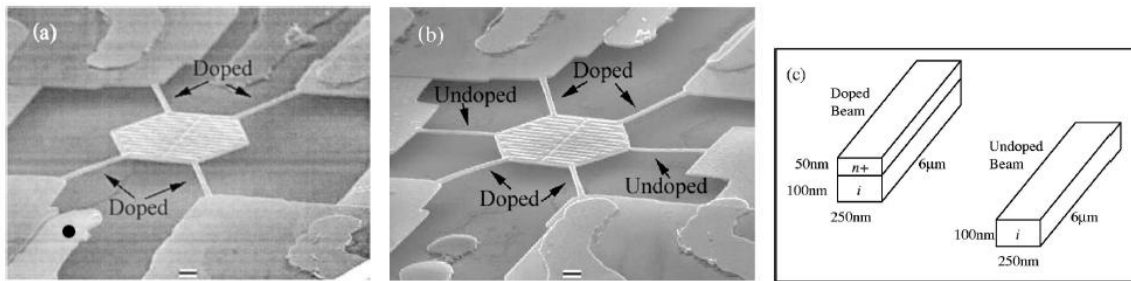


FIGURE 1.12 – Images MEB d’un dispositif témoin à 4 bras contenant les arrivées de courant (a) et d’un dispositif à 6 bras dont 2 n’ont pas de couche dopée en surface (b). En comparant la mesure de la conductance thermique entre ces 2 dispositifs, il est possible de déterminer la conductance des bras dopés et des bras non dopés (extrait de la référence [34]).

vont dans le sens de notre travail.

Certaines équipes utilisent en pratique cette propriété de réduction de la conductance thermique par les rugosités, en en créant volontairement dans leurs nanostructures. Ceci peut être d’un très grand intérêt en thermoélectricité, où un fort rendement de conversion d’énergie nécessite des matériaux avec la conductance thermique la plus faible possible [30, 40, 61]. Ainsi l’équipe de Davide Donadio fabrique des nanofils de silicium très fins à la surface amorphe et au coeur cristallin. Ils obtiennent ainsi à l’ambiante un matériau qui conserve une bonne conductivité électrique, et une mauvaise conductivité thermique, idéal pour la thermoélectricité.

### 1.6.6 Conclusion

Nous disposons désormais des outils théoriques pour étudier le transport des phonons dans des nanofils aux basses températures. Si l’on en croit les différents travaux récents, pour les très basses températures, le transport des phonons doit a priori être balistique au sein de ces structures. Pour des températures plus élevées, si la théorie de Casimir se confirme, le régime deviendrait purement diffusif. La transition entre les deux régimes fera certainement intervenir les grandeurs caractéristiques qui régissent le transport des phonons (libre-parcours moyen et longueur d’onde dominante) avec les dimensions caractéristiques des nanostructures (longueur, section, épaisseur et rugosité...). La géométrie du nanofil devrait également affecter profondément la valeur de la conductance thermique sur certaines plages de températures, où les longueurs caractéristiques coïncideront. Enfin, qu’en est-il réellement du coefficient de transmission des phonons entre le nanofil et les réservoirs ?

Nous explorons ainsi une physique passionnante, la physique des phonons, aux nombreux effets mésoscopiques escomptés, à la frontière du classique et du quantique, espérant par nos mesures éclairer les zones d’ombres qui entourent les secrets de ces quasi-particules.

# Chapitre 2

## Fabrication de nanofils cristallins et mesure de leur conductance thermique

### 2.1 Introduction

L'un des objectifs principal de cette thèse est de mesurer et de comprendre les phénomènes mésoscopiques qui régissent le transport des phonons dans des nanostructures à basse température.

L'étude expérimentale des propriétés thermiques à l'échelle mésoscopique, et particulièrement à basse température, présente de nombreuses difficultés. La réalisation d'échantillons à l'échelle du nanomètre nécessite des infrastructures et du matériel spécifiques : une salle blanche équipée, un microscope électronique à balayage pour les lithographies et la caractérisation, des bâtis de dépôts et du matériel de chimie adaptés aux différents matériaux utilisés (des métaux, des semi-conducteurs, des nanotubes de carbone, des polymères...). Les mesures électriques et thermiques mettant en jeu des signaux de l'ordre du nanoAmpère ou du zeptoJoule, requièrent une électronique très bas-bruit ultra-sensible en particulier dans le domaine des basses températures.

Pour mesurer la conductance thermique de nanostructures 1D, parmi les différentes voies possibles pour réaliser ce type d'expérience délicate, nous avons décidé de mettre en oeuvre la méthode  $3\omega$ , particulièrement adaptée aux structures unidimensionnelles suspendues. L'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes dispose en effet de l'équipement nécessaire à la fabrication d'échantillons analysables par cette technique, et des appareils de mesure et du système de cryogénie permettant d'appliquer cette méthode.

Le début de ce chapitre présente les principales méthodes de mesure du transport de la chaleur dans des nanostructures. Cette étude comparative justifie le choix d'adopter la méthode  $3\omega$ . Puis le protocole de fabrication des nanofils de silicium est exposé en détail. Enfin, nous aborderons les aspects techniques de la mesure par la méthode  $3\omega$  de la conductance thermique des nanofils.

## 2.2 Méthodes de mesure de la conductance thermique de nanofils

### 2.2.1 Les méthodes stationnaires

Une première méthode consiste à mesurer la conductance thermique des bras de suspension d'une membrane autosupportée [90]. Un thermomètre et un chauffage sont placés de part et d'autre des bras de suspension, de façon à créer un gradient de température entre la membrane et les réservoirs, et d'en déduire la conductance thermique des nanoponts. Le défaut majeur de cette technique réside dans la contribution importante des arrivées de courant du transducteur de la membrane. Pour des amenées de courant supraconductrices, si la température de mesure excède 20% de la température critique (celle à laquelle le matériau transite de l'état supraconducteur à l'état normal), la contribution des électrons non condensés devient importante, et peut éventuellement dominer celle des phonons du diélectrique.

Tighe et al. ont amélioré cette méthode par leurs mesures différentielles de membranes dotés de quatre bras tous recouverts d'un film mince supraconducteur, et de dispositifs dotés de six bras dont deux à nus. Ainsi ils s'affranchissent partiellement de la contribution parasite du supraconducteur, tant que la différence demeure suffisamment importante entre les deux systèmes pour conserver une sensibilité et une résolution conséquente.

La deuxième contrainte majeure de cette méthode est la fabrication du dispositif de mesure. Ces membranes nanostructurées sont délicates à concevoir, nécessitent plusieurs lithographies électroniques avec réalignement, et de nombreuses étapes de chimie et de dépôt.

Nous avons vu avec Shi et al. une approche similaire pour mesurer la conductance thermique de nanotubes de carbone, basé sur un dispositif de deux membranes possédant chacun un thermomètre [85]. L'échantillon est suspendu entre les deux membranes. L'interprétation des mesures peut s'avérer délicate, puisque il faut définir la quantité d'énergie exacte circulant à travers le nanofil, sachant que de la chaleur s'évacue à travers les bras de suspension des membranes. Les échantillons mesurés sont généralement rapportés (nanofils obtenus par croissance, nanotube de carbone etc...) et par conséquent possèdent une résistance thermique de contact importante avec le support de mesure. La présence de cette résistance thermique de contact en série perturbera fortement l'interprétation des données expérimentales de conductance thermique.

### 2.2.2 Méthode de caractérisation optique des propriétés thermiques : les expériences pompe-sonde

Cette technique optique permet de caractériser les propriétés thermiques à l'échelle micro et nanométrique, et peut être adaptée à la caractérisation des nanofils de silicium. Développée depuis les années 70, elle utilise des lasers femto-seconde pour exciter et analyser des échantillons. Non destructive et ne nécessitant aucune connectique de mesure, elle est particulièrement adaptée à la caractérisation des MEMS.

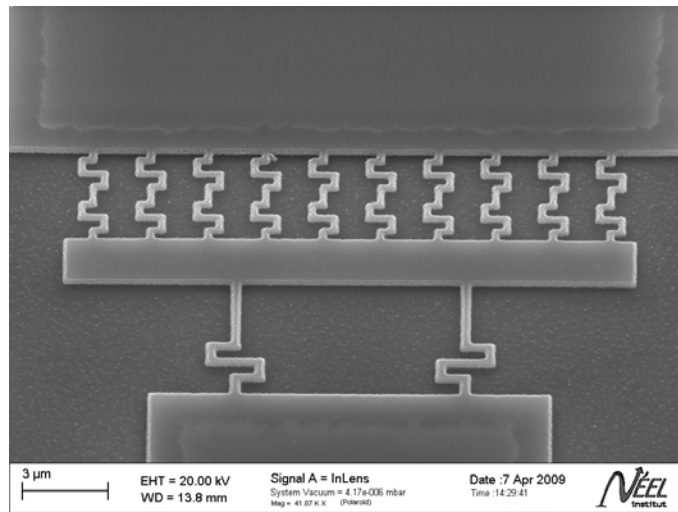


FIGURE 2.1 – Images MEB d’une membrane suspendue par des bras à la géométrie dite créneau. L’objectif est de chauffer la membrane, et de mesurer la température de part et d’autre des bras de suspension, pour remonter à la valeur de la conductance thermique des nanobras (cf chapitre 6).

Un faisceau laser d’impulsion ultra-courtes (de quelques femto secondes) est séparée en deux parties : la première (la pompe), très intense, excite l’échantillon à caractériser ; la deuxième (la sonde), beaucoup moins puissante et décalée dans le temps, permet d’analyser les effets physiques induits par la première, en mesurant le faisceau réfléchi par exemple. En contrôlant la différence de chemin optique, il est possible d’analyser l’évolution de la température dans le temps. La résolution spatiale est de l’ordre de  $1 \mu\text{m}$  et la résolution temporelle de l’ordre de la picoseconde. Les plages de travail sont typiquement de 50 fs à 10 ns, les temps les plus courts permettant de remonter aux phénomènes acoustiques, les temps les plus longs donnant des informations sur la diffusion de la chaleur au sein de l’échantillon.

Des membranes suspendues par des nanofils étudiées par un laser femtoseconde devraient permettre de caractériser le transport de la chaleur à travers les nanoponts. Des premiers tests à l’ambiante en partenariat avec l’équipe de Stephan Dilhaire du laboratoire CPMOH de l’université de Bordeaux ont démontré le potentiel de cette méthode de caractérisation. Sur les membranes de silicium, de l’aluminium de 30 nm d’épaisseur a été déposé pour la mesure, la réflectivité de ce métal étant bien connue, et bien plus élevée que celle du silicium, garantissant un meilleur signal (fig. 2.3)

Les courbes de réflectance du faisceau ont permis de remonter à la valeur de l’épaisseur de métal déposé (fig. 2.4). Il a été démontré dans les expériences de cette thèse que l’on peut réaliser des membranes de silicium suspendues recouvertes d’aluminium dont les bras eux seraient nus et dépourvus de ce métal. La caractérisation thermique de ce type d’échantillon est d’un intérêt considérable, puisque elle permettrait de remonter aux propriétés de conductance des phonons de ces nanofils de silicium sans risque de biais de mesure (contribution parasite des arrivées de courant). Comme illustration, nous pouvons citer un article publié cette année dans le journal *Physical Review B*, une collaboration de plusieurs équipes a pu caractériser



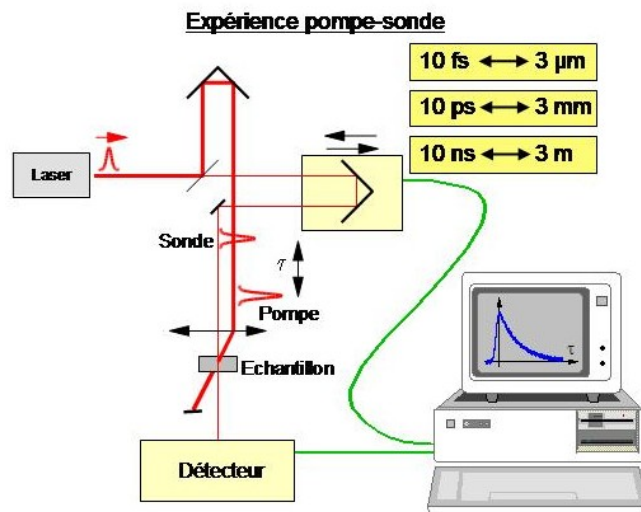


FIGURE 2.2 – Schéma de la méthode pompe sonde : un cube polariseur séparateur de faisceau partage de façon asymétrique le faisceau laser initial en deux faisceaux décalés. La première impulsion intense excite l'échantillon, la deuxième beaucoup plus faible analyse l'impact de l'apport d'énergie (image issue du site <http://www.lasur-femto.cnrs.fr/>).

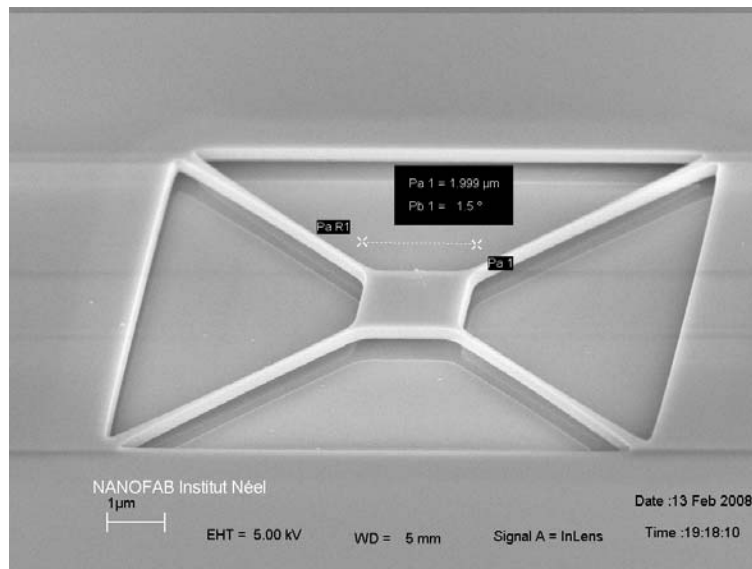


FIGURE 2.3 – Membrane de silicium de 2  $\mu$ m de côté et 200 nm d'épaisseur, recouverte d'une couche de 30 nm d'aluminium.

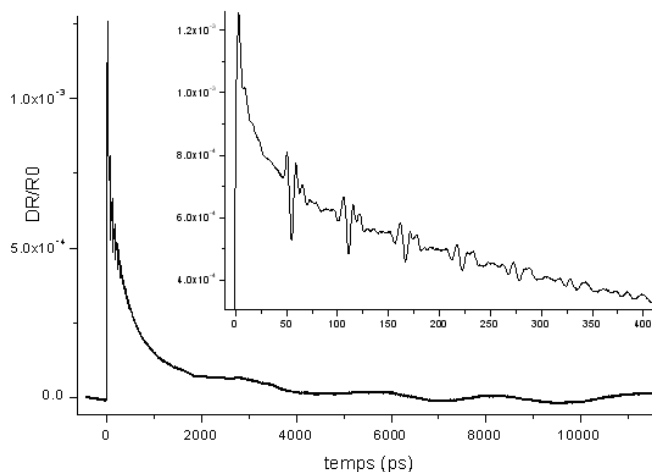


FIGURE 2.4 – Mesure de la variation relative de la réflectivité des membranes recouvertes d’aluminium. Dans l’encart, zoom sur la première nanoseconde. On observe une oscillation sur les temps longs correspondant à un mode de vibration mécanique de la membrane. Sur les temps courts dans l’encart, les perturbations hautes fréquences représentent la propagation d’une onde acoustique dans l’épaisseur de la membrane. Différentes réflexions acoustiques de cette onde faisant des allers-retours sont provoquées par les interfaces entre les couches, le traitement de ce signal permet de remonter à l’épaisseur du silicium et de l’aluminium.

les phonons acoustiques de membranes similaires de silicium à l’ambiante [43].

Il faut combiner un laser femto-seconde et le système pompe-sonde avec un cryostat à dilution pour avoir accès à la physique mésoscopique de ces échantillons à basse température. Une telle expérience, non réalisée à ce jour, permettrait de caractériser les propriétés thermiques de ces nanostructures sans avoir recourt à des dépôts de thermomètre.

### 2.2.3 La méthode $3\omega$

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une méthode relativement différente des méthodes de mesure de conductance thermique de nanofils présentées jusqu’ici. En effet, la méthode  $3\omega$  développée ces dernières années à l’Institut Néel permet la mesure directe d’objet unique suspendu, même si ceux-ci sont de très petite taille, quelques dizaines de nanomètres.

Cette méthode est particulièrement adaptée à la mesure de nanofils. Initialement conçue pour mesurer la conductance thermique de couches minces [12, 93], son adaptation à la mesure de nanofils a été proposée par Lu Yi et Wang [55], et commence à être utilisée pour caractériser le transport de la chaleur dans des nanofils et des nanotubes [11, 23].

En résumé, un transducteur, c’est à dire un élément qui servira à la fois de thermomètre et de chauffage, est déposée sur le nanofil de silicium. La principale contrainte imposée à ce matériau est de transporter la chaleur de façon négligeable par rapport au nanofil diélectrique. Aux températures qui nous concernent, nous considérons que le silicium est un matériau isolant électrique.

La méthode consiste à appliquer un courant alternatif à la fréquence  $f$  dans

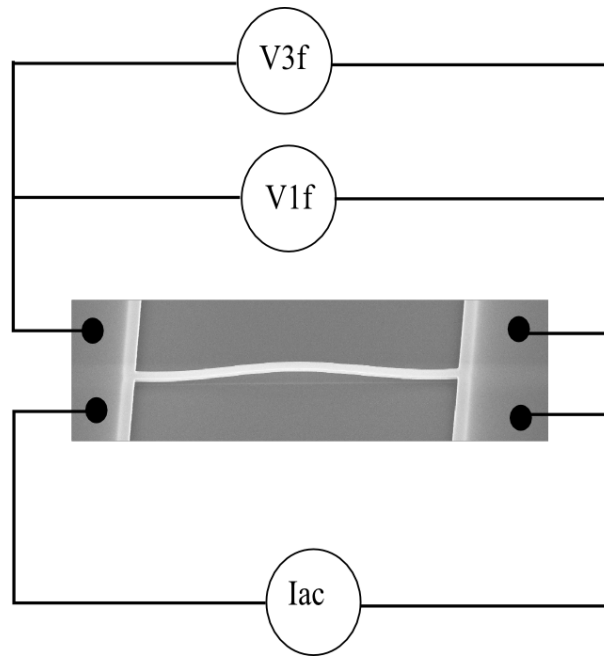


FIGURE 2.5 – Schéma explicatif de la méthode  $3\omega$ . En faisant circuler un courant alternatif  $I_{ac}$  à la fréquence  $f$  dans le nanofil, et en mesurant la tension électrique variant également à la fréquence  $f$  et la composante harmonique à  $3f$   $V_{3\omega}$ , il est possible de remonter à la valeur de la conductance thermique de l'échantillon.

la couche thermométrique, ce qui échauffera le nanofil sous-jacent ; le centre de la nanostructure étant le point le plus chaud. La puissance par effet Joule est égale à  $RI^2$ ,  $R$  la résistance électrique du transducteur et  $I$  la valeur RMS du courant. Cette puissance varie à la fréquence  $2f$ , entraînant une oscillation de la température et de la résistance du transducteur fortement dépendante de ce paramètre. Ainsi cette résistance variant à  $2f$  et ce courant oscillant à  $1f$  vont créer une tension oscillant à  $3f$ , qui, comme nous allons le démontrer, est inversement proportionnelle à basse fréquence à la conductance thermique de l'ensemble nanofil-transducteur. Inversement, à haute fréquence, nous verrons que ce signal permet de remonter à la valeur de la capacité calorifique du couple nanofil-transducteur.

En mesurant cette tension  $V_{3\omega}$  à l'aide d'une détection synchrone, nous pourrions déterminer la valeur de la conductance thermique du nanofil de silicium en fonction de la température (fig. 2.5 et fig. 2.6).

Soulignons le fait que les protocoles expérimentaux basés sur un gradient dynamique permettent de réaliser des mesures sur une large gamme de température en un très court laps de temps. Les méthodes stationnaires nécessitent souvent un temps très long d'atteinte de l'équilibre (plusieurs heures pour couvrir des gammes de températures semblables aux nôtres), les protocoles dynamiques seulement quelques secondes, le temps de moyenner les oscillations.

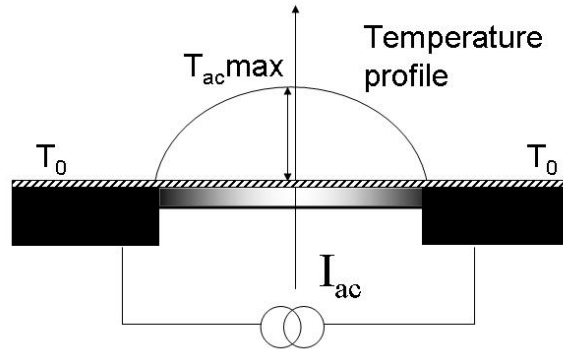


FIGURE 2.6 – Profil en température le long du nanofil dans le cas d’une mesure par la méthode  $3\omega$ , l’élévation de température maximum se trouve au centre du nanofil. Les plots extérieurs jouent le rôle de réservoir thermique.

### Relation entre la composante à $3f$ de la tension électrique aux bornes du nanofil et sa conductance thermique

Considérons un nanofil entre deux ou quatre plots connecté en configuration quatre pointes. Les deux connexions extérieures permettent d’appliquer un courant, et les deux soudures intérieures permettront de mesurer la tension résultante. Pour assurer l’isolation thermique, le nanofil est suspendu. L’échantillon est maintenu dans un vide primaire de façon à limiter la condensation des gaz lors de la mise à froid. Aux basses températures, l’échange de chaleur radiatif obéissant à la loi de Stephan-Boltzmann est négligé ( $<10^{-14}\text{W/K}$ ). Dans une telle configuration, le transport de la chaleur au sein du nanofil est régi par l’équation suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) - k \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) = P = \frac{I_0^2 \sin^2(\omega t)}{LS} [R + R' (T(x, t) - T_0)] \quad (2.1)$$

où  $P$  est la puissance créée par effet Joule dans le nanofil par le courant  $I_0 \sin(\omega t)$ ,  $C_p$  la chaleur massique (en  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ),  $k$  la conductivité thermique,  $R$  la résistance électrique,  $\rho$  la densité massique de l’échantillon à la température  $T_0$  du substrat,  $R' = (dR/dT)_{T_0}$ ,  $L$  la longueur du nanofil et  $S$  la section. La température aux deux extrémités du nanofil et en son centre pour  $t = -\infty$  est fixée à  $T_0$ .

En posant  $\Delta(x, t) = T(x, t) - T_0$  la variation de température,  $\alpha = k/\rho C_p$  le coefficient de diffusion thermique,  $b = I_0^2 R/\rho C_p L S$  et  $c = I_0^2 R'/(\rho C_p L S)$ , l’équation précédente se réécrit simplement :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta(x, t) - \alpha k \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Delta(x, t) - c \sin^2(\omega t) \Delta(x, t) = b \sin^2 \omega t \quad (2.2)$$

En traitant cette équation à l’aide des séries de Fourier, Lu, Yi et Zhang introduisent la constante de temps thermique caractéristique  $\gamma \equiv L^2/\pi^2 \alpha$ , qui va permettre de définir dans quel régime, haute ou basse fréquence, se situe la mesure. Les variations en température donnent naissance à des variations  $\delta R$  de la résistance qui peuvent également être décomposées en série de Fourier :

$$\delta R = R' \Delta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^n]^2}{2\pi n^4} \left[ 1 - \frac{\sin(2(\omega t) + \phi_n)}{\sqrt{1 + \cot^2 \phi_n}} \right] \quad (2.3)$$

La tension aux bornes du nanofil s'obtient en multipliant  $R + \delta R$  à  $I_0 \sin \omega t$ , et possède une composante à  $3\omega$  issue du produit des fonctions sinus à  $1\omega$  du courant et à  $2\omega$  de la variation de la résistance. Cette tension  $V_{3\omega}(t)$  se décompose en série de la même manière que la variation de la résistance. Le terme pour  $n = 2$  s'annule. A basse fréquence, le terme correspondant à  $n = 1$  domine largement, et si on se limite à cette valeur, l'erreur relative n'est que de l'ordre de  $3 * 10^{-4}$  :

$$V_{3\omega}(t) \approx \frac{2I_0^3 L R R'}{\pi^4 k S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2} \sin(3\omega t - \Phi)} \quad (2.4)$$

où

$$\tan(\Phi) \approx 2\omega\gamma \quad (2.5)$$

$I$  est la valeur RMS de  $I_0 \sin(\omega t)$  et  $V_{3\omega}$  celle de  $V_{3\omega}(t)$

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 L R R'}{\pi^4 k S \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \quad (2.6)$$

La notion de conductance thermique  $K$  étant plus adaptée que celle de conductivité  $k$  à nos échelles mésoscopiques, en notant  $\alpha = -\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$  le coefficient en température du nanofil, cela donne :

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 R^2 \alpha}{\pi^4 K \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \quad (2.7)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} V_{3\omega} = \frac{4I^3 R^2 \alpha}{\pi^4 K} \quad (2.8)$$

En contrôlant le courant appliqué  $I_0 \sin \omega t$ , en mesurant la résistance  $R$  de l'échantillon et son évolution en fonction de la température pour déduire  $\alpha$ , puis en mesurant la composante à  $3\omega$  de la tension aux bornes du nanofil, nous pouvons obtenir directement la valeur de la conductance thermique du nanofil avec une faible erreur. Pour un courant oscillant à suffisamment basse fréquence, le terme  $\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2} \approx 1$ , et la tension  $V_{3\omega}(f)$  peuvent être considérés comme constant. Pour mesurer la conductance thermique de nos nanofils, nous travaillons habituellement autour de 8 Hz. En mesurant la phase du signal, via l'équation 2.5 qui relie cette phase au coefficient de diffusion thermique, nous pourrions également déduire de ces mesures la chaleur spécifique (en J/K) de l'échantillon suspendu.

Une autre manière d'obtenir cette capacité thermique est de mesurer la tension  $V_{3\omega}$  à haute fréquence, quand  $\omega\gamma \rightarrow \infty$  :

$$V_{3\omega} \approx \frac{I^3 R^2 \alpha}{4\omega c_p} \quad (2.9)$$

Le choix de cette technique de mesure va imposer des contraintes spécifiques sur la conception des différentes géométries que nous souhaitons étudiées. L'équipement de la salle blanche de NANOFAB, le service électronique et le service de

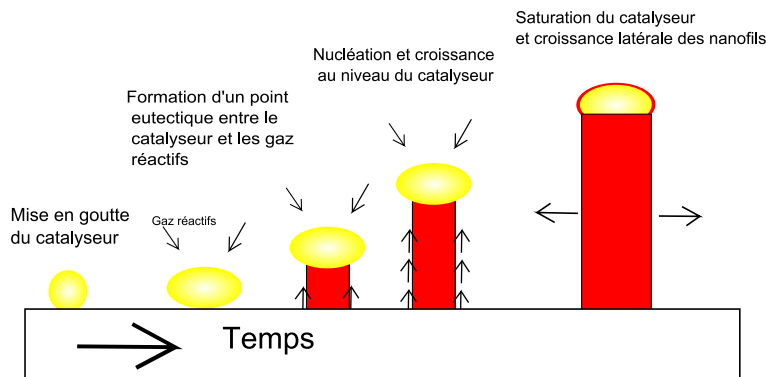


FIGURE 2.7 – Schéma explicatif de la croissance VLS de nanofils et de nanotubes : la taille des nanoparticules catalyseurs fixe le diamètre des nanostructures. Dans une enceinte sous vide, sur un substrat, un film mince d'un matériau catalyseur (Au, Fe, Ni...) se parcellise en agrégats nanométriques sous l'effet de la température et de gaz réactifs ( $H_2, NH_4...$ ). Des gaz actifs ( $C_2H_2$  ou  $CH_4$  pour des nanotubes de carbone) ou des particules ionisées contenant les atomes constitutifs du futur nanofil circulent à débit contrôlé, et viennent réagir avec les gouttelettes de catalyseur, formant un mélange au point eutectique. La base de la goutte se solidifie dans une phase cristalline dépendant de la température et de la pression, constituant des nanofils ou des nanotubes sur certaines plages de ces paramètres.

cryogénie du laboratoire, ainsi que l'expertise en physique thermique de l'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes offrent le cadre idéal pour réaliser cette étude expérimentale.

## 2.3 Fabrication des nanofils suspendus

Pour usiner des nanostructures, pouvoir les connecter et mesurer leurs propriétés thermiques ou électriques, deux approches existent actuellement. Des méthodes de croissance chimique, dites "bottom-up", telle la technique VLS (Vapor Liquid Solid) (fig. 2.7), permettent de réaliser des réseaux denses et étendus de nanofils ou de nanotubes sur des substrats adaptés. Immergés dans un liquide, typiquement l'isopropanol, ils sont détachés des substrats de croissance par ultrasons. Une petite quantité de la solution saturée de nanoparticules est alors déposée sur un deuxième substrat, souvent du silicium recouvert d'une couche d'oxyde. Le liquide s'évapore et les nanofils restent en surface. Ils sont repérés et localisés à l'aide d'une technique de microscopie à haute résolution. Puis des couches de différents matériaux sont lithographiées successivement de façon à concevoir un dispositif de mesure recouvrant les extrémités du nanofil. Au final, le nanofil est suspendu en attaquant une couche sacrificielle supérieure du substrat.

L'inconvénient de ce type de dispositif est la présence d'une importante résistance thermique entre les nanofils et les plots de connexion, et d'une barrière en énergie pour les électrons dite de Schottky. Ces résistances peuvent dominer les phénomènes de transport électrique et thermique, et fortement perturber l'interprétation des mesures. Le titane est souvent choisi comme matériau pour réaliser des plots de contacts, présentant de plus faibles barrières que les autres métaux.

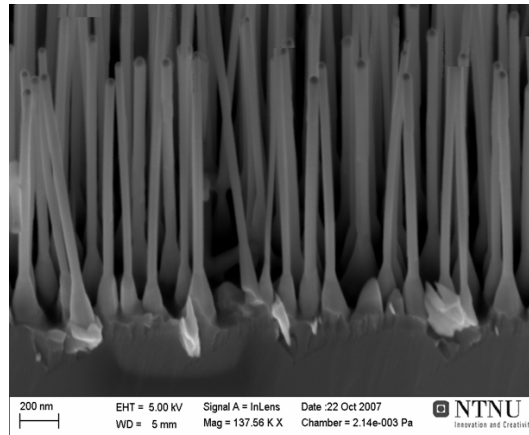


FIGURE 2.8 – Images MEB de nanofils de silicium obtenus pas croissance VLS à l'aide de catalyseur d'or.

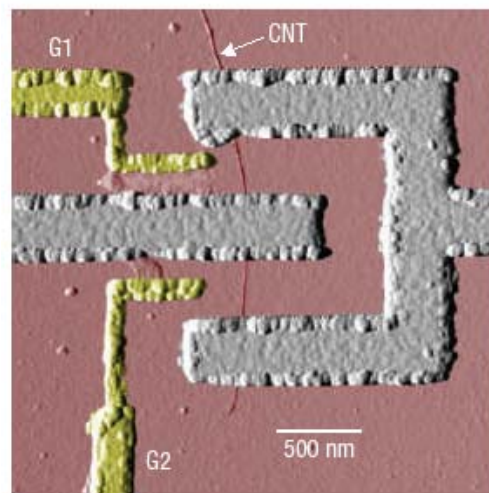


FIGURE 2.9 – Image AFM d'une boucle Squid en Pd/Al avec des jonctions de 200 nm de long composées d'un nanotube de carbone mono-parois [26].

La deuxième méthode "top-down", celle que nous avons adoptée, consiste à usiner par lithographie électronique les nanofils. Ils seront ensuite suspendus par gravure chimique entre deux réservoirs. La fabrication de ces nanostructures monolithiques (fabrication dans la masse) assure de très bons contacts thermiques.

Pour notre objectif de mesure de transport de phonon dans des nanostructures, les nanofils semi-conducteurs cristallins (Si, Ge) ou isolant amorphe ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sont tout à fait adaptés. Nous avons sélectionné des substrats de silicium (semiconducteur et cristallin) et de nitrure de silicium non dopés (isolant amorphe), deux matériaux fabriqués industriellement avec une grande pureté, très peu de défauts et un très faible taux de dopage, pour fabriquer les nanofils mesurés par la méthode  $3\omega$ .

### 2.3.1 Fabrication des nanofils de silicium suspendus

#### Les nanofils issus du LETI

Les premiers nanofils de silicium mesurés au cours de cette thèse ont été réalisés par le CEA-LETI (fig. 2.10) à partir de substrats de SOI (Silicon On Insulator) de la société SOItec. Ces matériaux sont composés d'un massif de silicium de  $500\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, d'une fine pellicule intermédiaire de  $400\ \text{nm}$  à  $1\ \mu\text{m}$  d'oxyde de silicium, et d'une couche supérieure de  $50$  à  $200\ \text{nm}$  de silicium cristallin très peu dopé.

La géométrie des nanofils est déterminée par une lithographie électronique réalisée à partir d'une résine négative (Sumitomo). La gravure ionique des nanofils est réalisée en utilisant la résine comme masque puis les nanofils sont libérés de la couche d'oxyde par une attaque acide (HF) en phase vapeur ; le détail du procédé est décrit à la fig. 2.10. Quatre types de nanofils aux motifs différents ont été fabriqués : des nanofils droits, des nanofils créneaux, des nanofils profilés et des nanofils sinusoïdaux (fig. 2.11). Pour chaque catégorie, ils existent en différentes largeurs,  $50$ ,  $100$  et  $200\ \text{nm}$ , et en différentes longueurs,  $5$ ,  $7$ ,  $10$ ,  $12$  et  $15\ \mu\text{m}$ . Les résultats présentés dans les chapitres 3 et 4 ont été principalement obtenus sur des nanofils issus de cette fabrication (fig. 2.10). Cela fait donc un total de  $60$  nanofils distincts, par la géométrie ou les dimensions. Le CEA-LETI nous a fourni  $6$  plaquettes de SOI de huit pouces de diamètre contenant chacune  $3600$  échantillons de ces différentes configurations. Malheureusement, la quasi-totalité des nanofils de  $50\ \text{nm}$  de large, une fois la couche de NbN déposée, s'effondrent sous la contrainte de la couche thermométrique et touchent le substrat. Ils seront donc inutilisables pour les mesures de conductance thermique.

#### Les nanofils fabriqués à NANOFAB

En parallèle des nanofils fabriqués par le LETI, nous avons développé la fabrication de nanostructures suspendues au pôle NANOFAB de l'Institut Néel. La maîtrise de la fabrication de nanofils dans l'équipe permet d'avoir plus de flexibilité dans la conception des nanofils et par conséquent ouvre des perspectives d'étude élargies. Nous pouvons désormais adapter la taille des nanofils et leur géométrie à notre convenance, en fonction des problèmes abordés et de l'évolution de notre compréhension des aspects mécaniques et thermiques de ces nanostructures.



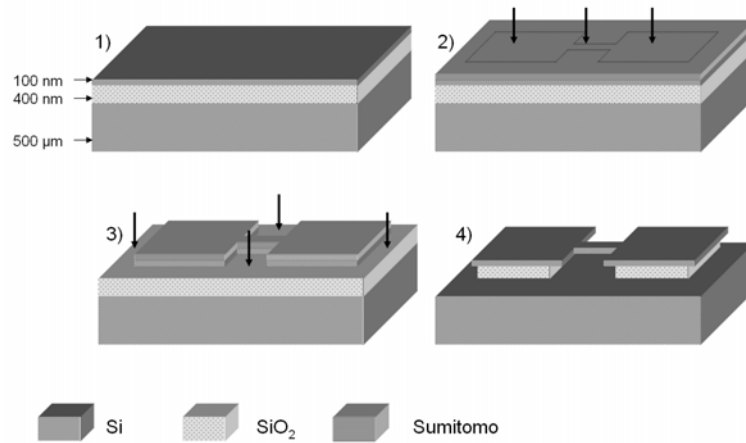


FIGURE 2.10 – Etapes de fabrication du LETI des nanofils de silicium. Etape 1, le substrat de SOI est recouvert d'une résine électrosensible négative. Etape 2, la résine négative est insolée par le faisceau du MEB, venant dessiner les nanofils et les plots de connexion. S'en suit une étape de développement où la résine qui n'a pas été traversée par le faisceau est enlevée de l'échantillon. Etape 3 : gravure ionique de la couche supérieure de silicium, le plasma attaque le silicium jusqu'à la couche d'oxyde, exceptées les zones protégées par la résine. Puis la résine est retirée par de l'acétone. Etape 4 : suspension des nanofils sous un flux de vapeurs d'acide fluorhydrique qui attaque la couche d'oxyde.

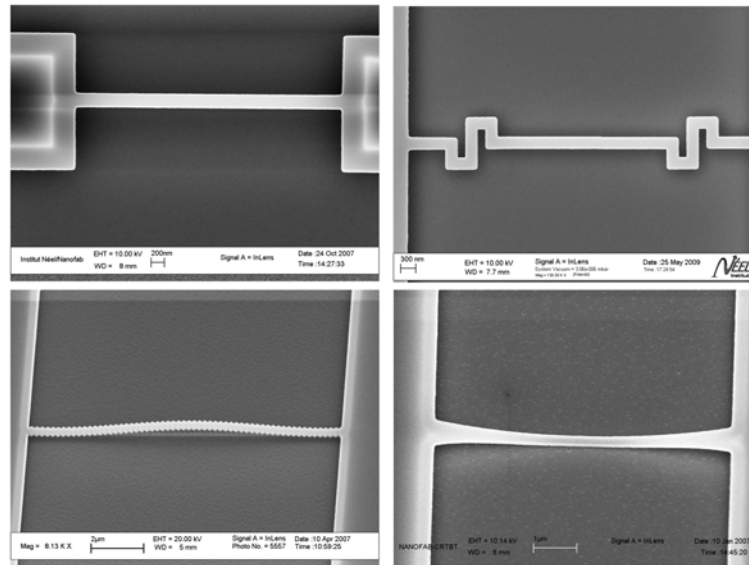


FIGURE 2.11 – Images des 4 types d'échantillons fournis par le LETI : un nanofil droit de  $3\mu\text{m}$  de long et  $200\text{ nm}$  de large, un nanofil créneau d'une longueur totale de  $10\mu\text{m}$  de long et  $200\text{ nm}$  de large, un nanofil au bord usiné sinusoïdalement (période de  $200\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 0.1$ ) de  $7\mu\text{m}$  de long et  $150\text{ nm}$  de large, et un nanofil évasé aux extrémités de  $7\mu\text{m}$  de long et de  $200\text{ nm}$  de large, qui s'est écroulé après le dépôt de  $30\text{ nm}$  de NbN.

Une puce de 1 cm<sup>2</sup> de SOI va subir les différentes étapes de fabrication, permettant d'obtenir à la fin plusieurs échantillons complets (les nanofils suspendus et leurs plots). Cette souplesse de fabrication permet l'inventivité et la prise de risque. Typiquement, 60 échantillons différents par puce sont fabriqués en parallèle, ce qui correspond à 4 heures d'utilisation consécutive du microscope électronique lors de l'étape d'insolation, en prenant en compte le temps de réglage de l'appareil. 35 puces dédiées à la fabrication de nanofils et de réseaux ont été réalisés au cours de ces 3 années.

Différentes géométries ont pu être testées en particulier la fabrication de nanofils très profilés, de réseaux de nanofils en parallèle (fig. 2.14) ou encore de membranes nanométriques suspendues de silicium (fig. 2.14), bases des nanocapteurs présentés chapitre 6 ainsi que des NEMS pour les études de nanomécanique.

Nous présentons ici le protocole mis au point qui diffère un peu de la méthode de fabrication du LETI (fig.2.10). Nous utilisons les mêmes types de substrat SOI que ceux utilisés par le LETI. Une résine positive cette fois est utilisée (PMMA), ce qui nécessitera une étape supplémentaire dans le procédé de fabrication. Puis l'échantillon est introduit dans le MEB (Microscope Electronique à Balayage). Le faisceau d'électrons est alors programmé pour venir dessiner les motifs des nanofils et des plots, les temps d'insolation fixeront les tailles des motifs que l'on souhaite obtenir. Là où le faisceau frappe la résine électro-sensible, les électrons brisent les chaînes de polymère. La résolution de la lithographie, donc la limite de taille des motifs de nos futurs nano-objets, est fixée par différents paramètres : la taille de la poire de diffusion des électrons dans les différentes couches, par l'épaisseur de la résine, par le temps d'exposition etc... Puis la résine est développée dans un mélange de MIBK/IPA : cette solution dissout la résine positive qui a été insolée, les chaînes de polymères intacts résistant à l'attaque chimique.

L'échantillon est alors introduit dans un bâti de dépôt à effet Joule, et une couche de l'ordre de 40 nm d'aluminium est uniformément déposée (fig. 2.12). Tout le substrat est alors recouvert de la fine couche de métal. La résine sous-jacente n'ayant pas été insolée est alors retirée, emportant l'aluminium déposé dessus. Il ne reste du métal que sur les zones précédemment insolées : c'est le processus typique de "lift-off". Les bandes d'aluminium restantes serviront de masque mécanique pour les gravures ioniques à venir. L'échantillon subit alors une étape de gravure ionique réactive (Reactive Ionique Etching) dans un réacteur adapté pour attaquer la couche supérieure de silicium non protégée par le masque métallique jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit en surface (la vitesse d'attaque du métal est négligeable par rapport à celle du silicium)(fig. 2.13). L'échantillon est bombardé par un plasma qui réagit en surface pour former un composé volatil avec les atomes arrachés. Le gaz à l'origine du plasma est du SF<sub>6</sub> dont la réaction avec le silicium produit du SiF<sub>4</sub> évacué par pompage.

Une fois les structures de silicium dégagées sur leurs flancs, l'échantillon est immergé dans une solution fortement basique (MF319) pour dissoudre le masque d'aluminium.

De la couche supérieure de silicium, seuls les nanofils séparés du massif par la couche d'oxyde sont conservés. Ils sont isolés électriquement du silicium massif par la couche d'oxyde enterrée. L'échantillon est alors plaqué électrostatiquement sur

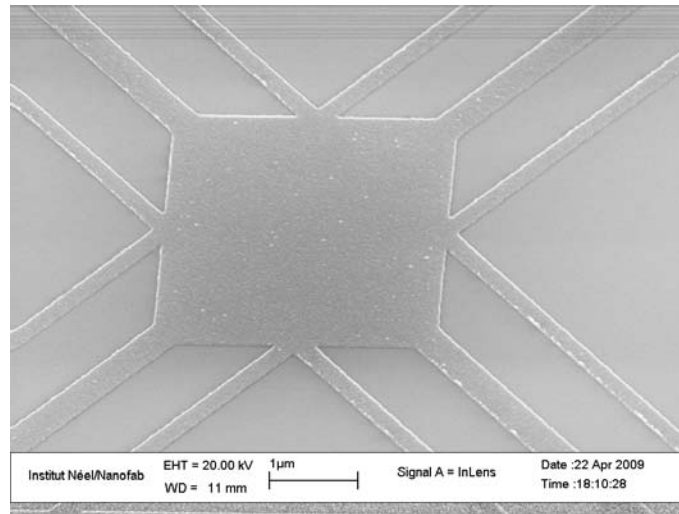


FIGURE 2.12 – Masque d'aluminium d'une future membrane suspendue après l'étape de "lift-off"

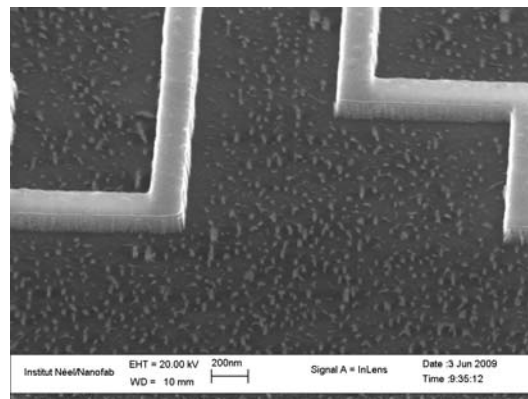


FIGURE 2.13 – Image MEB d'un nanofil créneau après gravure ionique : le masque d'aluminium a protégé les motifs en silicium de l'attaque

un porte-substrat chauffant en téflon, et placé à quelques millimètres d'une solution d'acide fluorhydrique (HF). Des vapeurs de HF viennent attaquer chimiquement l'oxyde, tout en étant inertes vis-à-vis du silicium. Au bout de quelques minutes, la couche d'oxyde sous le fil de silicium a été entièrement gravée, et le fil se retrouve libéré. Les réservoirs eux sont comparativement extrêmement larges, et restent solidaires de la couche d'oxyde.

Une fois l'échantillon suspendu, des composés fluorés polluent la surface. Si aucune mesure n'est prise, il ne sera pas possible de déposer un bon thermomètre sur les nanofils, la couche fine de NbN réagissant avec ces éléments et perdant ses propriétés électriques essentielles. La résistivité d'un thermomètre pollué croît entre autre d'un facteur 10, devenant inadaptée à nos appareils de mesures. Une étape critique dans ce protocole de fabrication est le nettoyage des nanofils pour se débarrasser de ces composés fluorés. Depuis seulement juillet 2009, après plusieurs protocoles de nettoyage testés, la résistivité des thermomètres déposés sur les nanofils est devenue la même pour nos échantillons et ceux du LETI, démontrant que nos nanofils de silicium suspendus ont été purifiés. La fin du chapitre 3 présente les premières mesures de la conductance thermique d'un réseau de 10 nanofils droits.

Nous avons pu ainsi varier les dimensions et les géométries des nanofils, optimisant les contraintes mécaniques et les limites de fabrication.(fig. 2.14)

### 2.3.2 Fabrication des nanofils de nitrure de silicium (SiN)

Les nanofils de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) vont permettre d'étudier le transport des phonons dans des structures 1D pour un matériau très différent du silicium. En effet, la température de Debye et la vitesse du son du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont supérieures à celles du silicium, garantissant des effets mésoscopiques à plus haute température.

Le protocole de fabrication de ces structures est actuellement en développement, mais les premiers tests sont encourageants. L'étape de RIE y est beaucoup moins destructrice, ces nanofils ont une rugosité bien plus faible. Seule l'étape de suspension diffère dans le procédé de fabrication.

Le substrat initial est formé de deux fines couches externes de 200 nm de SiN et d'une couche interne de silicium épaisse de 500  $\mu\text{m}$ . Après avoir dessiné les motifs des réservoirs et des fils de SiN au MEB, le nitrure de silicium est gravé par RIE jusqu'au silicium monocristallin. Les fils sont alors suspendus en effectuant une gravure sélective et isotrope du silicium.. Le gaz utilisé est le difluorure de xenon ( $\text{XeF}_2$ ), et des premiers tests sont en cours en collaboration avec l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale) de Paris.

### 2.3.3 Les principales géométries développées et leurs propriétés mésoscopiques particulières

La géométrie des nanofils a un impact majeur sur la conductance thermique. Elle entraîne des effets mésoscopiques modifiant profondément le transport des phonons, effets qui n'ont pratiquement jamais été mesurés jusqu'à aujourd'hui. Dans cette partie, je vous présenterai les différentes géométries d'échantillons fabriqués par le

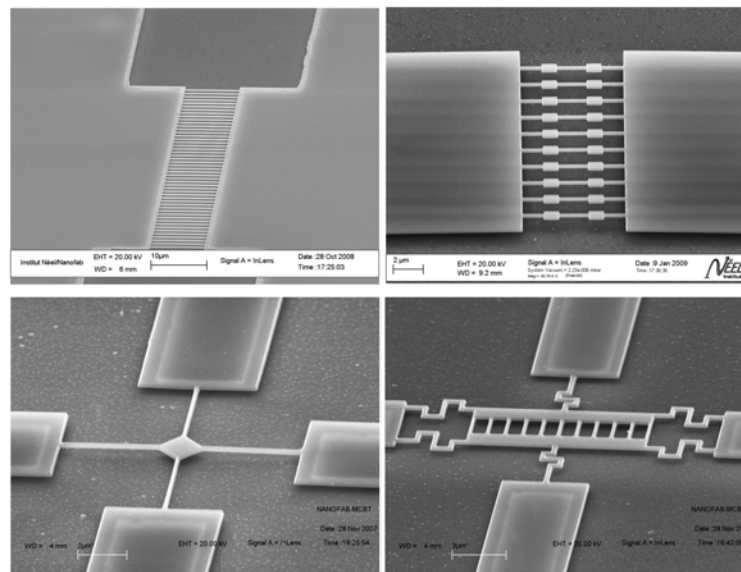


FIGURE 2.14 – Image MEB d'échantillons réalisés à NANOFAB au cours de cette thèse. Des réseaux de nanofils et des membranes suspendues ont été développés pour l'étude des propriétés thermiques à l'échelle mésoscopique. En haut à gauche, un réseau de 50 nanofils droits d'une longueur de  $8\mu\text{m}$  et d'une section de  $200\times 200\text{ nm}^2$ . En haut à droite un réseau de 10 nanofils de  $5\mu\text{m}$  de longs présentant des cavités, qui peuvent entraîner une diminution de la conductance thermique [42,67,89]. En bas à gauche une membrane de silicium suspendue de  $1\mu\text{m}$  de côté, et en bas à droite un premier prototype de futurs capteurs suspendus pour la mesure par une méthode statique de la conductance thermique des nanobras de suspension (chapitre 6).

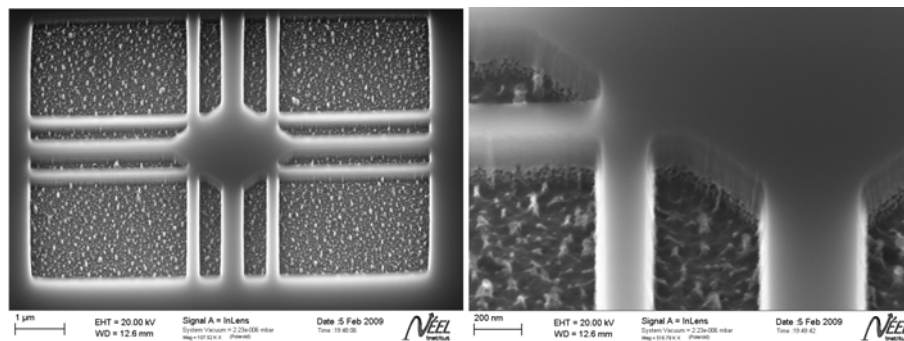


FIGURE 2.15 – Image MEB d'une future membrane en nitrure de silicium après l'étape de gravure RIE et avant suspension. Les flancs de la nanostructure sont particulièrement lisses, bien moins rugueux que pour des échantillons similaires en silicium

LETI ou par nos soins, et leurs influences théoriques sur le transport de la chaleur, mesurer ces propriétés mésoscopiques étant notre objectif.

### Les nanofils aux extrémités profilées et l'augmentation du coefficient de transmission

La différence de densité d'états des phonons entre les nanofils 1D et les réservoirs 2D ou 3D pour des jonctions abruptes est responsable d'une importante résistance thermique. Pour limiter cette résistance, il semble naturel de profiler les nanofils pour transiter de façon continue d'une densité d'états à l'autre. Cependant, nous pouvons douter de la pertinence de cet argument pour certains modes de vibrations 1D, comme les modes de flexions, qui n'existent pas dans le massif.

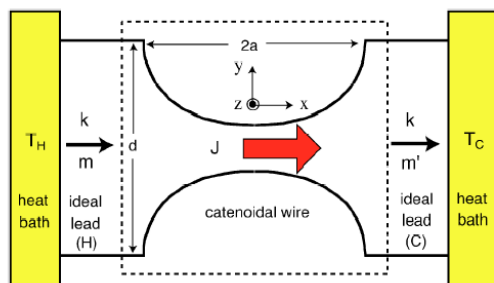


FIGURE 2.16 – Représentation schématique de la configuration optimisant la transmission du mode longitudinal des phonons [88]

Rego et Kirzenow [74] ont travaillé sur le mode longitudinal de vibration et sa transmission entre des structures 1D et 3D, et déterminé par le calcul qu'un profil caténoïdal offrait une transmission maximale. Schwab et Roukes [81] ont ainsi usiné leur capteurs dans leur expérience de mesure du quantum de conductance, ce qui peut expliquer la haute valeur de la conductance thermique autour de 1 K.

En prenant un fil de section rectangulaire, pour une section  $A(x) = hl(x)$ ,  $h$  étant l'épaisseur et  $l$  la largeur de la section, le profil caténoïdal vérifie l'équation :

$$l(x) = h \cosh^2(x/L) \quad (2.10)$$

où  $L$  désigne ici la longueur du nanofil où la section peut être considérée comme uniforme.

Il est donc intéressant de comparer la conductance thermique de fils droits et de fils profilés, pour notamment étudier ce coefficient de transmission.

### Les nanofils créneaux et le blocage des phonons

Dans le régime balistique du transport des phonons au sein d'un matériau, les quasi-particules sont réfléchies de façon spéculaire lorsqu'elles atteignent la surface. Si les phonons se propagent dans un medium rectiligne présentant soudainement une bifurcation à 90 degrés, il y a de fortes chances qu'ils ne franchissent pas l'obstacle

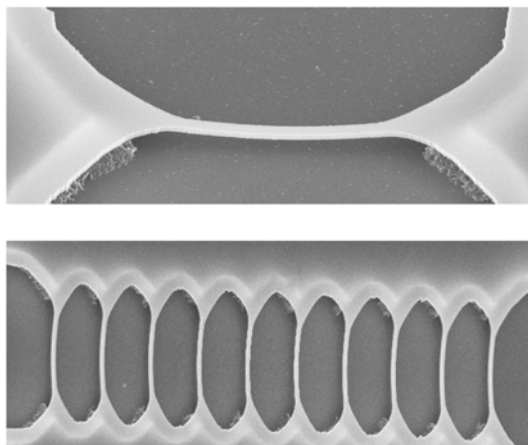


FIGURE 2.17 – Images MEB de nanofils profilés d’une longueur totale de  $6\ \mu\text{m}$ , fabriqués par nos soins à NANOFAB (comme l’ensemble des échantillons présentés dans cette section

et soient renvoyés vers leur direction de départ. Les phonons ainsi verront leur transmission fortement décroître au sein de nanofils présentant des chicanes, entraînant une réduction importante de la conductance thermique [97]. Pour des températures inférieures à 4K, où la transition vers le régime balistique apparaît, cet effet doit devenir conséquent et mesurable. A ces températures, le libre-parcours moyen des électrons reste négligeable face aux dimensions caractéristiques du nanofil. Dès lors, les propriétés électriques du thermomètre ne seront pas affectées par ces obstacles.

Il sera donc pertinent de comparer les mesures de conductance thermique entre des échantillons présentant des chicanes, les nanofils créneaux, avec des nanofils droits de mêmes dimensions pour mettre en évidence cet effet (cf chapitre 4).

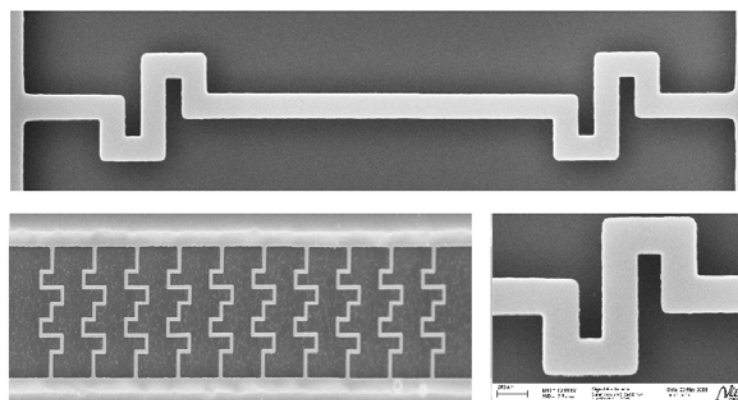


FIGURE 2.18 – Images MEB de nanofils créneaux. Ces fils ont une largeur de 200nm, le décrochement est de 400nm.



## Les nanofils à la surface profilée périodiquement et le blocage des phonons à température donnée

Quelques travaux théoriques traitent du transport des phonons dans des cristaux quasi-1D aux contours structurés périodiquement [24, 53]. Cleland *et al.* ont étudié la propagation du mode acoustique longitudinal dans des nanofils à la surface profilée sinusoidalement. La présence de ces oscillations entraînent la formation d'un gap dans la relation de dispersion des phonons, centré autour d'une fréquence de résonance  $\omega_0$ . Pour une période de modulation égale à  $2\pi/G$ ,  $\omega_0 = c_l G/2$ , où  $c_l$  est la vitesse de propagation du mode longitudinal au sein du matériau, valeur comprise entre 3000 et 6000 m/s pour le silicium. La température correspondante est  $T_0 = \hbar\omega_0/k_B$ . L'absence de phonons à cette fréquence va provoquer une chute importante de la conductance thermique à cette température. A plus basse température, le nanofil retrouve les propriétés d'une structure 1D idéale, et la conductance thermique tend vers le régime quantique.

L'amplitude normalisée des oscillations  $\epsilon$ , définie par le rapport  $d/l$ ,  $d$  étant l'amplitude propre des oscillations et  $l$  la largeur du nanofil, va déterminer le degré de perturbation de la propagation du mode longitudinal (la chute plus ou moins importante de la conductance thermique), et la largeur de la bande de coupure  $\Delta\omega$  (c'est à dire la plage de température dans laquelle l'effet sera opérant), donnée par la relation  $\Delta\omega/\omega_0 = \epsilon$ .

Pour un fil d'une période de 100 nm, la chute de la conductance thermique devrait être mesurée entre 0.7 K et 1.4 K. De même, pour une période de 200 nm, cet effet apparaîtra entre 0.35 et 0.7K. A l'inverse, mesurer cette température caractéristique permettrait d'estimer plus précisément la vitesse du son au sein de nos nanofils.

Les autres modes d'oscillations (de torsion et de flexion) doivent avoir des comportements similaires d'après les auteurs, bien qu'ils n'aient fait les calculs rigoureux que pour le mode longitudinal. Leur modèle ne prend pas en compte la résistance thermique d'interface entre le nanofil et les réservoirs, qui peut devenir dominante aux basses températures. Ainsi, la signature en conductance thermique de l'ouverture d'un gap dans la densité d'état des phonons risque d'être en partie masquée s'il apparaît à trop basse température, le transport étant dominé à ce moment là par la contribution des contacts thermiques.

Plus la période d'oscillation est courte, plus la température à laquelle le phénomène peut être observé est élevée. Malheureusement à plus haute température, l'amplitude du phénomène est largement réduite. Or, une température supérieure à 2K serait favorable, notre méthode de mesure de la conductance thermique étant pleinement adaptée à partir de cette température mais ceci implique la fabrication de structure de la taille de 30nm ce qui est délicat. Les fils les plus fins que nous avons pu fabriquer sont larges de 75 nm, des périodes inférieures étant difficilement réalisables du fait de la résolution du MEB et des effets de proximité lors de l'insolation. Cela reste relativement large mais nous permet d'envisager quand même des mesures thermiques.

Nos premières mesures de nanofils sinusoidaux fabriqués par le LETI ont été peu concluantes, aucune chute de la conductance thermique n'ayant été mesurée dans la plage de température sondée (de 300 mK à 3K). La période des oscillations étant

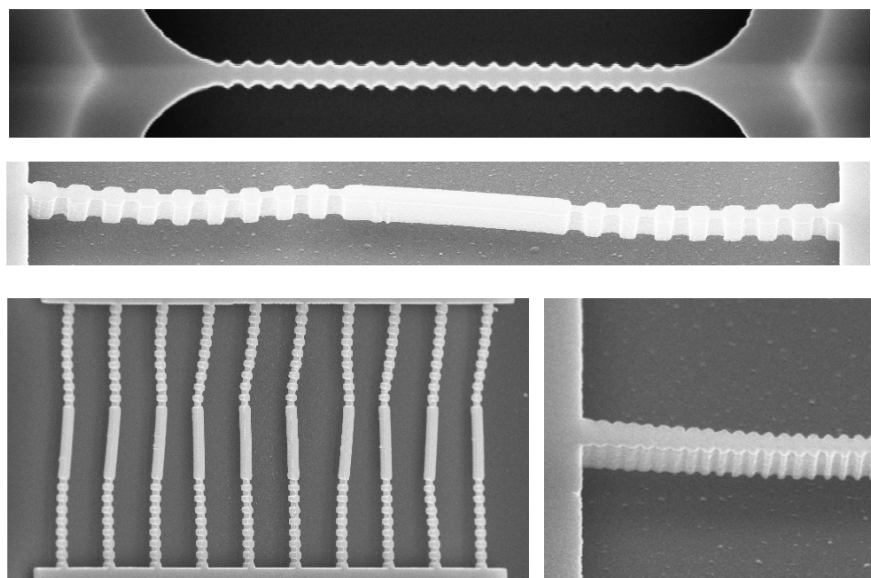


FIGURE 2.19 – Image MEB de nanofils modulés en surface avec différentes modulations. En haut période de 200 nm, au centre 150 nm, et en bas à droite 75 nm.

de 100 nm,  $T_0 \approx 1\text{K}$ , mais leur amplitude est très faible,  $\epsilon$  étant de l'ordre de  $1/20$ . La théorie de Cleland estime dès lors la chute relative de la conductance largement inférieure à 5%.

Une des motivations en microfabrication de cette thèse était justement de réaliser des nanofils suspendus à la surface profilée périodiquement, mais avec de fortes amplitudes, de façon à pouvoir mesurer le régime où une chute de l'ordre de 50% est attendu théoriquement ( $\epsilon = 0.5$ ).

### Des nanoboucles suspendues

Des géométries très variées peuvent être fabriquées ce qui montre la grande flexibilité de ce type de fabrication. Nous avons pu ainsi fabriquer des nanoboucles suspendues. Elles pourraient être utilisées pour la suspension thermique d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), cela ouvrirait le champ de nouvelles techniques de détection thermique. Il sera aussi possible d'étudier les effets mésoscopiques induits par cette géométrie : un interféromètre à phonons. Lorsque la longueur d'onde dominante des phonons est du même ordre de grandeur que le périmètre de la boucle de rayon  $r$ , égale à  $2\pi L_a$  avec  $L_a$ . Par conséquent ceci devrait pouvoir être illustré par des mesures de conductance thermique en fonction de la température. En effet des successions d'interférences constructives et destructives devrait affecter le transport de phonon à travers ce type de structure. Toutefois, ces phénomènes apparaîtront à de grandes longueurs d'onde et devront donc être étudiés à très basses températures.

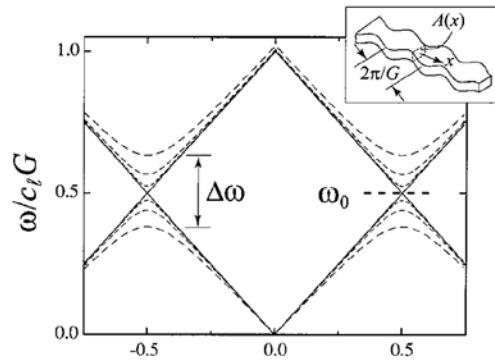


FIGURE 2.20 – Relation de dispersion du mode acoustique longitudinal pour des nanofils structurés périodiquement en surface (cf insert). Ouverture d'un gap à la fréquence de résonance  $\omega_0$  [24].

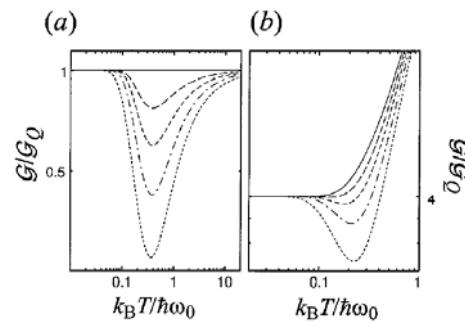


FIGURE 2.21 – (a) Conductance thermique du mode longitudinal d'un cristal phononique en unité de quantum de conductance en fonction de la température normalisée à la fréquence  $\omega_0$  du gap. La ligne solide correspond à un nanofil droit sans modulation, et les lignes en pointillées à des nanofils de plus en plus modulés ( $\Delta\omega/\omega_0 = 0.2, 0.4, 0.6$  et  $1$ ) [24]. (b) Conductance thermique totale incluant l'ensemble des modes de phonons.

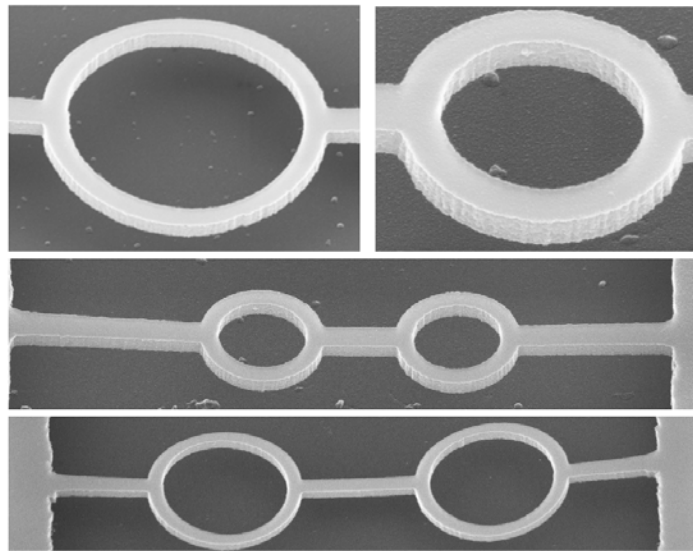


FIGURE 2.22 – Images MEB de nanoboucles suspendues de  $1\mu\text{m}$  de diamètre pour l'échantillon en haut à gauche, et de  $500\text{ nm}$  pour celui en haut à droite

### 2.3.4 Thermométrie résistive et chauffage de l'échantillon

Les mesures de conductance thermique par la méthode  $3\omega$  nécessitent que les nanofils soient d'excellents thermomètres résistifs. Le silicium étant considéré comme isolant électrique pour nos températures de travail ( $T \leq 10\text{K}$ ), il est nécessaire de déposer une fine couche d'un matériau thermométrique en surface afin d'obtenir les propriétés exigées. La mise en place de la méthode  $3\omega$  nécessite de faire circuler un courant alternatif de façon à chauffer la nanostructure suspendue, de plus il

faut que le nanofil ait une forte variation de sa résistance électrique en fonction de la température (pour avoir un coefficient en température  $\alpha$  significatif (voir ci-dessous)). Cependant, la résistance ne doit pas dépasser l'ordre du  $M\Omega$  pour des raisons de limitation du bruit de Nyquist. La calibration des variations de résistance en température de ce thermomètre doit permettre de remonter à la température de l'échantillon.

Dans les mesures de propriétés thermiques, le thermomètre est un élément crucial du dispositif. Nous retrouverons les mêmes contraintes pour les éléments thermométriques des nanocalorimètres qui nécessitent une précision de l'ordre d'une dizaine de  $\mu K$  pour détecter des oscillations de 10 mK de la température.

La couche déposée doit avoir une excellente sensibilité dans la gamme de température de travail (de 0.3K à 6K). Utilisant un thermomètre résistif de caractéristique  $R(T)$ , le rapport

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2.11)$$

est une grandeur qui quantifie la sensibilité : il doit être le plus élevé possible. A titre d'exemple, un thermomètre constitué d'une résistance de platine a un  $\alpha$  de l'ordre de  $10^{-3}K^{-1}$  à température ambiante. Il sera également demandé au thermomètre d'avoir une bonne reproductibilité de la caractéristique  $R(T)$  après plusieurs cyclages thermiques, de présenter un bon couplage thermique avec les nanofils pour limiter les résistances thermiques d'interface, de transporter la chaleur de façon négligeable en comparaison des phonons du cristal de silicium et de ne pas induire trop de contrainte dans les nanofils pour éviter des déformations trop importantes (le nanofil ne doit pas être en contact avec le substrat).

Dans notre gamme de température de travail, les matériaux qui ont le rapport  $\alpha$  le plus élevé sont les semi-conducteurs et les composés subissant une transition métal-isolant. L'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes a choisi le nitrure de niobium ( $NbN_x$ ) qui présente une transition de Mott-Anderson [50]. Ce composé a un comportement métallique à haute température et isolant à basse température. L'intérêt de ce matériau est de pouvoir constituer des thermomètres très sensibles dans plusieurs gammes de températures. En effet, l'un des succès de l'équipe a été la maîtrise de la zone de transition métal-isolant, entre 10 mK et 300K, en jouant finement sur la concentration d'azote et les paramètres de dépôt [10].

La résistivité  $\rho$  des thermomètres en NbN déposés est de l'ordre de  $10m\Omega.cm$  à 300K, et de  $200 m\Omega.cm$  à 1K ; cela correspond à un régime de désordre important dans lequel la conduction n'est plus décrite par la théorie semiclassique de Drude, valide à condition que  $\rho \ll 1 m\Omega.cm$  [44]. La conduction s'effectue alors dans un régime intermédiaire entre le métal et l'isolant par un processus dit de *hopping* : les électrons sont a priori localisés sur des sites précis séparés par des barrières d'énergie, mais l'agitation thermique leur permet de sauter d'un site à l'autre. Dans ce régime et à basse température, la conductivité du matériau suit une loi du type [44] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -C (T_0/T)^{1/4} \right] \quad (2.12)$$

Les couches de NbN sont caractérisées par leur rapport résistif (RR), défini comme le rapport de la résistance à 77K (température de l'azote liquide) sur la

résistance à 300K. C'est ce rapport que l'on contrôle directement après le dépôt. Le choix du RR est primordial, car plus il est élevé, plus  $\alpha$  le sera à basse température. En contrepartie, un grand RR implique une impédance plus élevée. Cet élément résistif provoque un courant de bruit Nyquist proportionnel à  $\sqrt{R}$  qui peut limiter la résolution de nos mesures.

Avec un rapport RR de 2.7 et un dépôt de 30 nm d'épaisseur, nous obtenons le meilleur compromis entre nos différentes exigences. Cette faible épaisseur évite de trop contraindre les nanofils, qui dans l'ensemble restent suspendus sur leur intégralité. Le coefficient  $\alpha$  est élevé autour de 0.5K ( $\approx 0.3$ ), et la résistance totale du nanofil de l'ordre de 150 000  $\Omega$  (fig. 2.23).

Les thermomètres sont fabriqués dans un bâti exclusivement dédié aux dépôts de NbN. Les couches de NbN sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de niobium dans une atmosphère d'azote et d'argon. Le principe est d'appliquer un champ magnétique et un champ électrique au voisinage de la cible, qui permet de confiner le plasma créé par l'action des électrons sur le gaz injecté ; les électrons suivent des trajectoires cycloïdales augmentant ainsi la probabilité d'ionisation de l'argon. Ces ions argon accélérés par la différence de potentiel viendront frapper la cible de niobium. Des atomes de niobium libérés viendront se déposer sur l'échantillon. En présence d'azote dans le plasma une couche de NbN se formera dont la composition dépendra des paramètres de dépôt (pression, puissance, débit des gaz, distance à la cible etc...).

L'alimentation du champ électrique est pulsée, et on peut changer les paramètres de ces pulses (puissance, fréquence, durée), modifiant ainsi les propriétés des thermomètres fabriqués. On ajuste également les pressions partielles d'azote et d'argon dans le bâti, leurs débits massiques, la pression de consigne dans le bâti, la distance entre la cible et le substrat, la durée du dépôt.

Un inconvénient de cette méthode de fabrication des couches thermométriques est qu'il faut attendre (parfois longtemps) que le bâti se stabilise avant d'effectuer les dépôts sur les échantillons. Afin de tester cette stabilité, on dépose du NbN sur des échantillons-tests en saphir, dont on mesure les RR. Une fois que le RR est reproductible autour de la valeur escomptée, on peut déposer le NbN sur les nanofils. Enfin, on recuit les échantillons 15 h à 150°C pour assurer la stabilité du RR au cours des cyclages thermiques qu'il devra subir [72].

Nous allons ainsi déposer pleine couche sur les puces contenant les nanofils 30 nm de NbN de rapport RR=2.7. Les nanofils étant suspendus entre 400 et 1000 nm du substrat, ils le resteront, sauf si les contraintes les déforment trop.

### 2.3.5 Mise en pratique de la méthode $3\omega$

Nous avons ainsi mesuré une centaine de nanofils de silicium des différentes géométries de 300 mK à 12 K par cette méthode. On dispose pour se faire d'une électronique bas-bruit adaptée et d'un système de cryogénie pour refroidir l'échantillon.

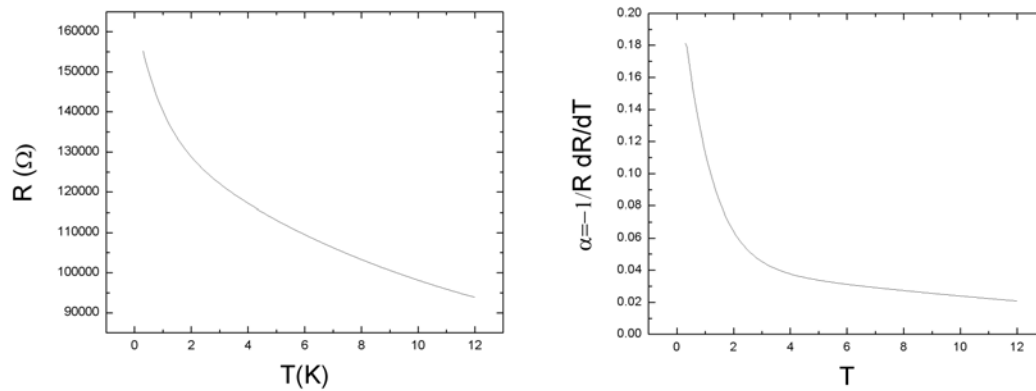


FIGURE 2.23 – Courbes caractéristiques des propriétés thermométriques d'un nanofil de  $8\mu\text{m}$  de long et 200 nm de large de silicium recouvert de 30 nm de NbN déposé avec un rapport  $RR=2.7$ . Le coefficient alpha dépasse 0.1 pour des températures inférieures à 1K, et demeure supérieur à 0.02 sur toute la gamme de température.

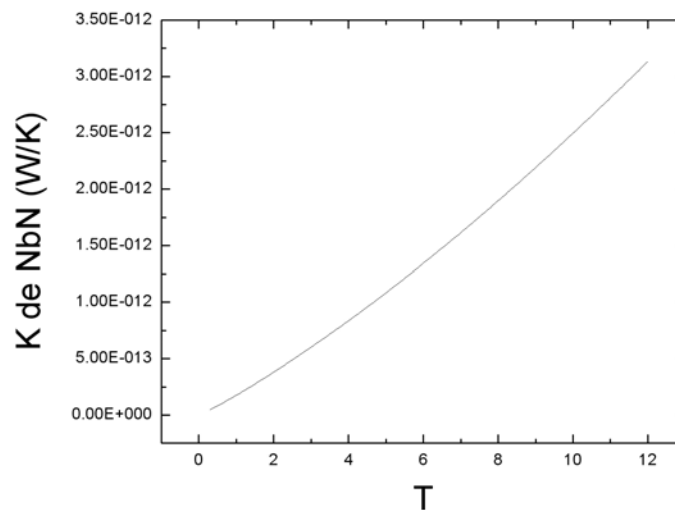


FIGURE 2.24 – Estimation de la conductance thermique de la couche de NbN obtenue par la loi de Wiedemann Franz. Sur toute la gamme de température, cette valeur est inférieure d'au moins un facteur 10 à la conductance mesurée de l'échantillon. Nous pouvons donc négliger sa contribution dans l'interprétation du transport de l'énergie dans les nanofils.

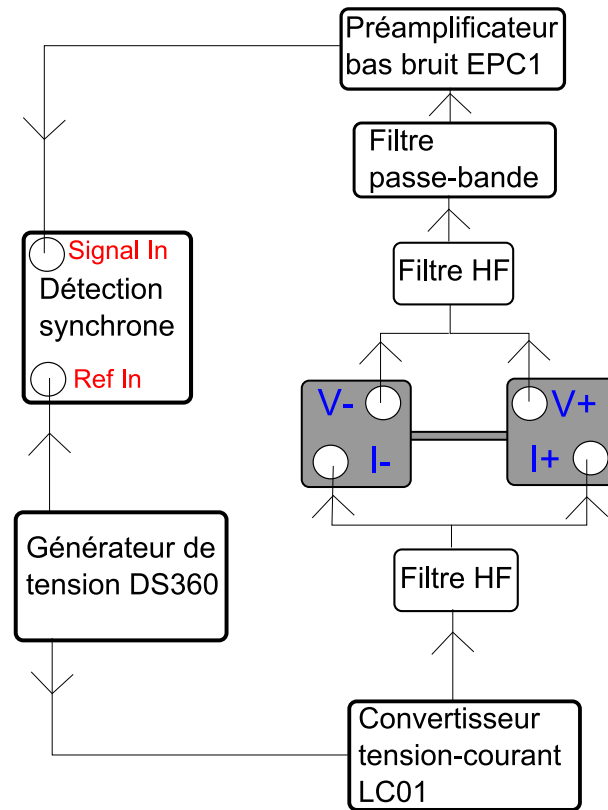


FIGURE 2.25 – Schéma de la chaîne de mesure de la conductance thermique des nanofils de silicium par la méthode  $3\omega$ .

## L'électronique de mesure

La chaîne de mesure est schématisée sur la figure 2.25. Elle comporte une source de courant bas-bruit basse fréquence, capable de délivrer des courants sinusoïdaux de l'ordre de  $0.1\text{nA}$ .

Un générateur de fonction à distorsion ultra faible, le modèle DS360 de la société Stanford Research System, débite une première tension sinusoïdale de fréquence réglable, dont la valeur RMS peut varier de  $10\mu\text{V}$  à  $10\text{V}$ , et une deuxième tension de calibration oscillant à la même fréquence. Ce deuxième signal est dirigé vers la détection synchrone, le modèle SR830 DSP de la même société, pour justement synchroniser l'appareil à la fréquence de travail. Le premier signal contrôle une source de courant (LC1, développée au service électronique de l'Institut Néel) d'intensité proportionnelle à la tension appliquée. Un signal sinusoïdal en entrée de grande pureté assure un courant en sortie présentant très peu de distorsions, pouvant descendre jusqu'à la dizaine de pico-ampères. Ce courant, conduit à travers de courts câbles coaxiaux torsadés, puis à travers des câbles en constantan au sein de la canne de cryogénie, est appliqué aux bornes de l'échantillon pour créer le courant d'excitation  $I_0 \sin \omega t$ .

La tension est mesurée aux bornes de cet échantillon, et le signal traverse des câbles similaires jusqu'à un premier amplificateur bas bruit. Ce signal amplifié d'un facteur 100 est recueilli ensuite par la détection synchrone. Cet appareil mesure des

tensions à fréquence donnée et leurs harmoniques, idéal pour obtenir les valeurs de  $V_{1\omega}$  et  $V_{3\omega}$ . La masse de l'ensemble de ces appareils est reliée à la terre, et des aimants de ferrites, placés sur les câbles d'alimentation et de transport des signaux, filtrent les pollutions électromagnétiques présentes dans la pièce. Les signaux mesurés par la détection synchrone, les tensions à  $1f$  et à  $3f$  et leur phase par rapport au courant à  $1f$ , sont envoyés par connexion GPIB à un ordinateur et enregistrés pour le traitement ultérieur. Les appareils de mesure, ainsi que le contrôle de la température, sont pilotés grâce au logiciel LabView. Le régulateur de température, la source de courant et le pré-amplificateur ont été développés au sein du service électronique du département Matière Condensée et Basse Température de l'Institut Néel, spécialiste dans ce type d'appareils très bas niveau de bruit indispensables dans ce domaine.

Pour éviter une dérive des appareils de mesure et limiter le bruit, l'ensemble de la pièce est climatisé pour stabiliser la température.

### Cryogénie et contrôle de la température

Nous travaillons avec un cryostat à hélium 3 qui permet de refroidir nos échantillons jusqu'à 270 mK.

Le cryostat est composé d'un système de mesure sur lequel est fixé le porte-échantillon, le tout plongé dans un vase de 100 litres d'hélium 4. Un vide primaire est effectué dans le calorimètre avant la mise à froid. Le système de refroidissement est constitué de deux circuits indépendants, un circuit ouvert d'hélium 4 et un circuit fermé d'hélium 3.

Dans le premier, l'hélium 4 liquide stocké à 4K dans le vase est pompé à travers un microporal dans une réserve au sein de la canne. La faible pression et l'évaporation engendrée par le pompage refroidit cet étage du dispositif appelé "boîte à 1 K" à une température de l'ordre de 1.4 K.

Le second circuit est constitué principalement d'une réserve d'hélium 3 gazeux et d'un matériau poreux : des charbons. Lors de la descente en température du cryostat, les charbons pompent l'hélium 3 présents dans le système de refroidissement. Une fois la boîte à 1K refroidie et le cryostat thermalisé, les charbons sont chauffés par un courant électrique selon un cycle de rampes expérimentalement calibrées (le courant électrique circulant dans les charbons passe progressivement de 10 mA à 70 mA). En conséquence, l'hélium 3 piégé est dégazé, et vient se liquéfier au voisinage de la boîte à 1K. L'hélium 3 liquide ainsi condensé coule jusqu'à un réservoir, relié au porte-échantillon par une fuite thermique en cuivre. Puis le chauffage des charbons est arrêté, et ceci se remmettent à pomper l'hélium 3 du circuit, qui de façon similaire au pompage de la boîte à 1K refroidissent la réserve d'hélium 3. La température de celle-ci peut alors descendre jusqu'à des températures de l'ordre de 250 mK, thermalisant l'échantillon via les fils de cuivre, excellents conducteurs thermiques.

Le porte-échantillon est muni d'une résistance commerciale de germanium, un thermomètre résistif de très grande sensibilité, qui permet de connaître avec précision la température et de calibrer le thermomètre en NbN des nanofils. Une résistance de 50  $\Omega$  également présente permet de chauffer le porte-échantillon par effet Joule. On peut ainsi atteindre des équilibres stables en température entre le réservoir d'hélium 3 qui refroidit le porte-échantillon et cette résistance qui le chauffe. De 270 mK à 1



K, la stabilité est de l'ordre du milliKelvin, et d'une dizaine de milliKelvin de 1 K à 12 K.

Un signal  $V_{3\omega}$  détectable doit être supérieur au bruit de la mesure, limité par le bruit Johnson-Nyquist inhérent à l'agitation thermique électronique. Cette condition nécessite un coefficient en température du nanofil  $\alpha = -\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$  suffisamment élevé. Or ce coefficient est très faible pour le silicium cristallin à basse température. D'où l'obligation de déposer une fine couche de matériau dont la résistance varie fortement avec la température, mais qui ne conduise pas trop la chaleur. Comme nous l'avons vu précédemment, le nitrure de niobium amorphe remplit parfaitement ces conditions.

### Tests de validité de la méthode $3\omega$ sur les nanofils

La validité d'une mesure de conductance thermique d'un nanofil de silicium est cautionnée par plusieurs tests préliminaires. Une fois le nitrure de niobium déposé, une observation au MEB permet de vérifier si le nanofil est toujours suspendu. Pour certaines structures en effet, les contraintes imposées par ce dépôt déforment le fil au point qu'il touche le substrat. Il n'est alors plus entièrement suspendu et n'est plus isolé thermiquement.

Si le fil demeure suspendu, les plots sont connectés par micro-soudure aux arrivées de courant du porte-échantillon, puis le dispositif de mesure est inséré dans le vase d'hélium. Plusieurs tests sont alors effectués.

Première étape, la résistance du transducteur est calibrée en fonction de la température. Nous pouvons ainsi nous assurer que la résistance électrique de la couche de NbN et son évolution en fonction de la température correspondent bien à notre cahier des charges, et aux conditions de dépôt fixées pour optimiser le thermomètre aux gammes de température de la mesure. Nous pouvons ainsi vérifier que le coefficient en température  $\alpha$  de cette couche est de l'ordre de 0.3 à 0.5K.

Une fois que nous nous sommes assurés de la bonne tenue du signal à 1f, plusieurs tests sont effectués sur la tension  $V_{3\omega}$  : son comportement en fonction de l'intensité du courant appliqué et son évolution en fonction de la fréquence, à plusieurs températures données.

Rappelons les relations entre la tension  $V_{3\omega}$  et le courant appliqué d'une part, et la fréquence d'excitation d'autre part :

$$V_{3\omega} \approx \frac{4I^3 R^2 \alpha}{\pi^4 K \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}}$$

A température donnée, nous regardons si :

$$V_{3\omega} \propto I^3 \tag{2.13}$$

$$V_{3\omega} \propto \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \tag{2.14}$$

Nous pouvons déduire le coefficient  $\gamma$  des mesures de  $V_{3\omega}(f)$ , et comparer le résultat avec la valeur obtenue en mesurant la phase du signal.

L'ensemble de ces tests est effectué de façon systématique sur chaque nanofil. Si le moindre doute sur la validité de la mesure persiste, les résultats ne seront pas exploités. Ne seront conservées que les mesures dont nous sommes absolument certains.

### Le profil en température dans le nanofil à un instant donné

Il est intéressant d'estimer la température en tout point du nanofil à chaque instant  $t$ . Considérons le système comme quasi-statique, auquel on apporte une énergie  $Q$ . L'équation de Fourier se simplifie :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{Q}{K} \quad (2.15)$$

En prenant comme conditions limites une température fixe aux extrémités du nanofil égale à celle des réservoirs  $T_0$ , cette équation donne :

$$T(x) = -\frac{Q}{2K}x^2 + \frac{QL}{2K}x + T_0 \quad (2.16)$$

On a donc un profil parabolique de la température au sein du nanofil, l'élévation de température maximale au centre de l'échantillon, lorsque le courant est le plus élevé, atteignant :

$$\Delta T_{max} = \frac{RI^2}{K\pi^3} \quad (2.17)$$

### Caractérisation du bruit

Il est utile de connaître la sensibilité en conductance thermique de la méthode  $3\omega$  limitée par le bruit de la mesure. Pour cela, on règle la température, par exemple à 1.7K, on applique un courant d'excitation d'amplitude constante dans le régime où la loi en  $I^3$  de la tension  $V_{3\omega}$  se vérifie (fig. 2.28). Puis on effectue une acquisition de mesures délivrées par la détection synchrone, en ne modifiant aucun paramètre durant toute l'expérience (sur la figure 2.28, une mesure de bruit sur une période de 1 heure avec 1point/sec).

Le bruit de mesure est caractérisé par la statistique des écarts à la valeur moyenne du signal  $V_{3\omega}$ . Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.28, un ajustement permet de vérifier que la répartition de ces écarts est une gaussienne, d'écart-type  $9 \times 10^{-8} \text{V}$ . Cet écart-type correspond à deux fois le bruit de mesure. Le temps d'intégration étant de 1 seconde, le bruit est donc  $\Delta V = 4.5 \times 10^{-8} \text{V}/\sqrt{Hz}$ . Le signal mesuré étant 10 fois supérieur, nous avons un bon rapport signal sur bruit, suffisant pour interpréter les mesures. Ce bruit est à comparer au bruit Johnson de la résistance  $R$  du nanofil donné par  $\Delta V_{Bruit.Johnson} = \sqrt{4k_B T R \Delta F}$ ,  $\Delta f$  étant la bande passante, l'inverse du temps de moyennage de la tension  $V_{3\omega}$  pour l'acquisition de la valeur, dans notre cas 1 Hz. On calcule  $\Delta V_{Bruit.Johnson} = 4 \times 10^{-9} \text{V}/\sqrt{Hz}$ . Le bruit de la mesure est 10 fois supérieur au bruit thermique du thermomètre, ceci vient essentiellement d'un bruit induit par la forte composante du signal d'entrée de la détection synchrone à  $1f$ . Cette forte contribution qui ici n'est pas filtrée, induit du bruit numérique sur la composante à  $3f$ .

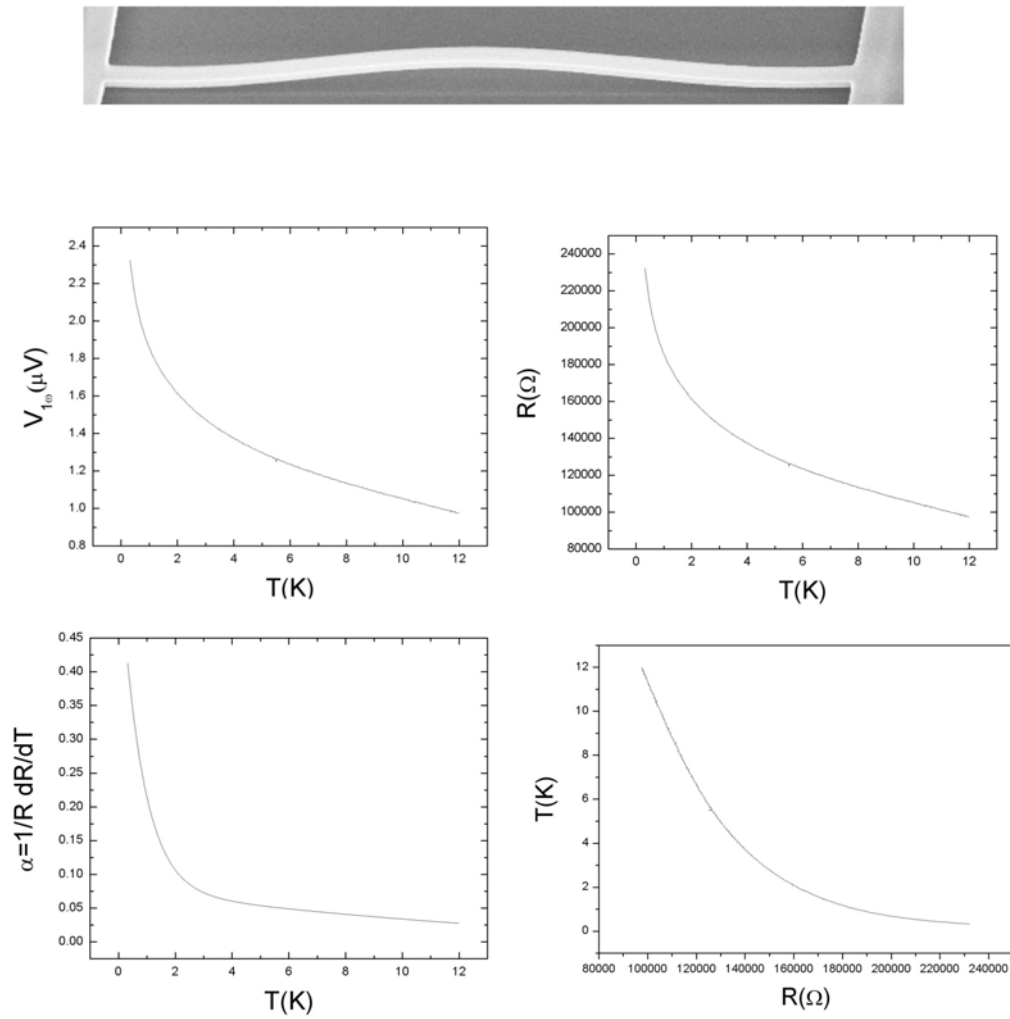


FIGURE 2.26 – Image MEB d’un nanofil droit d’une section de  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  et long de  $10 \mu\text{m}$  ayant réussi l’ensemble des tests. Courbes de caractérisation du signal  $V_{1\omega}(T)$ ,  $R(T)$ , le coefficient en température  $\alpha$  en fonction de  $T$ , et la température en fonction de la résistance

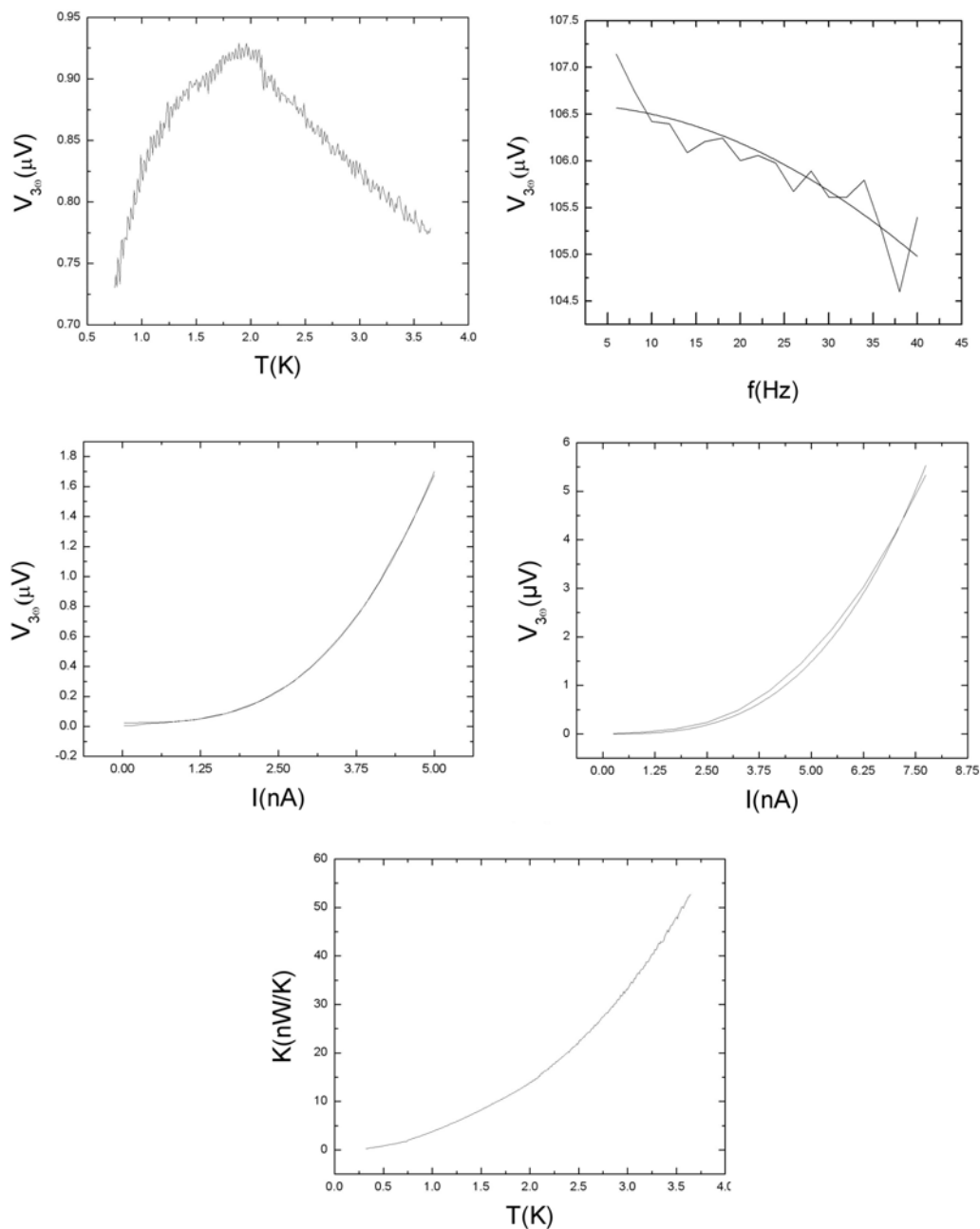


FIGURE 2.27 – Obtention et caractérisation du signal  $V_{3\omega}$  de cet échantillon, avec sa variation en fonction de la fréquence et du courant obtenues à 1,7K. Nous pouvons déduire de la première courbe la valeur de la constante thermique caractéristique de l'échantillon  $\gamma$  évaluée à 0.35 ms obtenue via le fit  $\frac{1}{\sqrt{1+(2\omega\gamma)^2}}$ . Pour un courant inférieur à 5nA, la loi en  $I^3$  de la tension  $V_{3\omega}$  se vérifie parfaitement, comme en témoigne l'ajustement de la loi cubique qui se superpose à la courbe expérimentale. Lorsque l'on utilise des courants de plus en plus importants, cette loi ne se vérifie plus parfaitement dû à échauffement trop important de l'échantillon. Enfin, la conductance thermique de l'échantillon déduite des mesures de la résistance du nanofil et de la tension  $V_{3\omega}$ .

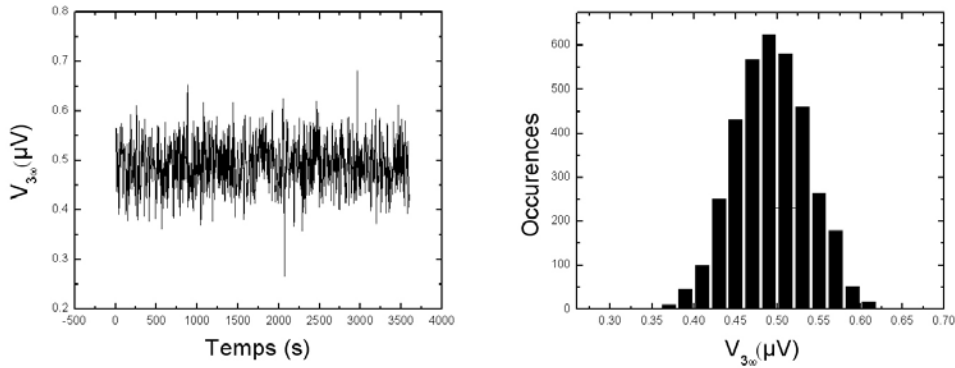


FIGURE 2.28 – Mesure du signal  $V_{3\omega}$  toutes les secondes pendant une heure à 1.7 K pour un courant de 3 nA oscillant à 7.778 Hz, et distribution des valeurs mesurées.

### Limites de la méthode $3\omega$

Toute méthode n'étant pas parfaite, nous allons détailler les problèmes qui peuvent survenir, et les limites imposées par la méthode  $3\omega$  [39].

Outre qu'il faille un signal suffisant, condition toujours réalisable en adaptant les propriétés de l'élément thermométrique, la limite principale de cette méthode réside dans la nécessité de définir la température localement en tout point du nanofil. En effet, l'équation de Fourier du transport de la chaleur est à la base de la relation qui lie la tension  $V_{3\omega}$  à la conductance thermique de l'échantillon. Et pour être appliquée, elle nécessite de définir la température en tout point de l'échantillon.

Or, lorsque le transport devient balistique, cette notion de température locale disparaît. Pour les très basses températures, le libre parcours moyen des phonons excède largement la longueur du nanofil, celui-ci n'est donc plus thermalisé, et la relation de Fourier ne décrit plus convenablement le transport de la chaleur [31]. La température du nanofil y est théoriquement uniforme. Il faudra donc utiliser une autre méthode pour étudier le régime balistique, celle basée sur les capteurs suspendus par des nanoponts n'étant pas limitée par cette condition.

Peut-on déterminer une température à partir de laquelle la méthode  $3\omega$  deviendrait caduque ? Nous avons pu estimer l'évolution du libre parcours moyen des phonons en fonction de la température. Lorsque celui-ci excède le  $\mu\text{m}$  (à 900 mK), nous pouvons déjà considérer que le fil n'est pas réellement thermalisé en chaque point, et donc les résultats pour les températures inférieures sont sujets à caution. Nous reviendrons sur cette problématique au prochain chapitre avec l'étude des nanofils droits.

Principalement à basse température, les électrons de la couche du thermomètre peuvent se découpler des phonons du nanofil de silicium. La puissance de chauffage est apportée aux électrons, par conséquent s'il existe une résistance thermique entre le bain d'électrons et le bain de phonon, ils ne seront pas exactement à la même température. La mesure résistive du thermomètre permet de remonter à la température électronique uniquement. Cette différence de température obéit à la loi suivante :

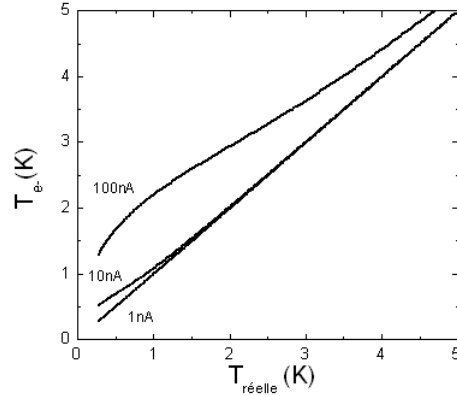


FIGURE 2.29 – Découplage de la température électronique et de la température phononique en fonction du courant appliqué pour un nanofil droit de  $10 \mu\text{m}$  de long et d’une section de  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ .

$$T_{e^-}^5 - T_{ph}^5 = \frac{P_{e^-}}{V \times g_{e^-/ph}} \quad (2.18)$$

où  $V$  est la tension électrique aux bornes du nanofil,  $P_{e^-} = RI^2 = V^2/R$  la puissance dissipée par effet Joule dans le thermomètre et  $g_{e^-/ph}$  la constante de couplage électrons-phonons égale à  $10000 \text{ W/K}^5\text{cm}^3$ . Plus l’échantillon sera résistif, plus ce découplage sera limité. Sur la figure 2.29, apparaît la température électronique pour différents courants appliqués en fonction de la température des phonons pour un nanofil droit de  $10 \mu\text{m}$  de long et d’une section de  $200 \times 120 \text{ nm}^2$ . Pour un courant de l’ordre de  $1 \text{ nA}$ , cette différence reste faible. Ainsi à  $500 \text{ mK}$ , la différence ne sera que de  $4 \text{ mK}$ . Par contre, si l’on applique de plus forts courants, cette différence devient extrêmement importante.

Pour les nanofils uniques, où une rampe de courant croît de  $0.5 \text{ nA}$  à  $5 \text{ nA}$  entre  $300 \text{ mK}$  et  $4\text{K}$ , ce découplage sera négligé au vu des calculs effectués. Toutefois dans le cas de géométrie où des courants plus importants sont nécessaires pour la mesure (par exemple dans le cas de réseaux de  $10$  fils où la résistance électrique est  $10$  fois plus faible et les courants d’excitation  $10$  fois plus importants) ce découplage risque de devenir conséquent et pourra influencer les résultats de mesure.



# Chapitre 3

## Les nanofils droits, effets de la rugosité

### 3.1 Introduction

Nous avons réalisé une première série de mesures de 300 mK à 6K de la conductance thermique de plusieurs nanofils droits identiques par la méthode  $3\omega$ . Il s'agit de la géométrie la plus basique, et ces résultats nous serviront de référence pour étudier les géométries plus exotiques proposées dans le chapitre 2. Etudier plusieurs échantillons identiques permet de vérifier la reproductibilité des mesures. Ces nanofils sont longs de  $10\ \mu\text{m}$ , d'une section de  $200\times 100\ \text{nm}^2$  et recouverts de 30 nm de NbN (fig. 3.1). Les quatre échantillons sélectionnés, provenant de différents wafers et fabriqués par le LETI, ont passé les différents tests de validité de la méthode  $3\omega$  (section 2.3.5).

Dans ce chapitre, nous abordons différentes interprétations physiques pour expliquer le comportement de la conductance thermique en fonction de la température dans ces échantillons [38]. Nous retrouvons l'importance capitale de l'effet des rugosités, et modélisons les transitions entre les différents régimes observés en fonction des longueurs caractéristiques qui régissent le transport de la chaleur. A la fin de ce chapitre, ces mesures sont comparées avec celles obtenues dernièrement sur des nanofils droits de même section, mais raccourcis à  $8\ \mu\text{m}$ , et celles effectuées également sur un réseau de dix nanofils en parallèle. Ces comparaisons nous intéressent d'autant plus que cette deuxième série d'échantillons a été entièrement réalisée au laboratoire, en suivant le protocole décrit dans le précédent chapitre.

### 3.2 Résultats sur les nanofils droits du LETI

Premier résultat encourageant, les mesures de la conductance thermique en fonction de la température de ces différents échantillons présentent une excellente reproductibilité (fig. 3.2). Nous pouvons voir sur les courbes tracées en échelle logarithmique de la figure 3.3, trois régions successives où le comportement de la conductance thermique normalisée par 8 quanta de conductance change en fonction de la température. La conductance obéit à une loi cubique de 300 mK à 1 K, puis à une loi



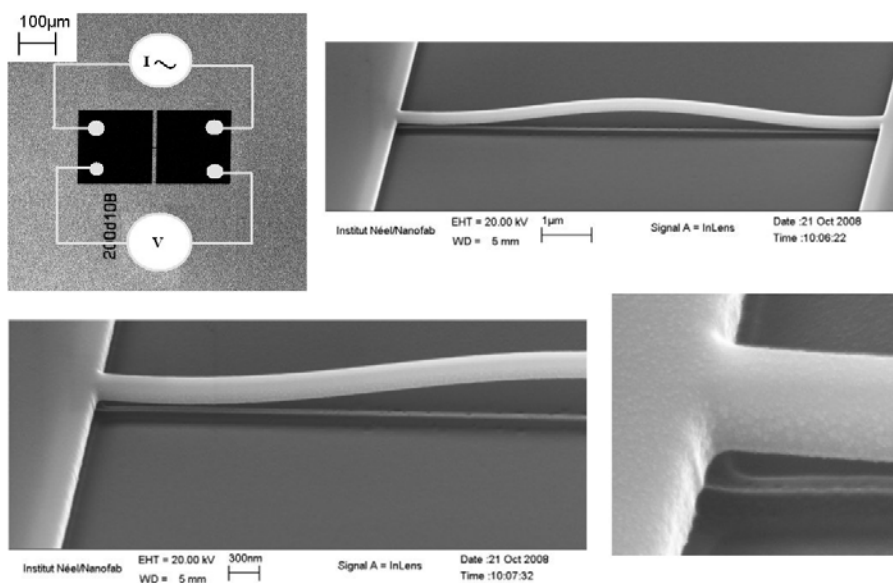


FIGURE 3.1 – Image MEB d'un nanofil droit de  $10 \mu\text{m}$  de long et de section  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  recouverts de  $30 \text{ nm}$  de NbN

quadratique de  $1 \text{ K}$  à  $3 \text{ K}$  environ, et de nouveau retourne à un régime cubique de  $3$  à  $6 \text{ K}$ , la température maximale atteinte.

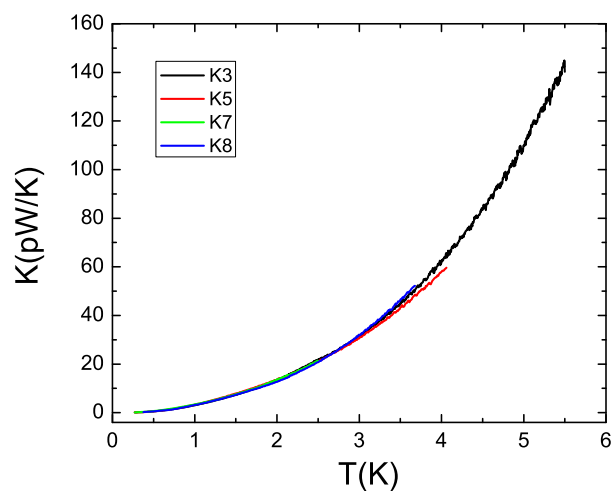


FIGURE 3.2 – Mesures brutes de la conductance thermique en fonction de la température de quatre nanofils droits

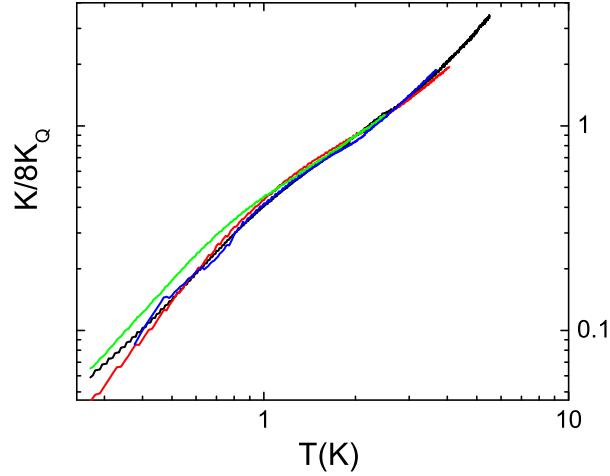


FIGURE 3.3 – Mesures de la conductance thermique en fonction de la température normalisée par 8 quanta de conductance

### 3.3 Les hautes températures et le régime de Casimir

Pour les hautes températures, la conductance thermique en fonction de la température suit une loi en  $T^3$ , en accord avec la théorie classique de Casimir. Les phonons atteignant la surface sont absorbés, et l'énergie est réémise dans toutes les directions au sein du nanofil, comportement assimilable à un corps noir de phonons. Le libre parcours moyen des phonons est approximativement limité à la section du nanofil.

Qualitativement, le régime se comprend parfaitement. Qu'en est-il au niveau quantitatif? Reprenons la formule de Berman et al. [6] de la conductance thermique de nanofils dans le régime diffusif :

$$K(T) = 3.2 \times 10^3 \left( \frac{2\pi^2 k_B^4}{5\hbar^3 v_s^3} \right)^{(2/3)} \frac{S \Lambda_{Cas} T^3}{L} \quad (3.1)$$

En prenant une vitesse moyenne du son dans le silicium de 6000 m/s, valeur cohérente avec les données tabulées, et en utilisant l'expression de Ziman pour l'estimation du libre parcours moyen de Casimir dans des fils de section rectangulaire  $L_A \times L_B$ ,  $\Lambda_{Cas} = 1.12 (L_A \times L_B)^{0.5}$  [16], nous ajustons parfaitement la conductance thermique des nanofils droits pour des températures supérieures à 3 K.

Le modèle classique de Casimir permet de bien comprendre le régime purement diffusif du transport des phonons. Cependant, dans la figure 3.2, nous voyons clairement un changement de loi de puissance autour de 3 K, la conductance ne varie plus en  $T^3$ . Lorsque la température baisse, le libre parcours moyen et la longueur d'onde dominante des phonons augmentent, devenant du même ordre de grandeur que certaines dimensions caractéristiques des nanofils, dont la taille moyenne des rugosités. Dans la suite, nous allons voir qu'en tenant compte de ces effets de taille, il est possible d'expliquer le comportement de la conductance thermique et le nouveau régime quadratique qui apparaît.

### 3.4 Le régime quadratique en température, l'effet des rugosités et le modèle de Ziman

Lorsque la longueur d'onde dominante des phonons devient du même ordre de grandeur que la taille des rugosités, la probabilité  $p$  d'avoir des chocs balistiques en surface devient non négligeable. Cela entraîne une augmentation significative du libre parcours moyen des phonons, qui n'est plus constant comme dans la théorie de Casimir (où tous les chocs en surface sont considérés comme diffusifs), mais croît avec une baisse de la température au fur et à mesure que cette probabilité  $p$  augmente. En faisant une comparaison avec la lumière, nous aurions une transition de la surface, qui passerait de l'état de corps noir aux hautes températures, où l'ensemble des phonons sont absorbés, à l'état de corps blanc aux basses températures d'absorption nulle, la surface devenant un miroir où se réfléchissent les phonons. Nous avons utilisé un modèle basé sur les travaux de Ziman [98] où les seuls paramètres ajustables sont la rugosité moyenne en surface des nanofils et la vitesse de propagation des phonons.

L'évolution de la fonction de distribution  $f_k$  des phonons dans le matériau, qui représente la densité volumique de phonons de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , est régie par l'équation de Boltzmann :

$$-\mathbf{v}_k \cdot \nabla f_k - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\delta f_k}{\delta \mathbf{k}} = -\frac{\delta f_k}{\delta t} \quad (3.2)$$

Dans le cas des nanostructures, il faut tenir compte des collisions avec la surface, et la probabilité d'un phonon d'incidence  $\mathbf{k}$  d'être réfléchi selon un vecteur d'onde  $\mathbf{k}'$ . Cependant, il n'est pas évident d'intégrer un terme supplémentaire de diffraction

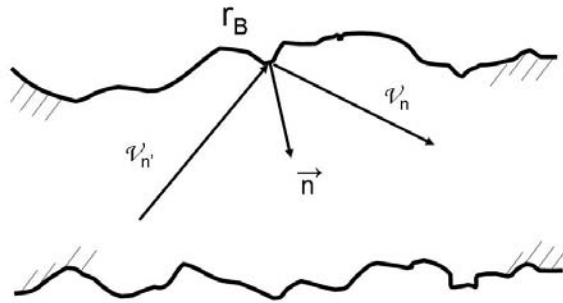


FIGURE 3.4 – Schéma d'une coupe d'un nanofil rugueux avec réflexion d'un phonon sur une surface en  $\mathbf{r}_B$ .

dans l'équation de Boltzmann. Ziman propose à la place d'imposer des conditions limites à la fonction de distribution. Plaçons nous en un point de la surface de normale  $\mathbf{n}$  en  $\mathbf{r}_B$  (fig. 3.4). Tous les phonons arrivant en ce point repartiront avec

une vitesse dont la composante normale  $v_n$  sera positive, c'est à dire s'éloignant de la surface. Cette condition est :

$$f_k(r_B, v_n > 0) = \int f_{k'}(r_B, v_n' < 0) R_{k'}^k dk' \quad (3.3)$$

la fonction  $R_{k'}^k$  est la probabilité qu'un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  soit réémis selon un vecteur quelconque  $\mathbf{k}'$ . Travaillant à basse température, nous ne prenons en compte que les chocs élastiques au sein du cristal, et admettons que le nombre de phonons et leur énergie sont conservés dans le système. Pour déterminer la fonction de distribution, on va se placer proche de l'équilibre, et considérer une faible déviation  $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . On a donc :

$$f_k(\mathbf{r}) = f_k^0(\mathbf{r}) + g_k(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.4)$$

A cette fonction  $g$ , les mêmes conditions aux limites s'appliquent, et donc :

$$g_k(r_B, v_n > 0) = \int g_{k'}(r_B, v_n' < 0) R_{k'}^k dk' \quad (3.5)$$

Pour déterminer  $g$ , il faut tenir compte de la fonction  $R_{k'}^k$  qui représente en somme l'état de surface, mais qui est mal connue et varie en chaque point de la surface. Ziman introduit pour y remédier le paramètre phénoménologique  $p$  de spécularité.  $p$  donnera la probabilité pour les phonons d'être réfléchis de façon spéculaire, et donc la quantité  $1 - p$  sera leur probabilité de subir un choc diffusif. Pour une surface parfaitement rugueuse,  $p = 0$ ; pour une surface parfaitement lisse (comme pour les nanotubes de carbone parfaits),  $p = 1$ . En utilisant ce paramètre, on peut réécrire la fonction  $g$  comme :

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = pg(\mathbf{k}', \mathbf{r}) + (1 - p)R \int g(\mathbf{k}'', \mathbf{r}) \delta(E_k - E_{k'}) \quad (3.6)$$

Le premier terme désigne les réflexions élastiques, où la composante normale de la vitesse du phonon passe de  $-v_n$  à  $v_n$ . Le deuxième terme représente les chocs diffusifs. Ces phonons dans le deuxième cas sont absorbés puis réémis dans toutes les directions. Ces nouveaux phonons contribuent à la distribution thermodynamique d'équilibre  $f_k^0$ . Ce deuxième terme hors équilibre va donc s'annuler et disparaître. La condition limite sur  $g$  devient simplement :

$$g(k, r_B, v_n) = pg(k', r_B, -v_n) \quad (3.7)$$

Lorsque  $p = 0$ , on se situe dans la limite diffusive traitée par le modèle de Casimir. Les phonons incidents sont absorbés, et réémis à la température absolue de la surface, pareillement à la théorie de radiation des corps noirs. Il s'agit maintenant de déterminer le critère physique qui décidera si la surface est considérée comme rugueuse ou diffuse. Considérons les phonons comme des ondes planes de longueur d'onde  $\lambda$  d'incidence normale à la surface. Prenons un niveau de référence parallèle à la surface moyenne (fig. 3.5, 3.6). Les ondes réfléchies seront en avance ou retardées en phase selon la distance  $y(x)$  de la surface au point  $x$  par rapport au niveau de référence précédemment établi. On obtient ainsi un déphasage ponctuel :

$$\phi = \frac{4\pi y(x)}{\lambda} \quad (3.8)$$

Nous considérons les ondes réfléchies comme produites par un ensemble de points rapprochés distribués uniformément sur la surface, mais avec un terme de déphasage dépendant de la côte par rapport à la moyenne. La figure de diffraction ainsi formée va dépendre des propriétés de distribution statistique de la fonction  $\phi(x)$ , représentée par la valeur de la variance :

$$\overline{\phi^2} = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \eta^2 \quad (3.9)$$

Où  $\eta$ , le paramètre d'aspérité, est la racine carrée de la déviation de la côte à la surface par rapport au plan de référence. Soit  $L$  la taille moyenne critique des défauts en surface, pour laquelle le phonon sera diffusé au lieu d'être réfléchi de façon spéculaire, lorsque le déphasage fera perdre la cohérence de cette onde, ce qui se traduit par la condition  $\phi(L) = 1$ . D'où on obtient l'équation :

$$p(\lambda) = \exp(-\overline{\phi(x)^2}) \quad (3.10)$$

Avec cette expression, on retrouve rapidement que  $p = 1$  pour  $\Lambda \gg L$  (régime spéculaire) et  $p = 0$  pour  $\Lambda \ll L$  (régime diffusif).

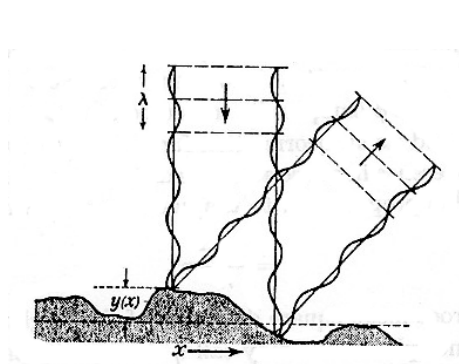


FIGURE 3.5 – Effet d'une aspérité de hauteur  $y(x)$  sur la réflexion d'une onde plane acoustique de longueur d'onde  $\lambda$ .

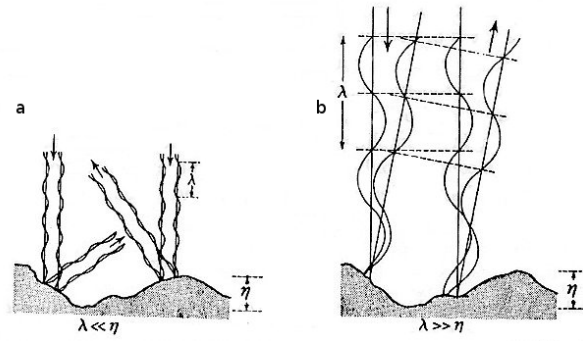


FIGURE 3.6 – a. Réflexion d'une onde plane sur une surface à rugosité  $\eta$  grande devant la longueur d'onde  $\lambda$  (cas classique, diffusion en surface). b. Réflexion d'une onde plane quand  $\lambda \gg \eta$  (cas spéculaire).

Nous introduisons une probabilité de distribution du paramètre d'aspérités  $\eta$  pour prendre en compte les disparités de la rugosité en surface et affiner le modèle :

$$P(\eta) = \frac{1}{\eta_0} e^{-\eta/\eta_0} \quad (3.11)$$

Cette fonction de distribution, qui se prête bien aux calculs, décrit correctement la rugosité des nanofils de silicium. Il y a une forte probabilité des aspérités à la surface d'être du même ordre de grandeur ou plus petites que la rugosité moyenne, et très peu de chance d'avoir des défauts de très grande taille.

$$p(\lambda, T) = \int_0^\infty P(\eta) \exp(-\overline{\phi(x)^2}) d\eta \quad (3.12)$$

Le facteur exponentiel de l'équation 3.11 étant proche de 0 pour des valeurs de  $\eta > \lambda/4\pi$ , nous pouvons simplifier cette équation par :

$$p(\lambda, T) \cong \int_0^{\lambda/4\pi} P(\eta) d\eta \quad (3.13)$$

L'évolution de ce paramètre  $p$  en fonction de la température est tracée figure 3.7. Ziman démontre que le libre-parcours moyen effectif des phonons  $\Lambda_{ph}$  peut être déduit du paramètre  $p$  et du libre parcours  $\Lambda_0$  de la limite diffusive du modèle de Casimir par la relation :

$$\Lambda_{ph} = \frac{1+p}{1-p} \Lambda_0 \quad (3.14)$$

avec la limitation physique liée à la longueur finie  $L$  du nanofil exprimée par la règle de Mathiessen :

$$\Lambda_{ph}^{-1} = \Lambda_{eff}^{-1} + L^{-1} \quad (3.15)$$

En effet, le libre parcours moyen des phonons ne peut pas dépasser physiquement la taille du nanofil.

Dès lors nous obtenons sur la figure 3.8 l'évolution du libre-parcours moyen des phonons en tenant compte des chocs élastiques en surface.

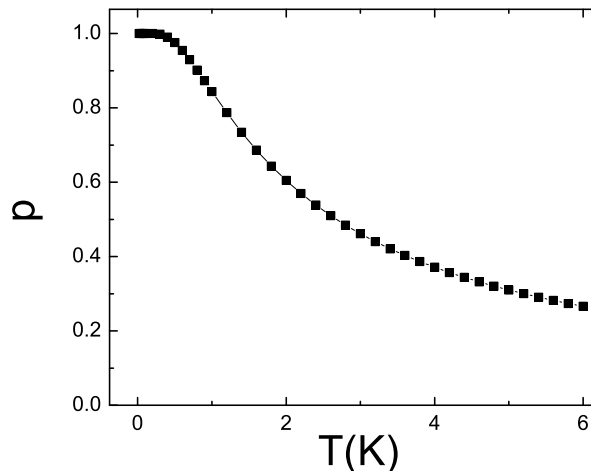


FIGURE 3.7 – Le paramètre de réflectivité  $p$  en fonction de la température

Pour déterminer la conductance thermique des nanofils, nous réutilisons la formule de Berman en remplaçant le libre parcours moyen constant de Casimir par ce libre parcours moyen effectif. Cette longueur caractéristique évoluant avec la température entraîne une transition d'un comportement global en  $T^3$  à un régime en  $T^2$  de la conductance thermique du nanofil.

En fixant le paramètre  $\eta_0$  de la rugosité moyenne à 4.4 nm et la vitesse moyenne du son dans le silicium à 6000 m/s, nous arrivons parfaitement à ajuster la partie en  $T^2$  suivi du régime diffusif de Casimir. Il est remarquable de ne pas avoir d'autres paramètres à ajuster, dont la rugosité moyenne adoptée  $\eta_0 = 4.4$  nm correspond

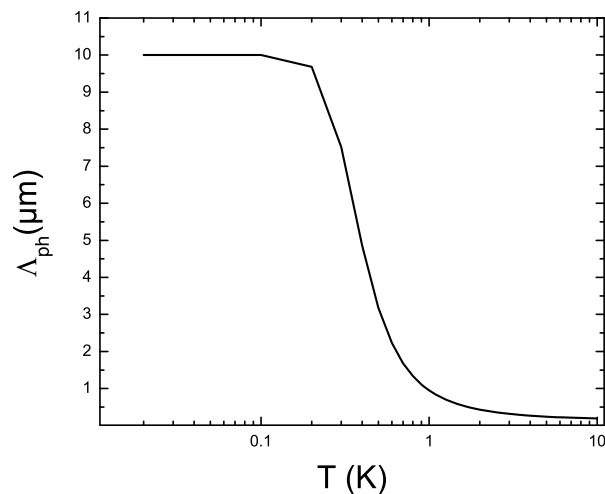


FIGURE 3.8 – Evolution du libre-parcours moyen des phonons dans les fils droits de  $10 \mu\text{m}$  en tenant compte des chocs balistiques

aux spécificités de la lithographie électronique, qui implique une rugosité de l'ordre de la taille du faisceau d'électrons de  $5 \text{ nm}$  de diamètre. L'observation au MEB de ces nanofils donne également cette ordre de grandeur de la rugosité, comme il est possible de le discerner dans l'image haute résolution en bas à gauche de la figure 3.1. Ce modèle diverge cependant avec les mesures pour les plus basses températures (fig. 3.2). Plusieurs pistes peuvent être empruntées pour tenter de comprendre ce comportement en  $T^3$  réapparaissant sous  $1\text{K}$ .

### 3.5 Scénarios envisagés pour les plus basses températures

Plusieurs interprétations possibles peuvent expliquer les mesures pour les plus basses températures : la prédominance de la résistance thermique liée à la différence de densité d'états des phonons entre le nanofil et les réservoirs ; la méthode  $3\omega$  qui devient caduque ; ou encore un découplage thermique entre le film de NbN et le cristal de silicium... Regardons en détail les hypothèses les plus probables.

#### Coefficient de transmission des phonons 1D dans les réservoirs 2D et réflexion à l'interface

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, de nombreuses théories stipulent l'existence d'une importante résistance thermique d'interface entre le nanofil et les réservoirs à basse température, lorsque le premier se comporte comme un medium 1D, et les seconds comme des media 2 ou 3D.

Afin de décrire les résultats des mesures de conductance en dessous de  $1.3 \text{ K}$ , nous avons repris le modèle établi par Prasher et Majumdar [70] pour le mode

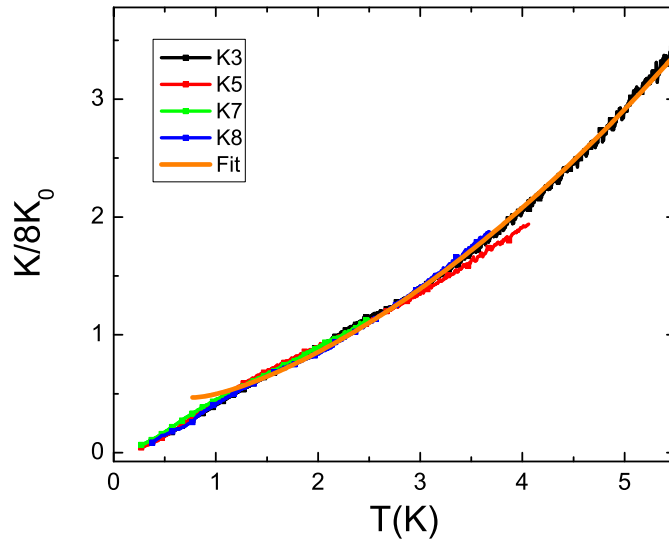


FIGURE 3.9 – Simulation numérique du modèle de Casimir-Ziman en orange, en accord avec les mesures jusqu'à 1K, et expliquant la transition de la loi en  $T^3$  des hautes températures à une loi en  $T^2$ , liée à l'apparition de chocs balistiques et à la dépendance en température du libre parcours moyen des phonons.

longitudinal entre des structures 1D et 3D. Nous considérons ainsi une conductance thermique  $K_C$  du contact en série avec la conductance thermique  $K_N$  du nanofil. La conductance totale  $K_T$  du système nanofil/contacts est donnée par  $K_C^{-1} = K_C^{-1} + K_N^{-1}$ . D'après les références suivantes [18, 20, 70], la variation en température de la conductance thermique du contact pour le mode longitudinal vérifie  $K_C \propto T^\delta$  où  $\delta$  est la dimension du substrat. La formule pour un substrat 3D est donné par [70] :

$$K_C = \frac{2\pi^3 k_B^4 t R^2}{15 \hbar^3 v_s} T^3 \quad (3.16)$$

$R$  est le rayon du nanofil,  $v_s$  est la vitesse transverse du son, et  $t$  un paramètre dépendant du substrat. Pour le silicium 3D, ce paramètre est estimé à  $t = 0.923$  [20]. En intégrant cette conductance thermique de contact à nos simulations, et en ne modifiant que légèrement le coefficient d'aspérité  $\eta_0$  à 3.5 nm au lieu de 4.4, nous parvenons à ajuster parfaitement les mesures sur toute la gamme de température sondée (fig. 3.10) [38] .

Le principal reproche que l'on pourrait adresser à ce traitement est de prendre la même expression du coefficient de transmission pour l'ensemble des modes. Or, les simulations numériques et la théorie prédisent des comportements en températures différents pour chacun d'entre eux. Ainsi pour le mode de torsion,  $K_C \propto T^5$  et pour les modes de flexion,  $K_C \propto T^{3.5}$  [70]. Cependant, aux vues de la dépendance en température des autres modes, le mode longitudinal avec sa loi en  $T^3$  dominera le transport de la chaleur au niveau des contacts nanofil/réservoirs.



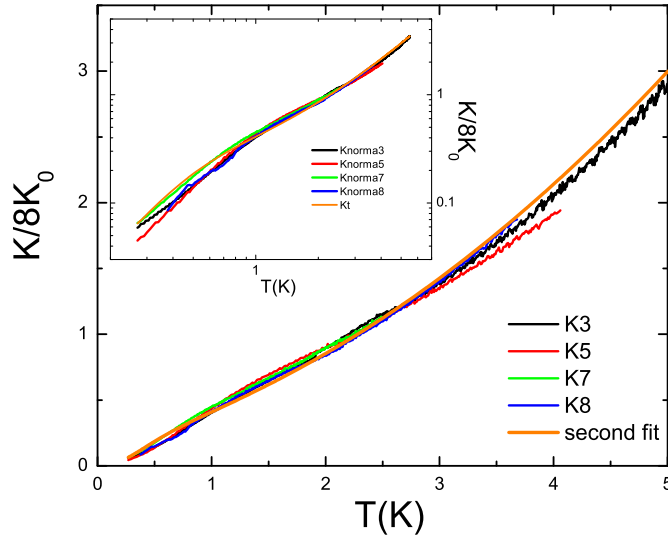


FIGURE 3.10 – Simulation numérique de la conductance thermique en prenant compte de l’effet des rugosités et de la résistance thermique de contact et résultats expérimentaux.

### Mise en défaut de l’équation de Fourier et limites intrinsèques de la méthode $3\omega$

Nous avons vu qu’avec l’apparition des chocs balistiques, le libre-parcours moyen augmente lorsque l’on abaisse la température, pour rapidement atteindre un palier correspondant à la demi-longueur du nanofil. À 0.9K, cette longueur est de l’ordre du micron, et à 0.3K, elle atteint  $7.5 \mu\text{m}$  (fig. 3.8).

La notion de température locale est alors mise à mal, et nous pouvons dès lors nous interroger sur la pertinence de l’équation de Fourier pour décrire le transport de la chaleur au sein du nanofil [31, 32]. Dans le cas où le libre parcours moyen avoisine la demi-longueur du fil, la température au sein du fil est uniforme et oscille à la fréquence  $2\omega$ . Or, l’équation de Fourier simplifiée s’écrit :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -k\nabla T \quad (3.17)$$

Une température constante entraîne une divergence de la conductance thermique dans l’équation de Fourier, ce qui n’a pas de sens physique. Le transport de la chaleur ne peut donc être abordé sous cet angle. Le nanofil devient à très basse température quasi ponctuelle pour le transport des phonons, et une approche pourrait être de ne s’intéresser exclusivement qu’à l’interface nanofil/réservoir [37]. Dès lors, la méthode  $3\omega$  s’appuyant sur cette représentation du transport de la chaleur doit être modifiée, ou remplacée. Le signal  $V_{3\omega}$  contient a priori l’information sur la valeur de la conductance thermique des nanofils, mais à partir d’une autre équation que celle déduite de l’équation de Fourier.

Dès lors, le régime en  $T^3$  observé pour les plus basses températures et la déviation au modèle de Casimir-Ziman est peut-être un artefact issu d’un traitement

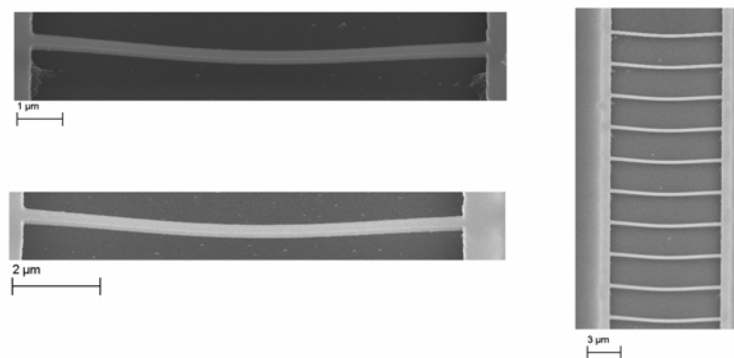


FIGURE 3.11 – En haut à gauche, l'échantillon 7 de la puce Réseau Fils 33, un nanofil droit de  $8\mu\text{m}$  de long pour une section d'approximativement  $200\times 120\text{ nm}^2$ , en bas à gauche, l'échantillon 13 de RF33 de même géométrie, à droite l'échantillon 2 de RF 33, soit un réseau de 10 nanofils droits en parallèle de même longueur et de même section. Tous ces nanofils sont recouverts de 30 nm de NbN.

inadapté des données. Cependant, le modèle de la résistance thermique de contact qui ajuste parfaitement les mesures (fig. 3.10) nous laisse espérer que jusqu'à 300 mK, la méthode  $3\omega$  reste valable. Les mesures de la conductance thermique de nanofils par la méthode statique en réfrigérateur à dilution présentée au chapitre 6 devraient permettre de départager ces hypothèses.

### 3.6 Résultats et comparaison avec des nanofils droits de $8\mu\text{m}$ de long

Nous allons comparer les mesures effectuées sur ces nanofils du LETI avec des nanofils de même section, mais de longueur plus courte ( $8\mu\text{m}$  au lieu de  $10\mu\text{m}$ ). Les deux échantillons de nanofils uniques de  $8\mu\text{m}$  de long et le réseau de 10 nanofils en parallèle analysés ont été entièrement réalisés au laboratoire selon le protocole de fabrication exposé au chapitre 2 (fig. 3.11). La rugosité de ces nanofils est similaire à celle des nanofils fabriqués par le LETI. Entre les nanofils uniques de  $8\mu\text{m}$  et ceux de  $10\mu\text{m}$ , le rapport des conductances doit être égal au rapport des longueurs, étant la seule grandeur caractéristique différente entre les échantillons. Pour le réseau de 10 nanofils de  $8\mu\text{m}$ , on s'attend à trouver une conductance thermique 10 fois supérieure à celle d'un nanofil unique de même taille. La résistivité du thermomètre est la même pour l'ensemble des échantillons, ce qui était le premier test de validité. Les nanofils présentés ont évidemment passé les différents tests habituels de la méthode  $3\omega$ .

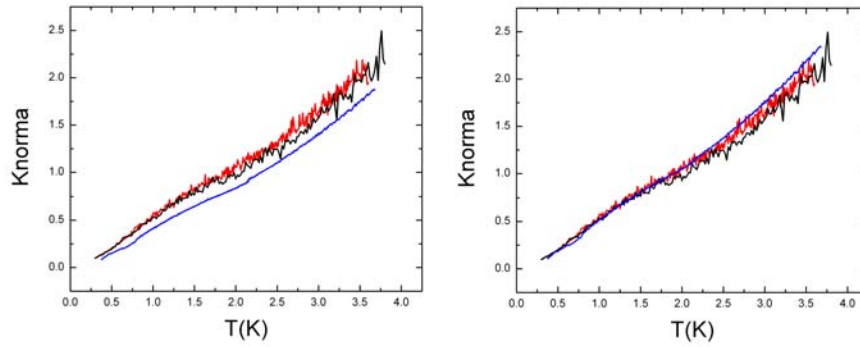


FIGURE 3.12 – A gauche, la conductance thermique normalisée à 8 quanta de conductance pour les 2 échantillons de  $8 \mu\text{m}$  de long (courbes supérieures), et pour l'un des 4 nanofils de  $10 \mu\text{m}$  (courbe inférieure). A droite, la conductance thermique normalisée du nanofil de  $10 \mu\text{m}$  a été multipliée par  $10/8$ , et s'ajuste parfaitement avec la valeur des 2 nanofils plus courts.

### 3.6.1 Résultats et comparaison avec un nanofil unique

Sur les graphiques de la figure 3.12, la conductance thermique des nanofils de  $8 \mu\text{m}$  de long est supérieure d'un facteur  $10/8$  à la conductance des nanofils de  $10 \mu\text{m}$ . On y observe bien les trois régimes successifs du comportement de la conductance thermique en fonction de la température décrits précédemment.

Ces résultats sont donc très encourageants : le modèle physique proposé s'adapte à différentes longueurs, il est possible de comparer différentes géométries, nous pouvons fabriquer nos propres échantillons et mesurer leur conductance thermique.

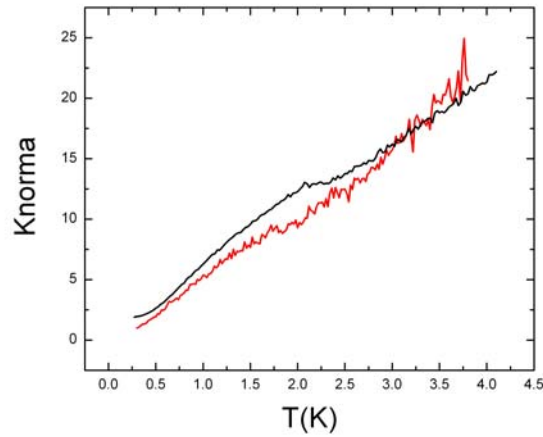


FIGURE 3.13 – La conductance thermique normalisée du réseau de 10 nanofils (courbe supérieure), comparée à 10 fois la conductance d’un seul nanofil de même dimension (courbe plus bruitée).

### 3.6.2 Résultats et comparaison avec dix nanofils en parallèle

Sur le graphique 3.13, la conductance thermique du réseau de 10 nanofils est comparée à 10 fois la valeur d’un nanofil unique. Nous observons globalement un comportement similaire, mais l’ajustement n’est pas aussi bon que dans la comparaison entre des nanofils uniques.

Ceci est certainement dû au découplage important de la température des électrons et des phonons dans le réseau de nanofils, une des limitations de la méthode  $3\omega$ . Pour un réseau de 10 nanofils, la résistance électrique est 10 fois plus faible que pour un nanofil unique, et pour avoir un signal  $V_{3\omega}$  du même ordre de grandeur dans les deux échantillons, il faut appliquer au réseau de nanofils un courant électrique 10 fois plus élevé. Ainsi, l’effet du découplage des températures électronique et phononique est 100 fois plus important dans le cas du réseau de fils que pour le nanofil unique (cf chapitre 2 sur les limitations de la méthode  $3\omega$ ). Dès lors, nous développons actuellement la prise en compte de cet effet pour déterminer plus précisément la valeur de la conductance thermique de réseau de nanofils.

### 3.6.3 Mesure de la constante de temps thermique $\gamma$

La variation de la tension  $V_{3\omega}$  en fonction de la fréquence du courant appliqué, ainsi que la phase de cette tension par rapport à ce même courant, comportent l’information sur la constante de temps thermique caractéristique  $\gamma = \frac{C}{\pi^2 K}$ , où  $C$  est la chaleur spécifique du nanofil et  $K$  sa conductance thermique :

$$V_{3\omega} \propto \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \quad (3.18)$$

$$\tan(\Phi) \approx 2\omega\gamma \quad (3.19)$$

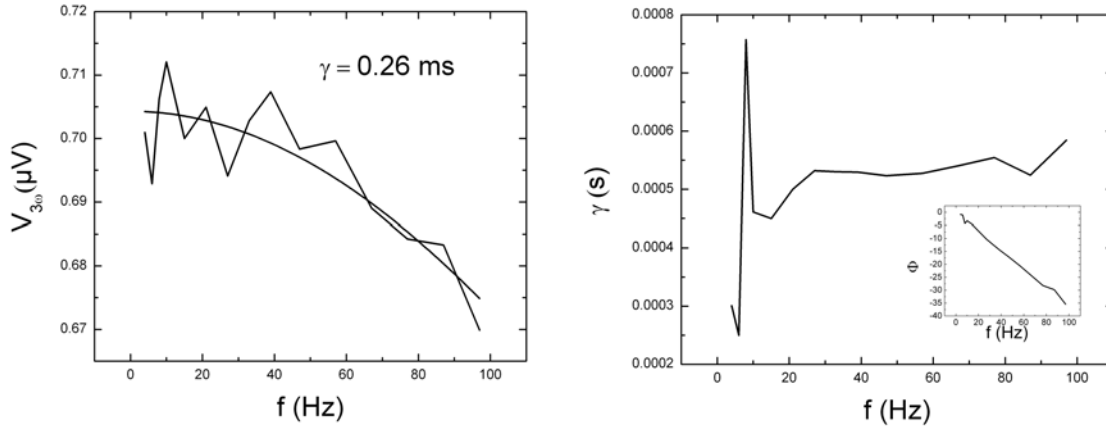


FIGURE 3.14 – A gauche, évolution de la tension  $V_{3\omega}$  en fonction de  $f$  et ajustement de la courbe à partir de l'équation 3.18, le coefficient  $\gamma$  est de l'ordre de 0.3 ms. A droite, obtention de ce même coefficient  $\gamma$  à partir de la mesure de la phase du signal  $V_{3\omega}$  et de l'équation 3.19 :  $\gamma \approx 0.5 \text{ ms}$ .

Nous avons donc effectué des mesures à 1K sur l'échantillon 7 de  $V_{3\omega}(\omega)$  et  $\Phi(\omega)$ , avec un courant de 3.1 nA. A 1K, la chaleur spécifique par unité de volume  $c$  du silicium est estimée à  $c_{Si} = 10^{-5} \text{ J/K.cm}^3$ . Le volume du nanofil est de  $V = 0.2 \times 0.1 \times 8 \times 10^{-15} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ . D'où  $C_{Si} = 1.6 \times 10^{-18} \text{ J/K}$

Pour le nitrure de niobium, la contribution à 1K est estimée à  $C_{NbN} = 4 \times 10^{-19} \text{ J/K}$ .

La conductance thermique à 1K de ce nanofil a été mesurée à  $4 \times 10^{-11} \text{ W/K}$  par la méthode  $3\omega$  (fig. 3.12).

Théoriquement, à 1K, la constante  $\gamma \approx 5 \times 10^{-8} \text{ s}$ . Or la constante de temps déduite des mesures (fig. 3.14) avoisine 0.4 ms. Nous retrouvons ce même écart à toutes les températures entre le coefficient  $\gamma$  théorique et celui mesuré expérimentalement. Une autre constante de temps  $\tau_2$  qui n'a pas été prise en compte intervient donc :

$$\gamma = \frac{C}{\pi^2 K} + \tau_2 \quad (3.20)$$

Son origine n'est pas encore clairement définie. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agisse d'un découplage à haute fréquence entre les électrons de la couche de NbN et les phonons du silicium.

Cependant pour nos mesures du transport des phonons, cela ne porte pas à conséquence. A basse fréquence, aux alentours de la fréquence de mesure, ce coefficient  $\gamma$  continue de tendre vers 0, et il peut toujours être négligé dans les expressions de la conductance thermique par la méthode  $3\omega$ .

## 3.7 Conclusion

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions des mesures sur ces nanofils droits.

La méthode  $3\omega$  est valable sur une large gamme de température. La reproductibilité des mesures, les différents tests de vérification, et les simulations numériques en adéquation confèrent à ces expériences un haut degré de fiabilité, et rendent ces résultats extrêmement importants pour la compréhension du transport des phonons à basse température dans les nanostructures.

Pour des températures supérieures à 3K, le nanofil se comporte comme un médium 3D au libre parcours moyen défini par la section, décrit par la théorie classique de Casimir.

Entre 1K et 3K, des effets mésoscopiques issus de la compétition de taille entre les rugosités et la longueur d'onde dominante des phonons interviennent dans le transport des phonons. Des chocs balistiques apparaissent à la surface, ayant pour conséquence directe un accroissement du libre parcours moyen des phonons. Nous avons ainsi pu ajuster numériquement l'effet des rugosités sur la conductance thermique.

Pour les températures inférieures à 1K, plusieurs scénarios restent envisageables. Le régime en  $T^3$  observé pour la conductance est-il dû à la différence de densité d'états des phonons ? Est-ce lié à un défaut d'interprétation de la tension  $V_{3\omega}$  ? La couche de nitrure de niobium serait-elle découplée thermiquement du nanofil de silicium ?

L'étude de diverses géométries, comme celles des nanofils profilés ou des nanofils créneaux, ainsi que les mesures basées sur les nanocapteurs suspendus présentés chapitre 6, devraient apporter des données complémentaires.



# Chapitre 4

## Les fils créneaux et le blocage des phonons

### 4.1 Introduction

Un défi majeur en nanotechnologie est le contrôle et la manipulation des phonons, qui permettrait le développement futur de composants logiques thermiques analogues à ceux existant actuellement en électronique [15], comme des redresseurs thermiques [54, 84, 96], des diodes thermiques ou des portes logiques [51, 95]. Nous démontrons dans ce chapitre qu'en jouant sur la forme géométrique d'un conducteur thermique nanométrique, nous pouvons y modifier de façon contrôlée le transport des phonons. En créant des nanofils de forme de serpent, la transmission des phonons est réduite d'approximativement 40 % sous 5 K, du fait d'un "piégeage" des phonons dans le segment du nanofil compris entre les chicanes. Nous avons réalisé une série de mesures de nanofils créneaux (fig. 4.1), de dimensions égales à celles de nanofils droits précédemment analysés, soit  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  et  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . L'objectif est l'observation du blocage des phonons balistiques grâce à l'utilisation des chicanes le long du nanofil. Nous présentons ici les résultats de trois nanofils créneaux du LETI, et comparons les mesures avec celles de nanofils droits présentées au chapitre 2. Les mesures sont en accord avec les simulations de Monte-Carlo effectuées en partenariat avec Natalio Mingo et Chandan Bera du CEA LITEN, suggérant un comportement corpusculaire des phonons, qui se réfléchissent et subissent des chocs diffusifs classiques le long de la structure.

### 4.2 Résultats du blocage de phonons

Sur les graphiques 4.2 et 4.3, la conductance thermique des nanofils créneaux apparaît clairement plus faible que celle des nanofils droits de même dimension sur une large gamme de température. C'est un phénomène exclusivement mésoscopique. A température ambiante, pliez un barreau de fer, et comparez sa conductance thermique avec un deuxième barreau identique mais non déformé, vous obtiendrez la même valeur dans les deux cas.



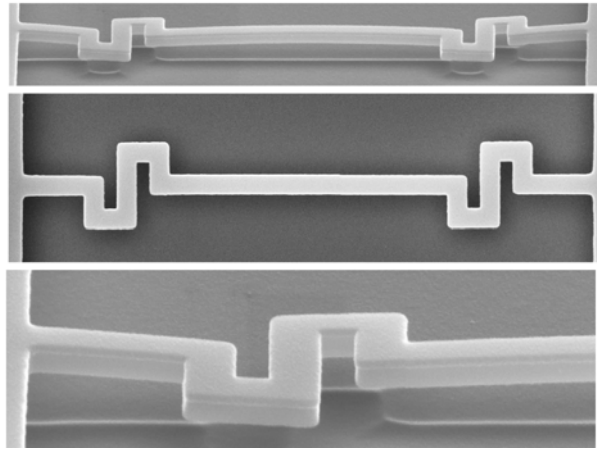


FIGURE 4.1 – Images MEB d'un fil créneau de  $10\mu\text{m}$  de longueur totale pour une section de  $200\times 100\text{ nm}^2$

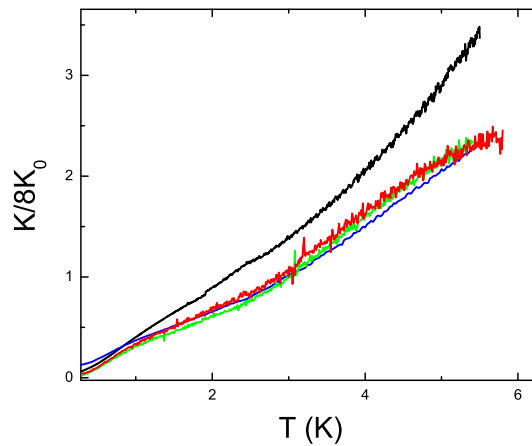


FIGURE 4.2 – Mesures brutes de la conductance thermique normalisées par huit quanta de conductance des trois nanofils créneaux analysés et la conductance thermique normalisée plus élevée d'un nanofil droit de mêmes dimensions.

### 4.3 Analyse qualitative de la chute de la conductance thermique

Exceptée la présence des coudes, ces nanofils créneaux sont identiques aux nanofils droits : même longueur, même section, rugosité similaire. Or, le rapport des conductances thermiques (fig. 4.3) indique une plus faible valeur pour les nanofils créneaux, la réduction pouvant atteindre jusqu'à près de 40 %.

Vers les hautes températures, ce rapport des conductances tend vers 1, l'effet de la géométrie disparaît. On observe également une convergence du comportement des deux structures vers les basses températures. La disparition de l'effet aux hautes températures correspond au passage au régime diffusif de Casimir : lorsque les phonons

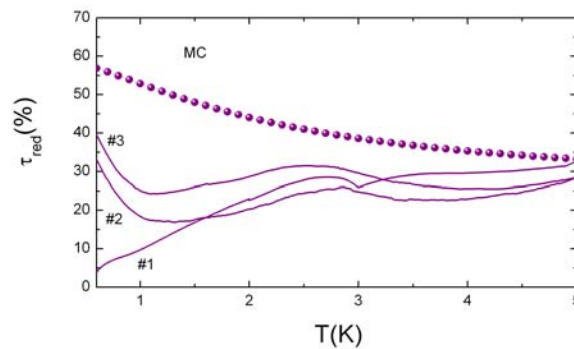


FIGURE 4.3 – Pourcentage de la réduction de la conductance thermique en comparaison avec un nanofil droit pour chacun des nanofils créneaux, ainsi que les résultats des simulations de Monte-Carlo obtenues pour ce type de système (courbe avec points).

émis au centre du nanofil atteignent le premier coude, si les chocs sont balistiques, ils seront a priori renvoyés vers le centre de l'échantillon. Seuls les phonons arrivant avec un angle particulier pourront se "faufiler" au sein de la chicane (fig. 4.4). Le régime balistique va donc être fortement perturbé par la présence de ces coudes.

Dans le régime diffusif, le libre parcours moyen des phonons est de l'ordre de la section du nanofil, les phonons se recombinaient sur toute sa longueur, et la présence des coudes aura alors un très faible impact sur le déplacement des phonons (comme pour la barre de fer pliée).

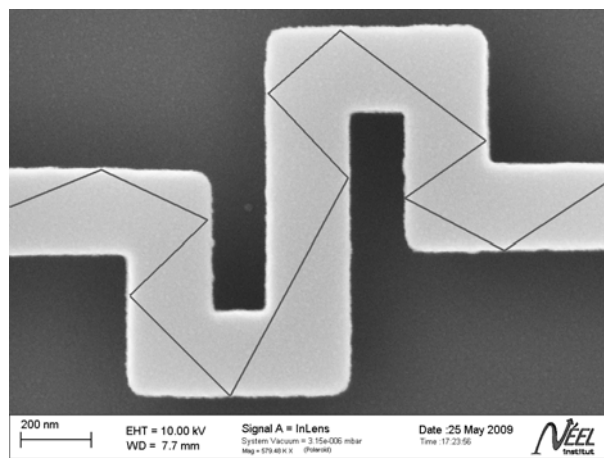


FIGURE 4.4 – Représentation d'une trajectoire permettant à un phonon de s'échapper du fil créneau en régime balistique.

Pour la décroissance du rapport des conductances à  $T < 2\text{K}$ , deux hypothèses sont envisageables. La résistance de contact nanofils/réservoirs domine le processus de transport des phonons, et étant égale dans les deux géométries, le comportement thermique converge.

$$R_{total} = R_{nanofil} + R_{contact} \approx R_{contact} \quad (4.1)$$

La deuxième hypothèse étant naturellement une mise en défaut de la méthode  $3\omega$  conventionnelle dans le régime semi-balistique.

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour départager ces deux hypothèses, comme la mesure de fils profilés et la détermination des propriétés thermiques des nanofils par la méthode statique basée sur les nanocapteurs (voir chapitre 6).

## 4.4 Simulations de Monte-Carlo et comparaison avec les mesures

Afin de vérifier l'hypothèse des phonons réfléchis aux coudes lors des chocs balistiques et d'expliquer la forte décroissance de la conductance thermique dans les nanofils créneaux, Natalio Mingo et Chandan Bera ont simulé par la méthode de Monte-Carlo le transport de la chaleur dans ces structures, un modèle entièrement classique. Dans leur modèle, la conductance thermique de nanofils est exprimée comme :

$$\kappa(T) = F(T)S \frac{3}{8\pi^2 c^2} \frac{k_B^4}{\hbar^3} T^3, \quad (4.2)$$

$$F(T) = \int_0^\infty t(\omega) x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (4.3)$$

$S$  est la section du nanofil, et  $c$  la vitesse moyenne du son du matériau.  $F(T)$  est la transmission moyenne à travers la structure à la température  $T$ . Ce coefficient de transmission à la fréquence  $f(\omega)$  dépend fortement du contact nanofils/réservoirs et de la géométrie du nanofil. Cet indice de transmission pourrait être en principe calculé par une méthode rigoureuse basée sur les fonctions de Green [61].

Cependant, même à basse température, une estimation précise avec cette méthode nécessite de discrétiser ce nanofil au niveau du réseau atomique, avec ses millions de degrés de liberté. La simulation numérique correspondante deviendrait extrêmement gourmande en puissance de calcul, bien au-delà de nos moyens actuels. Fort heureusement, le comportement semi-classique du transport des phonons au-dessus de 1K et le modèle utilisé sur les nanofils droits devraient permettre de simuler correctement l'effet de la géométrie avec les moyens de calcul à notre disposition.

Voici comment le calcul est réalisé : un phonon est injecté au centre du nanofil depuis un point quelconque de la section et part dans une direction aléatoire. Il suit alors une trajectoire rectiligne jusqu'à atteindre la surface du nanofil. En ce point, il est soit réfléchi de façon spéculaire, avec la probabilité de spécularité  $p$ , soit subi un choc diffusif (probabilité  $1 - p$ ). Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le phonon s'échappe de la structure ou soit absorbée par la surface.

La méthode de Monte-Carlo, en effectuant cette opération sur un grand nombre de phonons, permet d'obtenir une statistique fiable du coefficient de transmission et de réflexion pour  $p$  allant de 0 à 1. Pour réaliser les simulations, Chandan Bera reprend le modèle que nous avons proposé au chapitre 3 pour traiter l'effet des rugosités sur les nanofils droits [38]. Il utilise une distribution des rugosités  $P(\eta) =$

$\frac{1}{\eta_0}e^{-\eta/\eta_0}$  où  $\eta$  est la déviation de côte à la surface moyenne parfaitement lisse, et  $\eta_0$  correspond à la rugosité moyenne de l'échantillon. Il en déduit une expression du coefficient de spécularité  $p$  :

$$p(\omega) \simeq \int_0^{c/2\omega} P(\eta)d\eta = 1 - e^{-c/2\omega\eta_0}. \quad (4.4)$$

De ces simulations, la probabilité d'un phonon de s'échapper du nanofil, qu'il soit droit ou créneau, est estimé en fonction du paramètre de spécularité  $p$ . Dans un

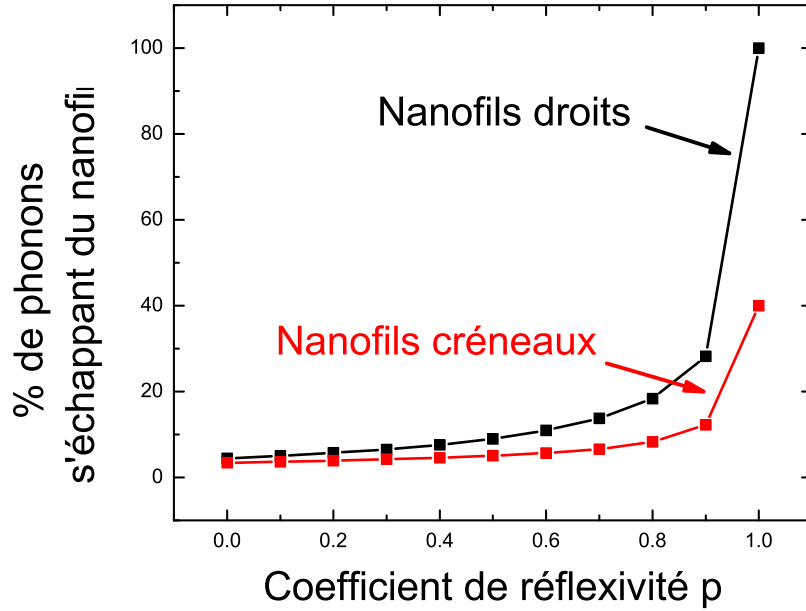


FIGURE 4.5 – Pourcentage de phonons s'échappant des nanofils en fonction du coefficient de réflexivité  $p$ .

régime purement balistique, la présence des coudes entraînent une réduction de 60% de la conductance thermique (fig. 4.5 pour  $p = 1$ ). Cette transmission des phonons  $t(p)$  est réinjecté dans l'équation 4.3, de façon à obtenir la valeur de la conductance thermique des nanofils (4.2).

Le meilleur ajustement a été obtenu pour  $\eta_0 = 2.2$  nm et  $c = 8500$  m/s, valeur un peu élevée de la vitesse du son dans le silicium. Cependant, avec les hypothèses simplificatrices adoptées, nous ne pouvons nous attendre à un parfait accord entre la simulation et les résultats expérimentaux.

Une vision simple des processus perturbatifs considère un coefficient de transmission total  $t$  linéairement dépendant des effets de la rugosité et de la géométrie  $1/t = 1/(1/t_{\text{géométrique}} + 1/t_{\text{rugosité}} - 1)$ .

Lorsque le comportement thermique tend vers le régime diffusif, la présence des coudes devraient très peu affecter la conductance thermique des nanofils créneaux. Vers les 5K, simulations et expériences dénotent cependant une influence importante

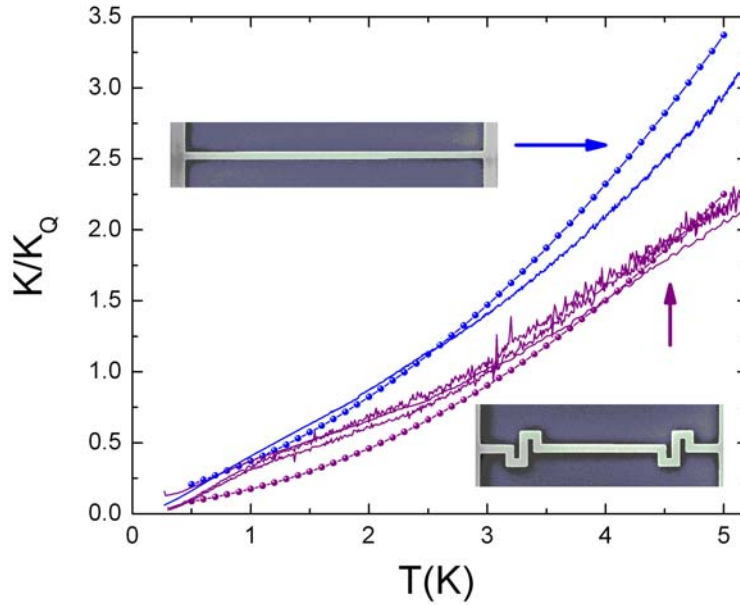


FIGURE 4.6 – Résultats expérimentaux, simulations numériques de Monte-Carlo et ajustement adopté lors de l'étude précédente des nanofils droits de la conductance thermique normalisée à huit quanta de nanofils droit et de nanofils créneaux en fonction de la température.

de la géométrie, bien que l'on soit proche du régime de Casimir. Les effets de la rugosité et de la géométrie ne peuvent être décrits simplement comme deux résistances thermiques en série, mais ils sont intrinsèquement liés. La trajectoire à travers ces structures est profondément perturbée par la présence des deux phénomènes et par leurs corrélations complexes.

## 4.5 Conclusion

Mesures et simulations ont démontré la présence d'effets mésoscopiques thermiques importants liés à la géométrie du nanofil, et la possibilité de bloquer le transport de la chaleur en modifiant sa forme. Des structures à l'échelle du nanomètre peuvent servir de pièges à phonons. On peut parler ici d'un système qui filtre les phonons tout en laissant passer les électrons. Cette propriété joue sur le fait que le libre parcours moyen des phonons et des électrons ne sont pas du même ordre de grandeur. A notre connaissance, c'est la première fois que ceci est démontré aussi explicitement. Dans un guide d'onde, la présence de coudes peut réduire d'un facteur 2 la valeur de la conductance thermique. Dans des nanofils bien plus lisses et bien plus fins, comme ceux obtenus par des techniques de croissance VLS, ce phénomène peut être amplifié par rapport à nos échantillons. Pour des nanofils de silicium ou des nanotubes de carbone d'un rayon approximatif de 1 nm, les effets de ces coudes apparaîtront à température ambiante. Dès lors, les propriétés thermoélectriques de ces matériaux, déjà remarquables pour des nanostructures droites, seront améliorées,

avec une augmentation du coefficient  $ZT = \frac{S^2 T}{\rho K}$ ,  $S$  le coefficient Seebeck du matériau,  $\rho$  sa résistivité électrique,  $K$  sa conductivité thermique,  $ZT$  étant un paramètre adimensionnel indicateur de l'efficacité de la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique [8, 21, 40].



# Chapitre 5

## Propriétés mécaniques des MEMS et NEMS

### 5.1 Introduction

Comme le montrent les images MEB des différents nanofils présentés dans les premiers chapitres, la couche de NbN contraint et déforme le nanofil de silicium. Ces déformations peuvent amener le nanofil suspendu en contact avec la couche inférieure de silicium, et "court-circuiter" thermiquement la structure. L'observation de centaines d'échantillons a mis en évidence le fait que les déformations étaient relativement identiques entre des nanofils de même dimension et de même géométrie. C'est donc naturellement que nous nous sommes intéressés à la physique qui régit ces phénomènes reproductibles.

On peut également s'interroger sur l'influence de ces déformations sur le transport des phonons. Les structures présentant des chicanes ayant une conductance thermique de seulement 30% inférieure aux mêmes structures droites, la perturbation issue des déformations provoquées par la couche de NbN est probablement faible, mais il est intéressant d'approfondir la question.

En effet, les phonons peuvent être visualisés comme des modes de déformations locales se propageant au sein du matériau, nécessairement couplés aux modes de vibrations macroscopiques. Il faut donc s'attendre à ce que les déformations affectent le transport de la chaleur. Ces propriétés mécaniques (contraintes, modes macroscopiques) sont peu prises en compte actuellement dans les modèles que nous proposons du transport d'énergie.

Pour aider à modéliser ces effets, l'étude des contraintes "statiques" et "dynamiques" apportera des informations complémentaires indispensables. Remonter à la constante de Young du matériau, prédire les longueurs à partir desquelles les structures s'écrouleront...

Nous avons donc entamé une étude de la physique des déformations des nanofils. Une collaboration s'est également mise en place avec Eddy Collin, chargé de recherche du groupe Ultra-Basses Températures de l'Institut Néel, dans l'étude de NEMS de nanopoutres de silicium. J'ai pu ainsi lui fabriquer des échantillons de poutres mésoscopiques suspendues, qu'il fait vibrer à basse température à une fréquence de résonance, extrapolant de ces mesures de nombreuses informations sur les



propriétés mécaniques de ces NEMS.

Ce cinquième chapitre est consacré aux méthodes entreprises et aux premiers résultats obtenus de ces travaux. Ces études préliminaires requièrent des approfondissements, seules quelques pistes sont ici présentées.

## 5.2 Etude statique des propriétés mécaniques des nanofils

Nous avons fabriqué une première série d'échantillons de harpes de nanofils sur lesquels 30 nm de NbN est déposé (fig. 5.1). L'objectif est d'étudier les contraintes induites par le thermomètre sur les nanofils, en fonction de la longueur et de la largeur de ceux-ci. Nous avons ainsi fait varier la taille des nanofils de 2 à 14  $\mu\text{m}$  de long, pour des largeurs de 100, 200 et 500 nm. Nous allons utiliser le modèle de flambage des poutres, détaillé dans les ouvrages de Timoschenko [91, 92], communément rencontré dans l'étude de poutres fixées entre deux parois. Il s'agit de déterminer la contrainte induite par la couche de NbN sur les nanofils de silicium. Nous verrons par ailleurs que ce modèle développé pour les matériaux massifs ne décrit pas l'ensemble des phénomènes observés, entre autre la présence de torsion au niveau des nanofils les plus fins.

### 5.2.1 Le modèle de flambage

Les contraintes des nanofils se modélisent à partir de principes de base de mécanique. Lorsqu'une poutre est recouverte d'une fine pellicule de métal, une force de déformation apparaît à l'interface. Soient  $w$  la largeur du nanofil,  $t$  son épaisseur,  $I = \frac{1}{12}wt^3$  son moment d'inertie,  $E$  son module de Young,  $P$  la force appliquée par la couche de NbN,  $\sigma_{Si} = P/wt$  la contrainte résultante dans la poutre de silicium,  $\xi = x/L$  la coordonnée relative selon l'axe de la longueur de la poutre, et  $\beta = \frac{PL^2}{EI}$  (fig. 5.2). L'équilibre des forces statiques peut être décrit très précisément par l'équation d'Euler-Bernouilli :

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + P \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad (5.1)$$

Dans le cas de force de tension ( $P < 0$ ), le coefficient  $\beta$  est négatif, et le problème n'a qu'une solution,  $Y(\xi) = 0$ . Le fil n'est alors pas déformé. S'il y a déformation, nous pouvons en déduire que nous sommes en présence d'une force de compression de la couche de métal sur le nanofil de silicium. C'est évidemment le cas pour les nanofils de silicium recouverts de NbN (fig. 5.1).

Pour  $\beta > 0$ , la solution de l'équation s'écrit sous la forme :

$$Y(\xi) = A \sin(\sqrt{\beta}\xi) + B \cos(\sqrt{\beta}\xi) + C\xi + D \quad (5.2)$$

De plus, le nanofil est solidaire aux parois. Les points aux extrémités ne peuvent pas se déplacer, fixant les conditions limites :  $Y(0) = Y(1) = Y'(0) = Y'(1) = 0$

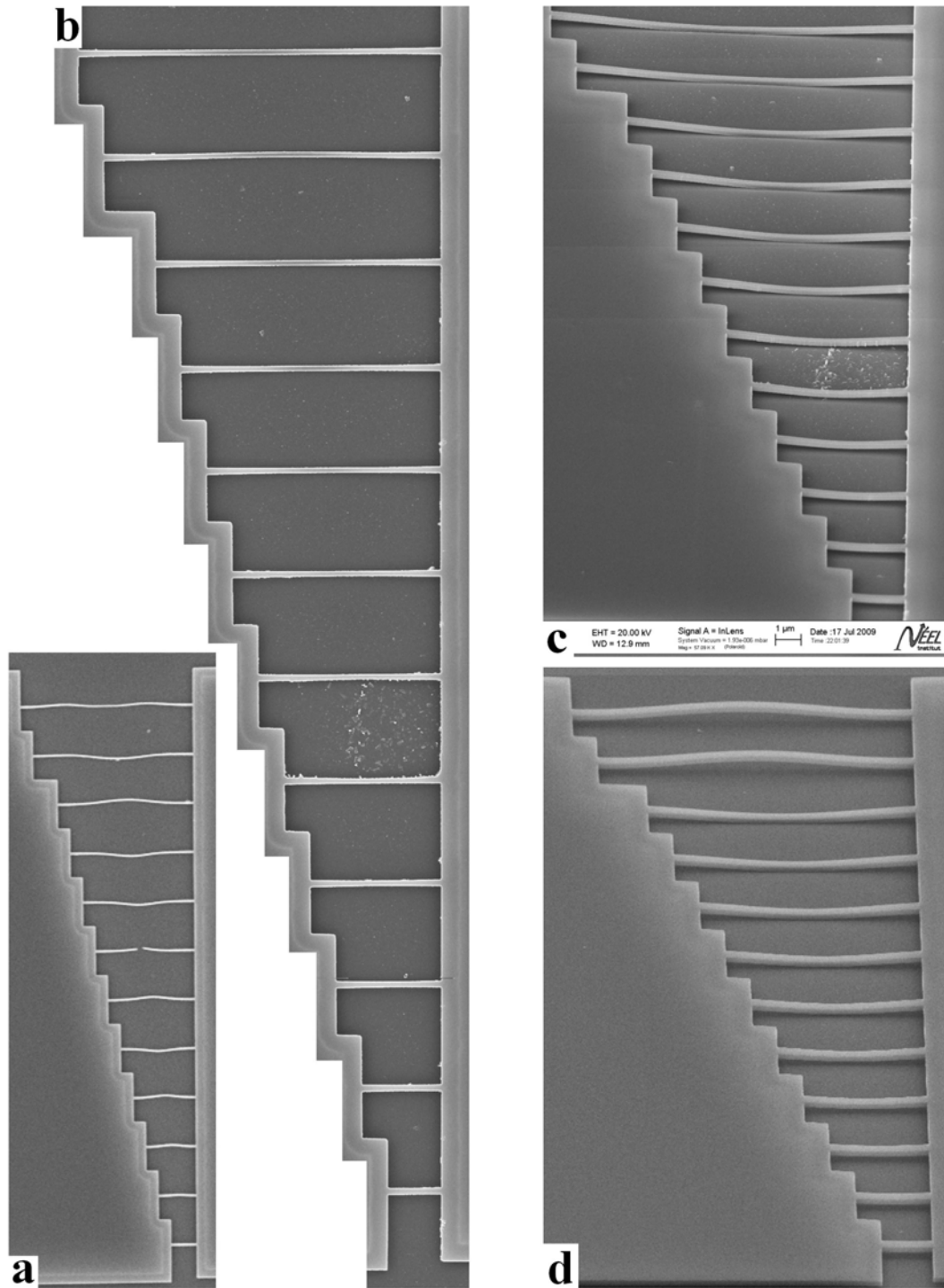


FIGURE 5.1 – Images MEB de différentes harpes de nanofils recouvertes de 30 nm de NbN : a) Vue de dessus d'un réseau de nanofils de 100 nm de large b) Vue de dessus d'un réseau de 200 nm de large c) Vue de biais d'un angle de 60 degrés du réseau de nanofils de 200 nm de large d) Vue de biais de 60 degrés d'un réseau de nanofils de 500 nm de large

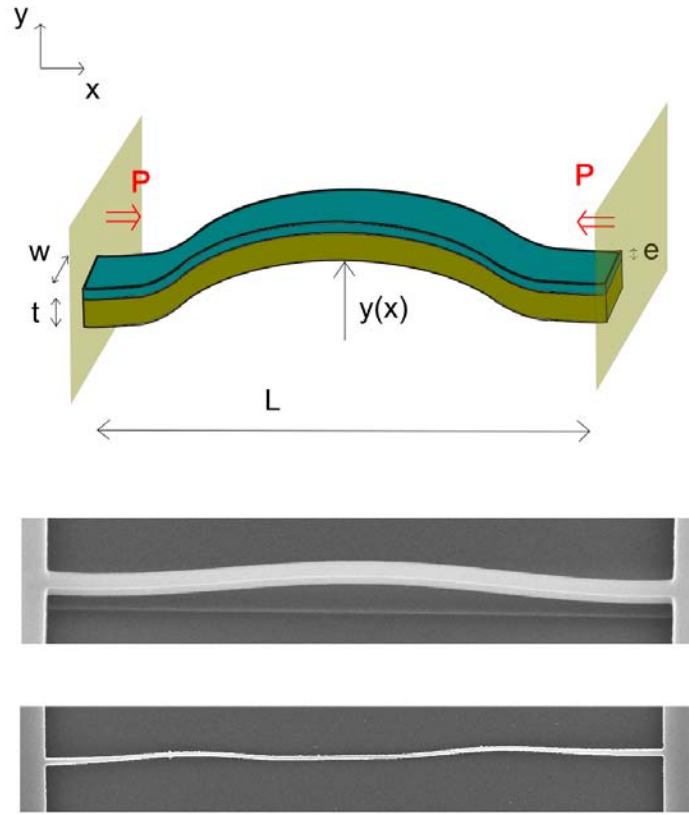


FIGURE 5.2 – En haut, représentation d'un nanofil sous contrainte à l'état statique. Au centre, nanofil de 200 nm de large et 7  $\mu\text{m}$  de long dans le mode  $q_1$ . En bas, nanofil droit de 100 nm de large et 14  $\mu\text{m}$  de long en mode  $p_1$ .

Nous allons ainsi obtenir quatre équations permettant de déterminer ces quatre coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  :

$$\begin{aligned} B + D &= 0 \\ A\sqrt{B} + C &= 0 \\ A\sin\sqrt{\beta} + B\cos\sqrt{\beta} + C + D &= 0 \\ A\sqrt{\beta}\cos\sqrt{\beta} - B\sqrt{\beta}\sin\sqrt{\beta} + C &= 0 \end{aligned}$$

Pour avoir une solution non triviale, le déterminant de la matrice correspondante doit être nul. L'équation caractéristique qui s'annule s'écrit sous la forme :

$$\sin\left(\sqrt{\beta}/2\right) \left(\sqrt{\beta}/2\cos\left(\sqrt{\beta}/2\right) - \sin\left(\sqrt{\beta}/2\right)\right) = 0 \quad (5.3)$$

Nous obtenons dès lors deux séries de solutions possibles :

$$\sin\left(\sqrt{\beta}/2\right) = 0 \Leftrightarrow \sqrt{\beta} = 2q_n$$

$$\tan\left(\sqrt{\beta}/2\right) = \sqrt{\beta}/2 \Leftrightarrow \sqrt{\beta} = 2p_n$$

où

$$\begin{aligned} q_n &= n\pi \\ \tan(p_n) &= p_n \end{aligned}$$

avec  $n$  un entier positif non nul. Notons  $r_n$  ces valeurs de  $q_n$  et  $p_n$  rangées dans l'ordre croissant.  $r_1 = q_1 = 3.14159$ ,  $r_2 = p_1 = 4.4934$ ,  $r_3 = q_2 = 6.2832\dots$

Ces séries de valeurs nous donnent les différents modes statiques en présence d'une force de compression sur le nanofil. Les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont définis à la constante  $D$  près (nous avons quatre inconnues et trois équations indépendantes)

Pour les modes  $q_n$ , l'amplitude de la déformation vaut :

$$Y(\xi) = D [\cos(2n\pi\xi) - 1] \quad (5.4)$$

Pour les modes  $p_n$  :

$$Y(\xi) = D \left[ \frac{\sin(2p_n\xi)}{p_n} - \cos(2p_n\xi) - 2\xi + 1 \right] \quad (5.5)$$

Nous pouvons constater que les modes  $q_n$  sont paires (déformation maximale au centre de l'échantillon), et les modes  $p_n$  impaires (le centre du nanofil ne se déplace pas par rapport à l'équilibre sans contrainte).

En minimisant la fonctionnelle d'énergie du système, nous allons pouvoir déterminer l'ordre d'apparition des différents modes en faisant croître les contraintes imposées, et l'amplitude  $D$  de chacun de ses modes. Cette énergie vaut :

$$F(y(x)) = \int_0^L dx \left[ \frac{EI (y''(x))^2}{2(1 - (y'(x))^2)} + P \left( \sqrt{1 - (y'(x))^2} - 1 \right) \right] \quad (5.6)$$

De cette fonction, nous pouvons déduire que le mode  $r_n$  remplissant la condition  $2r_n \leq \sqrt{\beta} < 2(r_n + 1)$  est le mode énergétiquement le plus favorable pour relaxer les contraintes, l'amplitude des déformations croissant avec  $\sqrt{\beta} - 2r_n$ . Sur les nanofils de 100 nm de large, nous pouvons repérer une transition du mode  $q_1$  au mode  $p_1$  en faisant croître leur longueur. Du coup, nous pouvons estimer avec une relative précision la longueur de transition où  $\sqrt{\beta} = 2p_1$ .

De la hauteur de l'amplitude du mode  $q_1$ , nous pouvons remonter à une estimation de la contrainte  $\sigma_{Si}$  induite par la couche de NbN. L'amplitude du mode  $q_1$  vaut :

$$Y(\xi) = D [\cos(2\pi\xi) - 1] \quad (5.7)$$

Pour  $\xi = 1/2$ , cette amplitude vaut  $2D$ . Remarquons d'abord que la déformation issue des contraintes est faible comparée à la longueur totale  $L$  du nanofil. Ainsi  $D/L$  est petit.

En réinjectant cette expression de  $Y(\xi)$  dans la fonctionnelle en énergie, et en faisant un développement limité de celle-ci à l'ordre 4 en fonction de  $D/L$ , nous obtenons :

$$F\left(\frac{D}{L}\right) = a\left(\frac{D}{L}\right)^2 + b\left(\frac{D}{L}\right)^4 \quad (5.8)$$

où  $a$  change de signe lorsque l'on atteint le mode. C'est le potentiel en "fond de bouteille".

Nous pouvons remonter à une expression de  $D/L$  au minimum d'énergie en fonction de constantes physiques et de la contrainte appliquée :

$$\frac{D}{L} = \pm \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{12}{2\pi^2} \frac{\sigma_{Si}}{E} \left(\frac{L}{t}\right)^2 - 1} \quad (5.9)$$

Le signe  $\pm$  rappelant que le sens dans lequel la nanostructure flambe est indéterminée pour ce modèle simple. En pratique, une asymétrie existe du fait même de la présence de métal sur un seul côté de la poutre.

### 5.2.2 Le modèle de flambage et les mesures expérimentales

Dans nos différentes harpes, nous constatons en effet la présence des modes  $q_1$  et  $p_1$ . L'étude quantitative sur cette série s'avère cependant délicate.

Nous avons tenté de comparer les mesures de déformation effectuées à l'aide d'images prises au MEB avec l'expression de  $D/L$  pour le mode  $q_1$ , mais nous manquons d'échantillons viables pour avoir des résultats fiables (de nombreux nanofils aux tailles intermédiaires sont en contact avec le substrat). Les premières estimations donnent une valeur de la contrainte de NbN de l'ordre de  $10^7 - 10^8$  Pascal, pour un module de Young fixé à 150 GPa, ce qui est raisonnable.

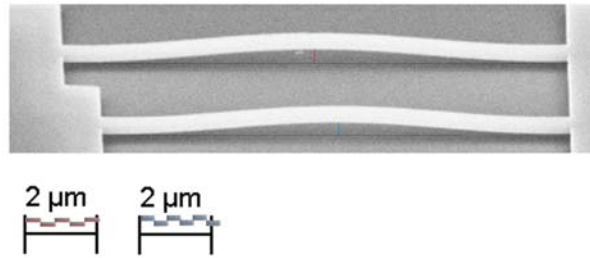


FIGURE 5.3 – Estimation de la hauteur de la déformation au centre de nanofils de 500 nm de large, et respectivement de 13 et 14  $\mu\text{m}$  de long, dans le mode  $q_1$ , via une image MEB sous un angle de 60 degrés. La hauteur de la déformation du nanofil le plus long est estimée à 502 nm, et celui de 13  $\mu\text{m}$  à 444 nm.

Dans ce modèle, la déformation ne dépend pas de la largeur du nanofil. Nous devrions donc avoir des résultats similaires entre des échantillons de différentes largeurs. Or, le mode  $p_1$  apparaît pour une longueur comprise entre 12 et 13  $\mu\text{m}$  pour les fils de 100 nm de large, alors que les fils de 200 et 500 nm restent dans le mode  $q_1$  jusqu'à 14  $\mu\text{m}$ .

Cette différence peut trouver une explication dans les conditions de dépôt du NbN. En effet, ce dépôt se fait en deux minutes. Les contraintes augmentent avec l'épaisseur de la couche déposée. Au début du dépôt, l'ensemble des nanofils se

trouve dans le mode de plus basse énergie  $q_1$ . Puis, à partir d'une certaine épaisseur, le mode  $p_1$  devient énergétiquement favorable ( $\sqrt{\beta} = 2p_1$ ). Or, il y a une barrière d'énergie pour passer d'un mode à l'autre, d'autant plus haute que le nanofil est large. Ainsi la transition peut avoir lieu pour les nanofils les plus fins, tandis que les plus épais restent dans l'état métastable  $q_1$ .

Si le module de Young dépend de la taille du nanofil, nous pourrions avoir une autre explication de ce phénomène. La difficulté réside dans l'estimation de la dépendance du module de Young aux dimensions des nanostructures, qui n'est plus constant lorsque l'une de ces dimensions devient inférieure à 150 nm [76]. Ainsi, le module de Young des nanofils les plus fins doit être plus faible que celui de 500 nm de large.

Plus l'échantillon est fin, plus  $E$  est petit, et  $\beta = \frac{PL^2}{EI}$  grand. On atteint plus rapidement la condition  $\sqrt{\beta} = p_1$ , ce deuxième mode apparaissant pour des longueurs plus courtes. A l'inverse, en mesurant la longueur de transition, nous pourrions remonter à la valeur du module de Young du nanofil, et dès lors déterminer l'évolution de ce paramètre en fonction de la largeur des nanofils.

La présence de torsion au sein des nanofils de 100 nm ne trouve pas non plus son explication dans le modèle de flambage. Le thermomètre déposé sur un seul côté du nanofil est une source d'anisotropie éventuellement responsable de ce phénomène. Dans les échantillons du LETI, où les réservoirs sont parfaitement symétriques, ce "twist" a été observé pour les nanofils les plus fins. Nous ne pouvons donc imputer cet effet à la présence des marches dans nos harpes, autre source flagrante d'anisotropie.

### 5.2.3 Perspectives

Cette première série d'échantillons appelle à en fabriquer de nouveaux pour mener une étude complète. Un défaut majeur frappe cette série : de nombreux nanofils sont en contact avec le substrat, la couche d'oxyde enterrée étant trop fine. Or, nous disposons au laboratoire de nouveaux substrats SOI dont l'épaisseur de la couche sacrificielle de  $\text{SiO}_2$  est de  $1\mu\text{m}$  au lieu de 400 nm. Dès lors, l'ensemble des structures resteront suspendues, en permettant une étude statistique de l'évolution des contraintes bien plus aisée.

En plus de faire varier la longueur et la largeur des nanofils, nous pourrions également jouer sur leur épaisseur, le module de Young à ces échelles devant fortement dépendre de cette dimension.

Enfin, plusieurs séries avec des dépôts métalliques de différentes épaisseurs devraient permettre une caractérisation optimale par cette méthode statique de l'influence du NbN sur le silicium. Nous envisageons ainsi de faire varier la couche de NbN de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.

Le traitement de ces données apportera des informations quantitatives sur l'état de contrainte des nanofils de silicium. Il pourrait même permettre de déterminer la variation du module de Young avec la taille des nanostructures, problème d'actualité très ouvert [76].

## 5.3 Etude dynamique des propriétés mécaniques des nanofils

L'étude des NEMS et des MEMS est en pleine effervescence. Leurs applications sont diverses : thermomètres, capteurs... En faisant vibrer ces objets à leur fréquence de résonance, qui dépend de leur géométrie, de leur masse et de leur module de Young, de nombreuses informations sur leurs propriétés mécaniques peuvent être déduites. Ainsi Eddy Collin a étudié en détail des MEMS en silicium aux basses températures [27], dont la forme est celle d'un portique carré, soient deux poutres reliées entre elles (fig. 5.5).

Nous avons collaboré avec lui en fabricant des NEMS pour dupliquer ces expériences à l'échelle du nanomètre, et comparer les deux différents domaines (fig. 5.6 et fig. 5.7). Ces NEMS ont été conçus d'après la méthode d'usinage de nanostructures suspendues de silicium exposée au chapitre 2.

L'étude de ces vibrations collectives permet de déduire les propriétés mécaniques des nanoportiques et des nanofils de silicium en général. Il est possible également de remonter aux informations sur les vibrations locales, c'est à dire les phonons, en étudiant la relaxation de tels systèmes. La qualité et la fiabilité des résultats obtenus sur les MEMS laissent présager des expériences passionnantes.

### 5.3.1 Principes de l'expérience

Une couche métallique est déposée sur la poutre suspendue. L'échantillon est placé sous un champ magnétique  $\mathbf{B}$  constant. Un courant sinusoïdal  $I_0$  à la fréquence  $\omega$  parcourt le métal, et une force de Laplace, également sinusoïdale, s'exerce sur la nanostructure. A la fréquence de résonance mécanique de la structure, la poutre va se mettre à osciller fortement. Le flux magnétique coupé par la couche métallique va alors varier avec ces oscillations, entraînant l'apparition d'une force électro-motrice  $V$  aux bornes de l'échantillon. La mesure de cette tension permet de remonter aux amplitudes des oscillations. L'équation de la dynamique (linéaire) est celle d'un oscillateur 1D de masse  $m$ , de raideur  $k$  et subissant la dissipation  $\lambda$  :

$$mx'' + \lambda x' + kx = I_0 l B \cos(\omega t) \quad (5.10)$$

$x$  est la variable position du bout de la structure de longueur  $l$ .

$$V = l B x' \quad (5.11)$$

La procédure est de mesurer cette tension  $V$  à l'aide d'une détection synchrone et de balayer la fréquence (fig. 5.5).

Les paramètres physiques tels le module de Young, la masse, ou encore la contrainte due à la couche de métal peuvent alors être déduits de la mesure des caractéristiques des pics de résonance : la fréquence de résonance, son facteur de qualité, l'amplitude des oscillations, la force limite appliquée pour passer dans le régime non-linéaire.

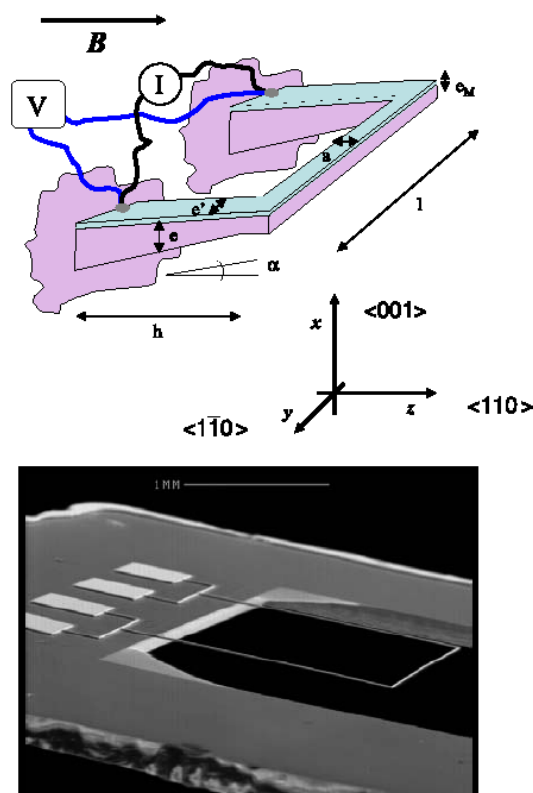


FIGURE 5.4 – Schema explicatif de la méthode de mesure et image MEB d'un MEMS [27].

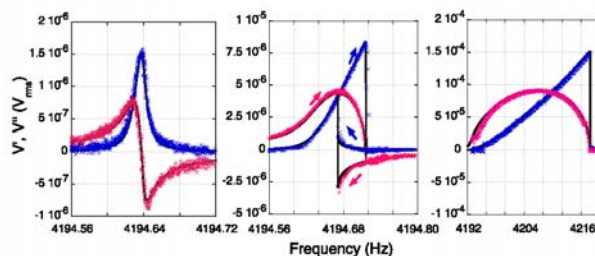


FIGURE 5.5 – Mesure de la tension en phase ( $V\cos(\phi)$ ) et en quadrature ( $V\sin(\phi)$ ) à la résonance mécanique des MEMS obtenue par un balayage en fréquence  $\omega$ . Transition d'un régime linéaire à un régime non linéaire en augmentant la force d'excitation (de gauche à droite). En régime non-linéaire, une hystérésis apparaît en fonction du sens de balayage de la fréquence (flèches, au centre) [27].

### 5.3.2 Premières oscillations

Nous avons élaboré une première série de NEMS à l'image de ces MEMS en silicium, recouverts d'une couche supraconductrice de niobium titane.

Cette première série d'échantillon souffre de fortes contraintes induites par la couche de niobium titane et d'or, mais cela a l'avantage de permettre de grands



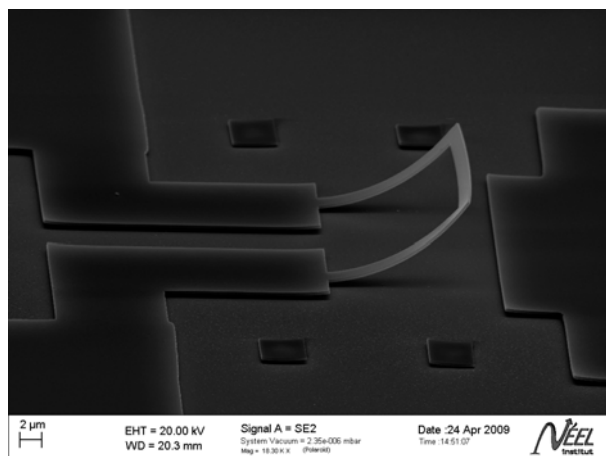


FIGURE 5.6 – Image MEB d’un NEMS fabriqué à NANOFAB à partir du même substrat SOI de 400 nm utilisé pour les premiers nanocapteurs. Les sections de la nanopoutre mesurent  $15\ \mu\text{m}$ , l’épaisseur de silicium est de 200nm, et l’échantillon est recouvert de 55 nm de NbTi, matériau supraconducteur jusqu’à 8K, et de 20 nm d’Au.

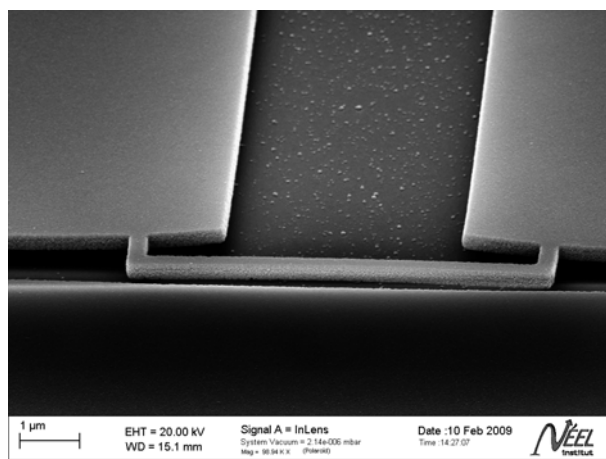


FIGURE 5.7 – Image MEB d’une autre géométrie de NEMS avec des bras transverse larges de 200 nm et longs d’ $1\ \mu\text{m}$ , et une poutre centrale longue de  $5\ \mu\text{m}$ . Ce type de structure devrait osciller à plus haute fréquence.

débattements sur un SOI fin. Une deuxième série recouverte d’aluminium est en préparation, matériau bien moins contraint lors du dépôt.

Les premières mesures sont très encourageantes, même si elles n’ont pas encore permis de remonter aux propriétés mécaniques de nos nanopoutres.

## 5.4 Conclusion

L’échantillon le plus massif (fig. 5.6) a ainsi été mesuré à 10K, dans la région de conductivité métallique normale du NbTi (les résultats sont plus difficiles à interpréter lorsque le matériau est en phase supraconductrice), et de très belles oscillations

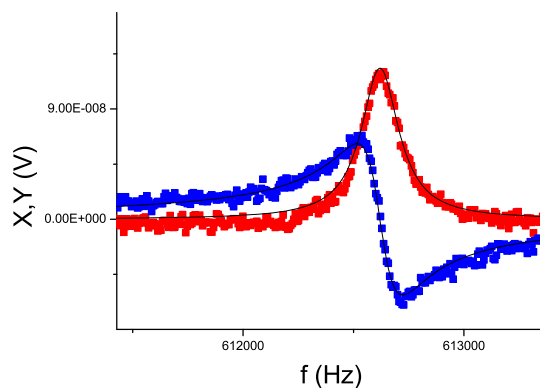


FIGURE 5.8 – Oscillation dans le régime linéaire de la nanopoutre.

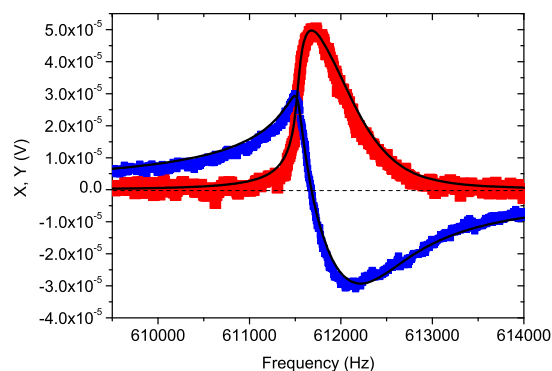


FIGURE 5.9 – Apparition d'une dissymétrie de la Lorentzienne du signal  $X$  et décalage de la fréquence de résonance, des phénomènes non-linéaires apparaissent.

ont été mesurées à haute fréquence, avec une transition d'un régime linéaire à un régime non-linéaire (fig 5.8, 5.9 et 5.10). A forte excitation, la température locale au sein de la nanopoutre doit être bien plus élevée que celle du cryostat : des courants allant jusqu'au milliampère ont pu être appliqués, et chauffent considérablement la nanostructure (la température y avoisine les 40K), d'où le bruit important de ces courbes.

Les pistes entreprises pour déterminer les propriétés mécaniques des nanofils constituent des domaines de réflexion complexes. La fabrication de nouveaux échantillons améliorés, et l'analyse détaillée des résultats répondront assurément à nos questions. Ils déboucheront sur une mécanique mésoscopique, avec ses propriétés particulières (variation du module de Young, relaxation des modes de vibration collectifs en phonons...). L'objectif final : mesurer aux ultra-basses températures des modes quantiques de vibrations collectives [83].

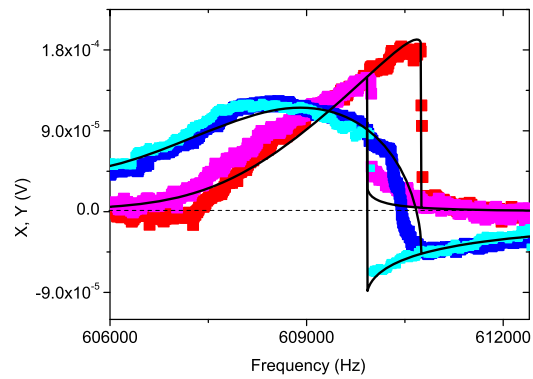


FIGURE 5.10 – Régime fortement non-linéaire avec apparition d'une hystérésis liée à des états métastables. L'intensité du courant nécessaire chauffe fortement l'échantillon.

# Chapitre 6

## Nanocapteurs suspendus : vers la calorimétrie zepto et yoctoJoule

### 6.1 Introduction

L'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes a développé dans les dix dernières années un premier modèle de micro-capteur calorimétrique permettant de sonder les propriétés physiques d'objets mésoscopiques pour les basses températures (de 10mK à 10K)(fig. 6.1) [9]. En utilisant la méthode de calorimétrie par oscillation de température (ou calorimétrie ac) [33, 87], il s'agit de mesurer la chaleur spécifique en fonction de paramètres extérieurs (comme la température ou le champ magnétique) d'objets mésoscopiques. Ceux-ci sont déposés à l'identique en nombre suffisant sur une membrane suspendue de silicium sur laquelle sont lithographiés le chauffage et le thermomètre (fig. 6.1). Ce premier capteur, déjà très performant avec sa résolution en énergie de  $20 k_B$  par  $\mu\text{m}^2$ , a permis notamment à Florian Ong de caractériser la transition du second ordre supraconducteur-métal normal d'anneaux et de disques mésoscopiques [64, 65]. Un des objectifs initiaux de cette thèse consistait à réaliser un nouveau modèle de nanocalorimètres capable de mesurer les propriétés thermiques d'objets mésoscopiques cette fois-ci uniques, comme un disque mésoscopique supraconducteur ou un anneau métallique (fig. 6.2). En traitant ces données, nous pouvons remonter aux propriétés physiques mésoscopiques essentielles de ces objets, et traiter de nombreux problèmes de physique du solide (en magnétisme, en supraconductivité, en physique quantique mésoscopiques en général ...), en s'affranchissant des interactions possibles entre objets lorsqu'ils sont déposés en réseau dense. De plus, en travaillant avec des supports beaucoup plus fins, l'autre objectif majeur est de gagner en sensibilité. Pour les disques supraconducteurs, il s'agit de mieux comprendre les transitions de phase du second ordre à basse température. Que ce soit en atteignant une température ou un champ magnétique critique, des vortex (zone à l'état normal) se créent au sein du matériau supraconducteur. Lorsqu'un vortex apparaît, la chaleur spécifique du matériau augmente significativement (ordre de grandeur à donner). En mesurant ce saut de chaleur spécifique, on peut en déduire l'apparition du vortex dans notre échantillon. Pour les anneaux métalliques, à suffisamment basse température (de l'ordre de 50 mK), les électrons libres du matériau se mettent à circuler en l'absence de différence de potentiel électrique

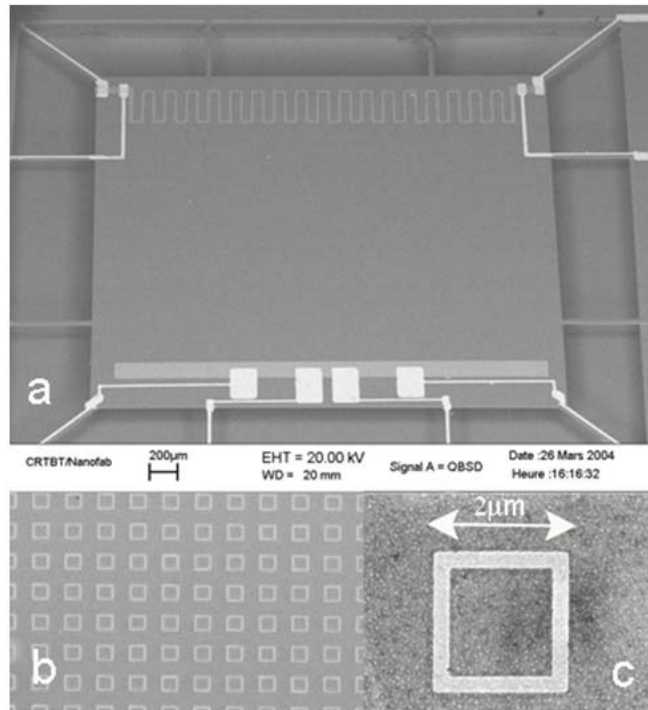


FIGURE 6.1 – Images MEB d'un capteur calorimétrique 1<sup>ère</sup> génération. a) Vue d'ensemble de la membrane, on distingue en haut l'élément chauffant et en bas le thermomètre. b) Réseau de boucles carrés supraconductrices au sein de la membrane. c) Zoom sur une nanoboucle

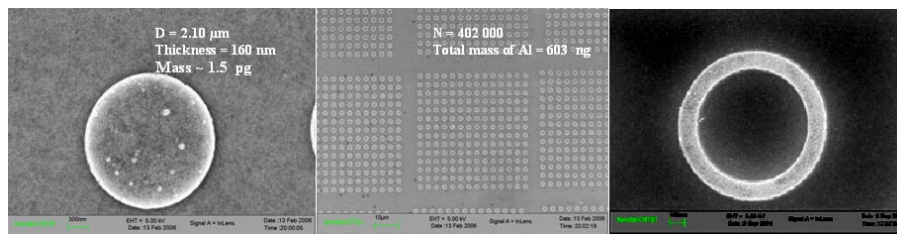


FIGURE 6.2 – A gauche, image MEB d'un disque supraconducteur d'aluminium de 1 μm de diamètre. Au centre, ces disques supraconducteurs sur un capteur 1<sup>ère</sup> génération. A droite, un anneau métallique d'argent de 1 μm de diamètre

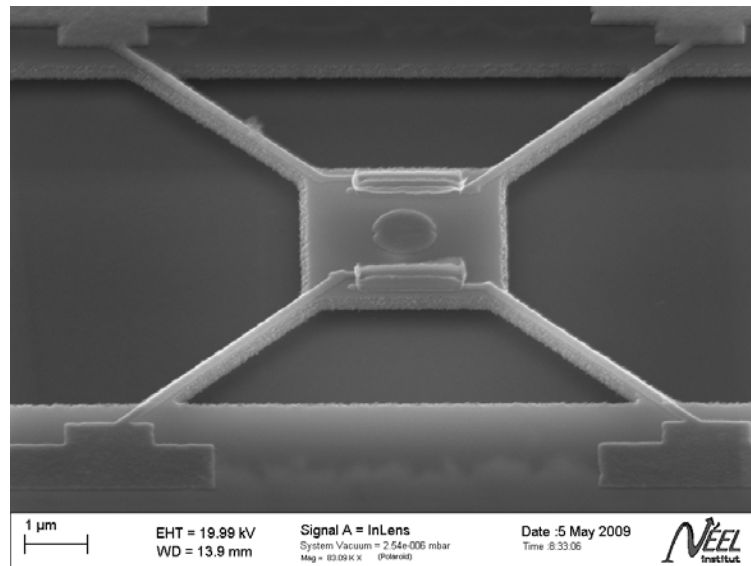


FIGURE 6.3 – Image MEB d’un prototype terminé de nanocalorimètre. Sur la membrane de  $2\ \mu\text{m}$  de côté et  $200\ \text{nm}$  d’épaisseur et les bras suspendus de  $200\ \text{nm}$  de large, les lignes de courant en aluminium de  $150\ \text{nm}$  de large viennent connecter deux thermomètres en NbN. Au milieu de la membrane, un disque d’aluminium de  $1\ \mu$  de diamètre pour des mesures ultérieures de chaleur spécifique, dans le cadre de l’étude de l’apparition des vortex.

par un phénomène de corrélation quantique, créant un courant permanent à tension nulle [1, 49, 56].

Fabriquer de tels capteurs est un défi puisqu’il s’agit de mesurer avec des sensibilités de l’ordre du zeptoJoule/K ( $10^{-18}\text{J/K}$ ) la valeur de la chaleur spécifique. Une telle résolution n’a encore jamais été atteinte, les calorimètres les plus performants actuellement n’atteignant que l’attoJoule [9, 35, 64, 65]

Je vais présenter dans la suite les premiers prototypes, les tests réalisés et les attentes en terme de performance des nano-capteurs de seconde génération développés au cours de ces trois années (fig. 6.3). Durant cette thèse, nous nous sommes aussi donnés comme objectif, suite à l’observation de la limite de la méthode  $3\omega$  à basse température, de mettre au point un nouveau dispositif pour la mesure de conductance thermique à très basse température (en dessous de  $300\text{mK}$ ) en réfrigérateur à dilution. En modifiant légèrement la conception de ces nanocalorimètres, nous pouvons fabriquer des nanocapteurs permettant de mesurer la conductance thermique de nanofils de silicium via une méthode basée sur un gradient de température statique entre une membrane suspendue et le bain thermique. Voici donc dans ce chapitre les premiers prototypes et la méthode détaillée envisagée pour la mesure du transport de phonons dans les structures 1D jusqu’à  $10\ \text{mK}$ , températures où le régime quantique du transport de la chaleur est encore très mal compris.

## 6.2 Mesure de la chaleur spécifique à l'aide des nanocalorimètres

La méthode de calorimétrie ac permet de mesurer la chaleur spécifique d'objets mésoscopiques, et d'en tirer les propriétés physiques fondamentales. Le capteur 1<sup>ère</sup> génération qui a été développé pour ce type de mesure nécessite entre  $4 \times 10^5$  et  $10^7$  nano-objets identiques, ne permettant qu'une étude statistique, et une résolution de  $20k_B$  par  $\mu\text{m}^2$ . Pour obtenir un nanocalorimètre d'objet unique ayant une résolution inférieur à  $1k_B$  au  $\mu\text{m}^2$ , regardons de plus près cette méthode de mesure, et analysons les caractéristiques des premiers prototypes conçus.

### 6.2.1 La calorimétrie ac

Les mesures modulées en température, découvertes au début du XX<sup>ème</sup> siècle par Corbino [28], ont été à nouveau utilisées pour des applications haute sensibilité grâce aux travaux de Sullivan et Seidel [87] sur ce qu'ils ont appelé la *calorimétrie ac*. On consultera la revue de Kraftmakher pour toutes les techniques de calorimétrie modulée en température [48]. Cette technique consiste à appliquer un courant alter-

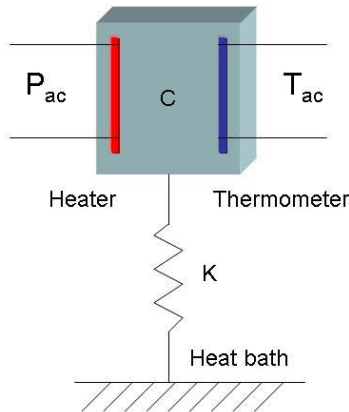


FIGURE 6.4 – Schéma de principe d'un dispositif de mesure calorimétrique. La cellule de mesure sur laquelle sont disposés les transducteurs et l'échantillon à mesurer est isolée du bain thermique par une conductance thermique bien définie  $K$ .

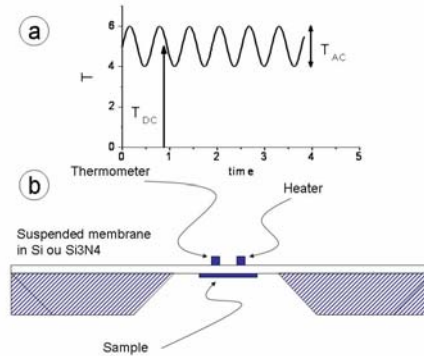


FIGURE 6.5 – a. Profil en température de la membrane : un gradient de température continu  $T_{DC}$  est superposé à une oscillation de température  $\delta T_{ac}$  dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la capacité calorifique  $C$  de la cellule. b. Schéma de principe d'un nanocalorimètre sur membrane suspendue.

natif dans le chauffage afin de créer une oscillation de température à une fréquence bien définie au niveau de la cellule de mesure (voir figure 6.4). Cette oscillation sera détectée par des méthodes dynamiques au niveau du thermomètre. Puisque sur des petits systèmes, il est difficile d'obtenir une isolation thermique parfaite, la modulation sera faite à une fréquence plus élevée que la fréquence correspondant au temps caractéristique  $\tau$  de fuite thermique vers le bain, c'est à dire que  $1/\tau \ll f_{meas}$ .

De même, il existe une limite à haute fréquence, en effet pour que l'oscillation de température soit bien proportionnelle à la chaleur spécifique il faut que l'ensemble thermomètre chauffage et échantillon soit isotherme, c'est à dire que la fréquence de modulation de la température soit plus faible que la fréquence correspondant au temps caractéristique de diffusion dans le système  $\tau_{diff}$ . On obtient donc un encadrement pour la fréquence de mesure :  $1/\tau \ll f_{meas} \ll 1/\tau_{diff}$ ; dans cet intervalle de fréquence, le système peut être considéré comme quasi-adiabatique c'est à dire quasi-isolé du réservoir thermique.

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

$$C \frac{dT}{dt} = P_{Heater} - K(T - T_B) \quad (6.1)$$

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

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

$$T(t) = T_B + \frac{RI_0^2}{2K} + \delta T_{ac}^{Heater} \quad \text{avec} \quad \delta T_{ac}^{Heater} = \frac{RI_0^2}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right)^{-1/2} \cos(2\omega t + \varphi) \quad (6.2)$$

la température  $T(t)$  est donc une superposition de termes continus ( $T_{DC} = T_B + RI_0^2/2K$ ) et d'un terme alternatif  $\delta T_{ac}^{Heater}$  (voir la figure 6.5 a). En tenant compte de la diffusion dans le dispositif entre les deux transducteurs (chauffage et thermomètre), on obtient comme température au niveau du thermomètre (celle réellement mesurée) :

$$\delta T_{ac}^{thermo} = \frac{RI_0^2}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2} + (\omega\tau_{diff})^2\right)^{1/2} \cos(2\omega t + \varphi) \quad (6.3)$$

C'est cette composante qui porte l'information sur la chaleur spécifique. On voit qu'en respectant les hypothèses sur la fréquence :  $1/\tau \ll f_{meas} \ll 1/\tau_{diff}$ , l'équation 6.3 devient :

$$\delta T_{acRMS}^{thermo} = \frac{RI_0^2}{2\omega C} \quad (6.4)$$



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

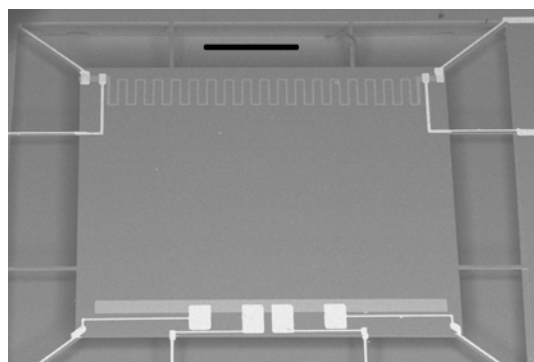


FIGURE 6.6 – Photographie au microscope électronique à balayage (MEB) d'un capteur à membrane en silicium, on y distingue les deux transducteurs : le chauffage en cuivre en haut et le thermomètre en NbN en bas, la barre fait un millimètre.

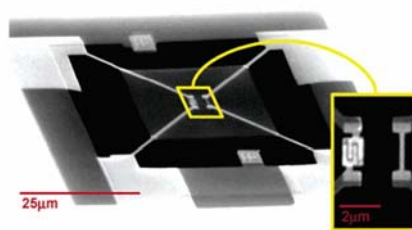


FIGURE 6.7 – Photographie MEB d'un capteur à membrane en nitrure de silicium. Au centre on distingue les deux transducteurs réalisés par lithographie électronique : AuGe pour le thermomètre (gauche) et Au (droite) pour le chauffage. La membrane est de  $25 \mu\text{m}$  de côté [35].

### Applications : nanocalorimètre sur membrane

Lorsque l'on veut mesurer de très petits échantillons de masse inférieure à la centaine de nanogrammes, on met en oeuvre cette technique à partir de membrane suspendue et structurée (voir figure 6.5 b). En travaillant sur de tels supports, on peut à la fois contrôler la chaleur spécifique du capteur mais aussi la conductance thermique afin d'obtenir les comportements thermiques souhaités. Plusieurs supports sont utilisés à basse température, le silicium et le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) comme on peut le voir à la figure 6.6 et 6.7. Le premier de ces matériaux à l'avantage d'avoir une chaleur spécifique très faible, le second permet de travailler sur des membranes de faible épaisseur ( $e < 200\text{nm}$ ). Des capteurs de très petites dimensions ont pu être mis au point en silicium [33] et en nitrure [35, 75] en réalisant les transducteurs par des dépôts en couche mince. Les réalisations sur silicium ont permis la mesure d'objets mésoscopiques supraconducteurs de taille submicronique pour lesquels des transitions de phase spécifiques ont pu être mises en évidence [9, 66]. La résolution de ces capteurs à 1K, en moyennant durant une minute le signal est de l'ordre de  $\Delta C/C = 8 \times 10^{-5}$ , pour une oscillation en température d'amplitude  $\delta T_{AC} = 5 \text{ mK}$ ; ce qui donne une résolution en énergie de quelques attoJoule ( $10^{-18}$  Joule, voir figure 6.6). La sensibilité ramenée en  $\mu\text{m}^2$  est de quelques  $k_B$  ce qui ouvre des perspectives passionnantes de mesures d'objets de quelques nanomètres [64, 65]. Cependant, nous espérons parvenir au zeptoJoule grâce au nouveaux capteurs réalisés au cours de cette thèse.

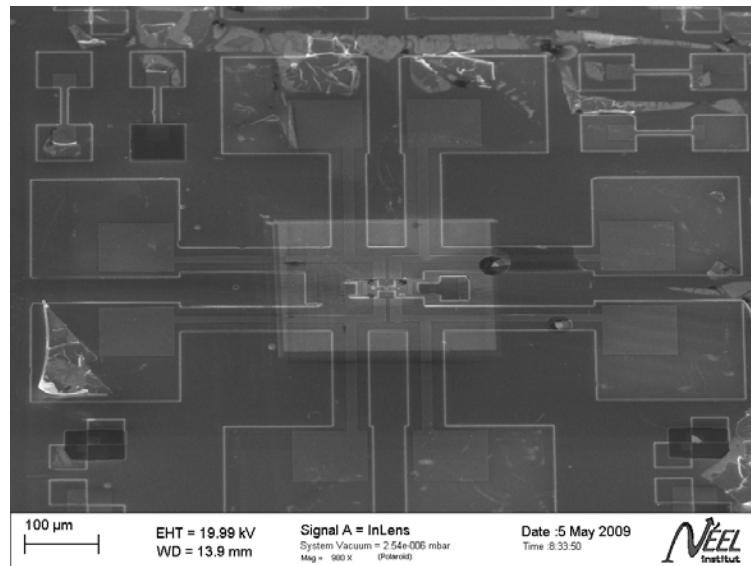


FIGURE 6.8 – Image MEB des plots de contact d’un capteur suspendu, permettant la mesure 4 pointes de deux composants électriques différents. Dans le cas des nanocalorimètres, il s’agira du thermomètre et de l’élément chauffant de la membrane suspendue.

## 6.2.2 Fabrication et performances des nanocalorimètres

### Fabrication des nanocapteurs

Grâce à la compétence développée d’usinage de structures suspendues en silicium, et par la maîtrise de la reprise de lithographie électronique, permettant des réalignements de l’ordre de la dizaine de nanomètres entre des dépôts successifs, il nous est possible désormais de fabriquer des dispositifs suspendus complexes sur des membranes d’une largeur de l’ordre du  $\mu\text{m}$  et d’une épaisseur comprise entre 100 et 200 nm (fig. 6.3).

La première étape est donc la fabrication des membranes suspendues, décrite au chapitre 2. En concevant les membranes et les futurs plots de connection, il faut penser à fabriquer des marques de réalignement, motifs permettant de régler le faisceau d’électrons du MEB lors des prochaines étapes de lithographie de fabrication des composants des capteurs. Ainsi, il n’est pas évident de se repositionner et de venir déposer du matériau sur les nanobras de suspension large de 200 nm. Les techniques de réalignement permettent cependant d’ajuster les différentes couches avec une précision de l’ordre de 20 nm.

Ainsi les arrivées de courants supraconductrices, qui limitent le transport de la chaleur par rapport à des métaux classiques, sont déposées sur les bras de suspension et le centre de la membrane, recouvrant partiellement les plots en vue d’une futur connexion du dispositif par micro-soudure de fil d’aluminium (fig. 6.8). L’épaisseur de ces matériaux doit être réduite au minimum, pour limiter les contraintes mécaniques et leur contribution à la chaleur spécifique totale du capteur, qui doit être la plus faible possible pour améliorer la sensibilité de mesure. Nous avons développé et testé des arrivées de courant en aluminium ( $T_C = 1.7\text{ K}$ ), et en niobium

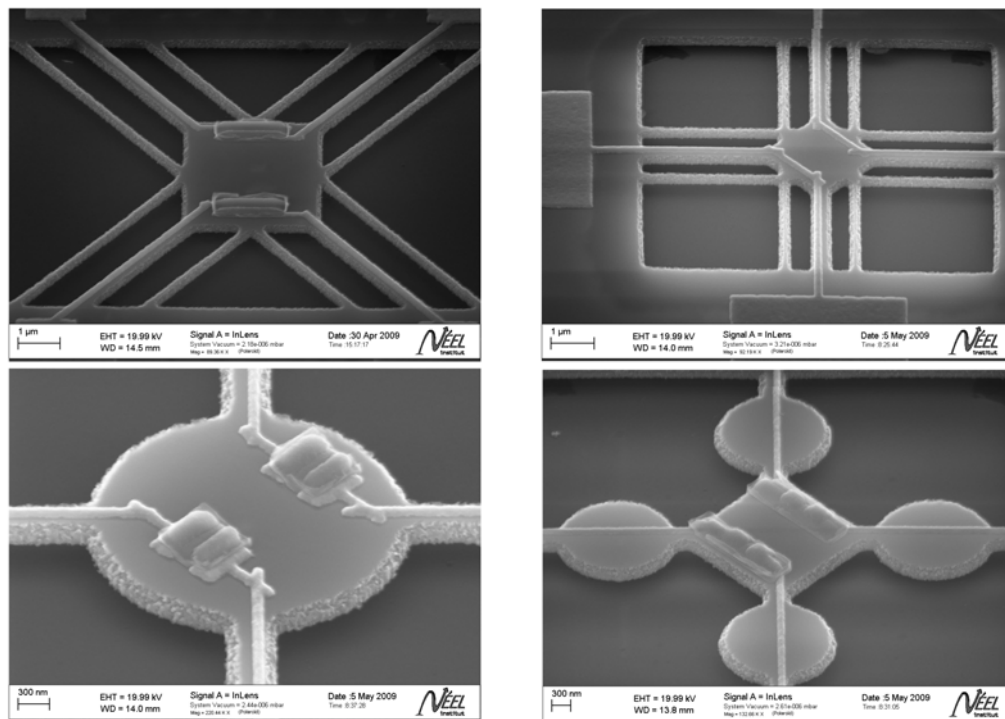


FIGURE 6.9 – Différents dispositifs suspendus réalisés dans cette première série de prototypes.

titane ( $T_C = 8$  K) recouvertes d'une fine couche d'or pour assurer de bons contacts électriques. Il n'était pas évident que ces lignes de courant aux dimensions réduites conservent une haute température de transition supra-normale. Cependant, pour une épaisseur de 40 nm d'aluminium, la température de transition reste aux alentours de 1.7K, et pour une épaisseur de 50 nm de NbTi, nous mesurons une température critique de 7.5K, au lieu des 8.5 du même matériau massif. L'aluminium est déposé par évaporation par effet Joule, et le NbTi dans un bâti magnétron de dépôt physique par plasma.

Puis sur les membranes, nous déposons les thermomètres de NbN entre les arrivées de courant, selon le même procédé que pour les nanofils de silicium présenté au chapitre 2. L'un de ces deux composants résistifs servira d'élément chauffant (on y fera circuler un "fort" courant), et l'autre de thermomètre (un courant faible en comparaison y sera appliqué, et la valeur de la résistance préalablement calibrée donnera la température de la membrane).

Nous avons fabriqué ainsi les premiers capteurs tests (fig. 6.9). Sur certains d'entre eux, au moment de déposer les arrivées de courant, nous avons ajouté des disques uniques de  $1\mu\text{m}$  de diamètre du matériau supraconducteur au centre de la membrane, réalisant ainsi des échantillons complets pour des mesures de calorimétrie ac. Ces échantillons permettront de prolonger l'étude statistique de la physique des vortex réalisée par Florian Ong, en traitant désormais d'objets mésoscopiques uniques.

Il faut se poser deux questions avant d'effectuer les premières mesures :

- quelle est la plage de fréquence du plateau adiabatique où l'échantillon vérifie

l'hypothèse  $1/\tau_1 < \omega < 1/\tau_{diff}$  ?

– quelle variation d'énergie ces capteurs peuvent-ils mesurer ?

Estimons d'abord la chaleur spécifique d'un capteur. Considérons une membrane de silicium de  $2\mu\text{m}$  de côté et d'une épaisseur de 200 nm, des thermomètres de NbN de 100 nm d'épaisseur, longs de 500 nm et larges de 200 nm, et des arrivées de courant d'aluminium de 40 nm recouvertes de 30 nm d'Al, sur une surface totale de  $800 \times 200 \text{ nm}^2$ . Il s'agit des dimensions du capteur de la figure 6.3 sans le disque supraconducteur. En prenant les capacités calorifiques tabulées à 1 K de ces matériaux :

$$C_{tot} = C_{Si} + C_{NbN} + C_{Al} + C_{Au} + C_{e-NbN} \approx 8 \times 10^{-18} + 10^{-18} + 4.5 \times 10^{-18} + 2.5 \times 10^{-18} + 10^{-18} = 1.7 \times 10^{-17} \text{ J/K}$$

En prenant une résolution identique aux capteurs 1<sup>ères</sup> génération, soit  $\Delta C/C = 8 \times 10^{-5}$ , la sensibilité en énergie théorique de ces capteurs pour des oscillations de 10 mK est de l'ordre de  $\Delta E = \Delta C \times \delta T_{AC} = 8 \times 10^{-5} \times C \times 10^{-2} \approx 10^{-24} \text{ J}$ . Une telle résolution ouvre des perspectives immenses de mesures thermiques d'objets mésoscopiques. Nous pouvons améliorer théoriquement de 6 ordres de grandeur les performances des capteurs de 1<sup>ères</sup> génération.

Pour mesurer la chaleur spécifique des échantillons, il faut travailler en fréquence au niveau du plateau adiabatique déterminée par :  $1/\tau_1 \ll f_{meas} \ll 1/\tau_{diff}$ .

$\tau_1 = C/K$  est le temps caractéristique de relaxation de la membrane vers le thermostat. En prenant la chaleur spécifique estimée du calorimètre du calcul précédent, la conductance thermique des quatre bras évaluée à partir des mesures de la méthode  $3\omega$ , et en négligeant la contribution des arrivées de courant supraconductrices, nous arrivons à une constante de temps  $\tau_1 \approx 10^{-6} \text{ s}$ . Dans le cas de l'aluminium, la dernière hypothèse est litigieuse, mais pour les plus basses températures, ou en prenant du NbTi transitant à 8K, cette conjecture se vérifie. Nous ne recherchons ici qu'un ordre de grandeur de  $\tau_1$ , les mesures permettront une bien meilleure caractérisation.  $\tau_{diff}$  est en comparaison très petit, la membrane se thermalisant comparativement rapidement.

Il faudra certainement travailler à haute fréquence, au niveau de la dizaine voire de la centaine de MHz, et adapter l'électronique de mesure en conséquence.

Le capteur de calorimétrie 1<sup>ère</sup> génération était déjà le plus sensible reporté. Grâce à ces nouveaux capteurs d'une sensibilité améliorée de plusieurs ordres de grandeur, nous pouvons espérer repousser les limites de la mesure des propriétés thermiques d'objets mésoscopiques.

### 6.3 Mesure de la conductance thermique des bras de nanocapteurs suspendus

En modifiant la conception de ces nanocalorimètres, nous élaborons des capteurs adaptés à la mesure de conductance thermique des nanobras qui soutiennent la structure suspendue (fig. 6.10). Le principe de la mesure de la conductance thermique est simple : nous allons chauffer la membrane suspendue par effet Joule à travers un transducteur de NbN, et déterminer sa température par la mesure de la résistance de la couche thermométrique ; nous disposons également de thermomètres aux extrémités des nanobras, dans lesquels on fait circuler un courant très faible pour

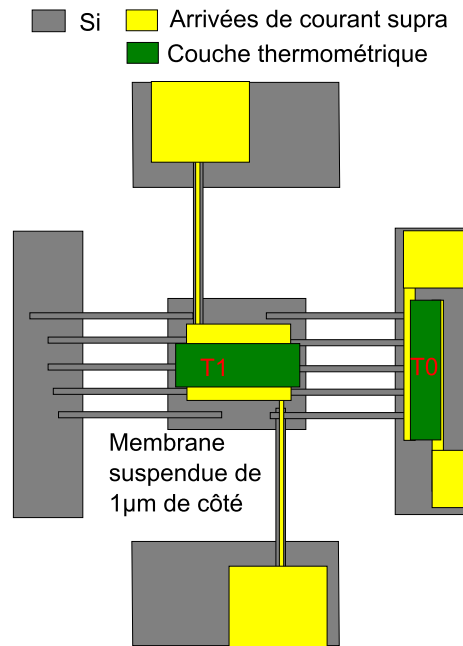


FIGURE 6.10 – Schéma du capteur de mesure de la conductance thermique.

mesurer la température en limitant l'apport de chaleur. Dès lors, nous pouvons déduire facilement la valeur de la conductance thermique  $K_{bras} = P_{joule}/\Delta T$  de l'écart de température entre la membrane et les plots. Sur le schéma 6.10, cette conductance thermique est la somme des conductances des 10 nanofils à nus, et des 2 nanofils sur lesquels reposent les arrivées de courant.

Les lignes de courant supraconductrices conduisent une partie de la chaleur, il va falloir limiter au maximum leur contribution, en rendant par exemple ces bras beaucoup plus longs que les nanofils à nus.

Nous envisageons également des mesures différentielles entre échantillons. En comparant des capteurs disposant de 10 nanofils à nus avec ceux en comprenant 20, la différence de signal permettra d'estimer la contribution des arrivées de courant.

Enfin nous pouvons venir couper au FIB certains fils après une première série de mesures, et comparer un même capteur ayant 10 nanofils et ce même capteur auquel il n'en resterait plus que 5.

Cette méthode de mesure fonctionne à toute température, dès lors nous envisageons de travailler avec un cryostat à dilution pour sonder les propriétés thermiques des nanofils jusqu'à 10 mK.

Nous pouvons jouer également sur la géométrie des bras de suspension, et étudier les effets mésoscopiques des différentes structures présentées au chapitre 2.

Actuellement, les premiers prototypes élaborés ne sont pas viables, car les membranes se sont effondrées lors du dépôt des arrivées de courant. La prochaine série d'échantillons prend en compte ces contraintes mécaniques, et devraient fournir les premiers capteurs opérationnels de mesure de la conductance thermique des nanofils.

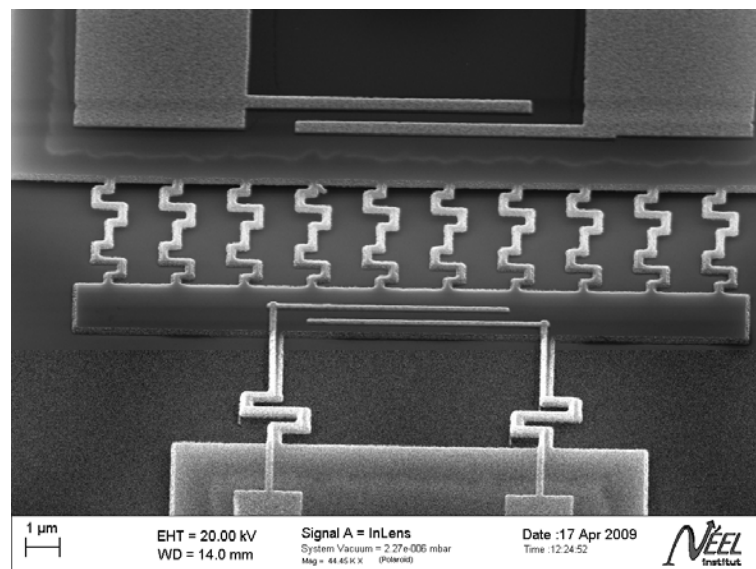


FIGURE 6.11 – Image MEB d’une membrane structurée de silicium pour des mesures de conductance thermique de nanofils créneaux après le dépôt des arrivées de courant d’aluminium. Lors de cette étape, la structure s’est écroulée, étant mal équilibrée.



# Conclusion

Les mesures de conductance thermique de nanofils de silicium effectuées durant ces trois années de thèse ont été fructueuses et riches d'enseignements, aussi bien sur le plan expérimental que fondamental. Ce travail conduit à une meilleure compréhension du transport des phonons à l'échelle nanométrique, un certain nombre d'effets de taille finie ont pu être mis en évidence.

Tout d'abord, les mesures sur les nanofils droits ont démontré l'importance cruciale de la rugosité sur le transport de la chaleur dans les nanostructures. Nous retrouvons pour des températures suffisamment élevées, où la longueur d'onde dominante des phonons est négligeable en comparaison de la taille des défauts en surface des nanofils, le régime diffusif bien connu de Casimir où la conductance thermique suit une loi en  $T^3$ . En diminuant la température, lorsque la longueur d'onde des phonons devient du même ordre de grandeur que la taille moyenne des rugosités, le régime de Casimir est perturbé et la dépendance en température de la conductance thermique devient quadratique. Une portion non négligeable des phonons sont réfléchis de façon spéculaire lorsqu'ils atteignent la surface, au lieu de subir des chocs diffusifs, ce qui entraîne une augmentation significative du libre-parcours moyen des phonons. En adoptant un modèle développé par Ziman qui lie ce libre parcours moyen à la probabilité  $p$  d'un phonon d'être réfléchi de façon spéculaire, nous ajustons parfaitement les mesures de la conductance thermique entre 1 et 3 K avec le modèle. La comparaison des mesures de nanofils de différentes longueurs confirment la justesse de ce modèle. Cette démonstration expérimentale pourra avoir des conséquences importantes pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques des nanostructures, un domaine en pleine effervescence depuis quelques années.

Nous avons également pu observer pour la première fois des effets mésoscopiques importants sur le transport des phonons induits par la géométrie des nanostructures. Ainsi nous avons mesuré une décroissance de l'ordre de 40% de la conductance thermique de nanofils en insérant des chicanes sur leur longueur. Au niveau de ces coudes, lorsque le transport de la chaleur est partiellement balistique, la majorité des phonons réfléchis par la paroi ne parviendront pas à traverser ces chicanes et seront renvoyés vers le centre de l'échantillon. L'énergie thermique est confinée au centre du nanofil, d'où cette diminution importante de la conductance thermique. Des simulations de Monte-Carlo réalisées en collaboration avec Natalio Mingo du transport des phonons dans ce type de structures confortent cette interprétation. A



nouveau, cette preuve de l'effet d'un piège à phonon pourra être utilisée pour fabriquer de nouveaux dispositifs à température ambiante, laissant passer les électrons mais pas les phonons. On en attend une amélioration conséquente des coefficients ZT.

L'autre avancée importante de ce travail de thèse se situe au niveau de la micro-fabrication. L'élaboration de nanostructures suspendues de silicium permet de traiter de nombreux problèmes de la physique mésoscopique. Outre les échantillons fabriqués pour les mesures de transport des phonons par la méthode  $3\omega$ , nous avons pu concevoir des NEMS prometteurs, à la recherche des modes quantiques de vibrations macroscopiques aux températures cryogéniques. Nous avons également réalisé des harpes de nanofils de différentes longueurs et différentes sections contraints par une couche de métal. L'observation des différents modes de contraintes statiques va nous permettre de déduire l'évolution du module de Young avec les dimensions du nanofil, les propriétés mécaniques des nanostructures étant encore à ce jour mal définies.

La contribution majeure de cette thèse pour l'avenir de l'équipe Thermodynamique des Petits Systèmes a été la réalisation des nanocapteurs suspendus de 2<sup>nde</sup> génération, d'une sensibilité de l'ordre du zepto-Joule. Ces capteurs ouvrent les voies à de la physique passionnante, en permettant la mesure de chaleur spécifique d'objets mésoscopiques uniques, comme pour l'étude des courants permanents au sein d'un anneau métallique. Ces nouveaux capteurs permettront aussi de sonder le transport des phonons dans les nanofils de silicium aux ultra-basses températures, domaine inaccessible à la méthode  $3\omega$ . Dès lors, nous pourrons caractériser le régime quantique du transport de la chaleur (mesurer le quantum de conductance), et sonder les effets mésoscopiques de certaines géométries comme les nanoboucles qui apparaissent aux plus basses températures.

# Bibliographie

- [1] Vinay AMBEGAOKAR et Ulrich ECKERN : Coherence and persistent currents in mesoscopic rings. *Phys. Rev. Lett.*, 65(3):381–, juillet 1990.
- [2] D. E. ANGELESCU, M. C. CROSS et M. L. ROUKES : Heat transport in mesoscopic systems. *Superlattices and Microstructures*, 23(3-4):673–689, mars 1998.
- [3] Alexander A. BALANDIN : Nanophononics : Phonon engineering in nanostructures and nanodevices. *J. Nanosci. Nanotech.*, 5:1015–1022, 2005.
- [4] Alexander A. BALANDIN, Suchismita GHOSH, Wenzhong BAO, Irene CALIZO, Desalegne TEWELDEBRHAN, Feng MIAO et Chun Ning LAU : Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, 8(3):902–907, mars 2008.
- [5] Savas BERBER, Young-Kyun KWON et David TOMÁNEK : Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(20):4613–, mai 2000.
- [6] J. M. Ziman BERMAN, E. L. Foster : Thermal conduction in artificial sapphire crystals at low temperatures. *Proc. of the Royal Society*, A231(2):130–144, mars 1955.
- [7] M.P. BLENCOWE : Quantum energy flow in mesoscopic dielectric structures. *Phys. Rev. B*, 59(7):4992–, février 1999.
- [8] Bunimovich BOUKAI AKRAM I., Tahir-Kheli YURI, Yu JAMIL, Goddard JENKAN, Heath WILLIAM A. III et James R. : Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451:168–171, 2008.
- [9] O. BOURGEOIS, S. E. SKIPETROV, F. ONG et J. CHAUSSY : Attojoule calorimetry of mesoscopic superconducting loops. *Phys. Rev. Lett.*, 94(5):057007–, février 2005.
- [10] Olivier BOURGEOIS, Emmanuel ANDRE, Cristina MACOVEI et Jacques CHAUSSY : Liquid nitrogen to room-temperature thermometry using niobium nitride thin films. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(12):126108–3, décembre 2006.
- [11] Olivier BOURGEOIS, Thierry FOURNIER et Jacques CHAUSSY : Measurement of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature. *J. Appl. Phys.*, 101(1):016104–3, janvier 2007.
- [12] David G. CAHILL : Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k : the 3 omega method. *Rev. Sci. Instrum.*, 61(2):802–808, février 1990.
- [13] David G. CAHILL, Wayne K. FORD, Kenneth E. GOODSON, Gerald D. MAHAN, Arun MAJUMDAR, Humphrey J. MARIS, Roberto MERLIN et Simon R. PHILLIPOT : Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 93(2):793–818, janvier 2003.

- [14] M. CARDONA : Recent developments in phonon physics : overview and future outlook. *Physica B : Condensed Matter*, 316-317:21–28, mai 2002.
- [15] Chen G. Grigoropoulos C. Kaviavy M. Majumdar A. CAREY, V.P. : A review of heat transfer physics. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, 12:1, 2008.
- [16] H. B. G. CASIMIR : *Physica*, 5:595–, 1939.
- [17] Y. CHALOPIN, J.-N. GILLET et S. VOLZ : *Phys. Rev. B*, 77:233309–, 2008.
- [18] Yann CHALOPIN, Jean-Numa GILLET et Sebastian VOLZ : Predominance of thermal contact resistance in a silicon nanowire on a planar substrate. *Phys. Rev. B*, 77(23):233309–4, juin 2008.
- [19] C. W. CHANG, D. OKAWA, H. GARCIA, T. D. YUZVINSKY, A. MAJUMDAR et A. ZETTL : Tunable thermal links. *Appl. Phys. Lett.*, 90(19):193114–3, mai 2007.
- [20] Chun-Min CHANG et Michael R. GELLER : Mesoscopic phonon transmission through a nanowire-bulk contact. *Phys. Rev. B*, 71(12):125304–8, mars 2005.
- [21] G. CHEN : *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. 2005.
- [22] Renkun CHEN, Allon I. HOCHBAUM, Pdraig MURPHY, Joel MOORE, Peidong YANG et Arun MAJUMDAR : Thermal conductance of thin silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10):105501–4, septembre 2008.
- [23] T.-Y. CHOI, D. POULIKAKOS, J. THARIAN et U. SENNHAUSER : Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three- $\omega$  method. *Nano Lett.*, 6(8):1589–1593, 2006.
- [24] A. N. CLELAND, D. R. SCHMIDT et C. S. YUNG : Thermal conductance of nanostructured phononic crystals. *Phys. Rev. B*, 64(17):172301–, octobre 2001.
- [25] Andrew N. CLELAND : *Foundations of nanomechanics*. Springer-Verlag, 2001.
- [26] J.-P. CLEUZIOU, W. WERNSDORFER, V. BOUCHIAT, T. ONDARCUHU et M. MONTHIOUX : Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nat Nano*, 1(1):53–59, octobre 2006.
- [27] Eddy COLLIN, Laure FILLEAU, Thierry FOURNIER, Yuriy BUNKOV et Henri GODFRIN : Silicon vibrating wires at low temperatures. *Journal of Low Temperature Physics*, 150(5):739–790, mars 2008.
- [28] O.M. CORBINO : *Phys. Z.*, 11:413, 1910.
- [29] M. C. CROSS et Ron LIFSHITZ : Elastic wave transmission at an abrupt junction in a thin plate with application to heat transport and vibrations in mesoscopic systems. *Phys. Rev. B*, 64(8):085324–, août 2001.
- [30] Davide DONADIO et Giulia GALLI : Atomistic simulations of heat transport in silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 102(19):195901–4, mai 2009.
- [31] Y. DUBI et M. DI VENTRA : Fourier’s law : insight from a simple derivation. 2008.
- [32] Y. DUBI et M. DI VENTRA : Reconstructing fourier’s law from disorder in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 79(11):115415–5, mars 2009.

- 
- [33] Fernando FOMINAYA, Thierry FOURNIER, Philippe GANDIT et Jacques CHAUSSY : Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals. *Review of Scientific Instruments*, 68(11):4191–4195, 1997.
- [34] W. FON, K. C. SCHWAB, J. M. WORLOCK et M. L. ROUKES : Phonon scattering mechanisms in suspended nanostructures from 4 to 40 k. *Phys. Rev. B*, 66(4): 045302–, juillet 2002.
- [35] W.C. FON, K.C. SCHWAB, J.M. WORLOCK et M.L. ROUKES : Nanoscale, phonon-coupled calorimetry with sub-attojoule/kelvin resolution. *Nano Lett.*, 5(10):1968–1971, 2005.
- [36] J.-L. GARDEN, H. GUILLOU, A.F. LOPEANDIA, J. RICHARD, J.-S. HERON, G.M. SOUCHE, F.R. ONG, B. VIANAY et O. BOURGEOIS : Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry : From physical to biological nano-objects. *Thermochimica Acta*, 492(1-2):16–28, août 2009.
- [37] Michael R. GELLER et Kelly R. PATTON : Mesoscopic thermal transport through a weak link. *Physica B : Condensed Matter*, 316-317:445–447, mai 2002.
- [38] J. S. HERON, T. FOURNIER, N. MINGO et O. BOURGEOIS : Mesoscopic size effects on the thermal conductance of silicon nanowire. *Nano Letters*, 9(5):1861–1865, mai 2009.
- [39] Jean-Savin HERON, Germain SOUCHE, Florian ONG, Philippe GANDIT, Thierry FOURNIER et Olivier BOURGEOIS : Temperature modulation measurements of the thermal properties of nanosystems at low temperatures. *Journal of Low Temperature Physics*, 154(5):150–160, mars 2009.
- [40] Chen HOCHBAUM ALLON I., Delgado Raul RENKUN, Liang DIAZ I, Garnett WENJIE, Najarian ERIK C., Majumdar MARK, Yang ARUN et PEIDONG : Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451: 163–167, 2008.
- [41] W. HOLMES, J. M. GILDEMEISTER, P. L. RICHARDS et V. KOTSUBO : Measurements of thermal transport in low stress silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.*, 72(18):2250–2252, mai 1998.
- [42] Wei-Qing HUANG, Gui-Fang HUANG, Ling-Ling WANG et Bai-Yun HUANG : Phonon-cavity-enhanced low-temperature thermal conductance of a semiconductor nanowire with narrow constrictions. *Phys. Rev. B*, 75(23):233415–4, juin 2007.
- [43] Florian HUDERT, Axel BRUCHHAUSEN, Daniel ISSENMANN, Olivier SCHECKER, Reimar WAITZ, Artur ERBE, Elke SCHEER, Thomas DEKORSY, Adnen MLAYAH et Jean-Roch HUNTZINGER : Confined longitudinal acoustic phonon modes in free-standing si membranes coherently excited by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 79(20):201307–4, mai 2009.
- [44] Y. IMRY : *Introduction to mesoscopic physics*. Oxford University Press, 1997.
- [45] Jennifer KEYANI, Angelica M. STACY et Jeff SHARP : Assembly and measurement of a hybrid nanowire-bulk thermoelectric device. *Appl. Phys. Lett.*, 89(23):233106–3, décembre 2006.

- 
- [46] P. KIM, L. SHI, A. MAJUMDAR et P. L. MCEUEN : Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87(21):215502–, octobre 2001.
- [47] W. KIM, R. WANG et A. MAJUMDAR : *Nano Today*, 2:40–, 2007.
- [48] Yaakov KRAFTMAKHER : Modulation calorimetry and related techniques. *Physics Reports*, 356(1-2):1–117, janvier 2002.
- [49] V. E. KRAVTSOV et B. L. ALTSHULER : Relationship between the noise-induced persistent current and the dephasing rate. *Phys. Rev. Lett.*, 84(15):3394–, avril 2000.
- [50] Ramakrishnan T.V. LEE, P.A. : *Rev. Mod. Phys.*, 57:287, 1985.
- [51] Baowen LI, Lei WANG et Giulio CASATI : Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Applied Physics Letters*, 88(14):143501, 2006.
- [52] Deyu LI, Yiyang WU, Philip KIM, Li SHI, Peidong YANG et Arun MAJUMDAR : Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83(14):2934–2936, octobre 2003.
- [53] Wenxia LI et Keqiu CHEN : Phonon heat transport through periodically stubbed waveguides. *Physics Letters A*, 357(4-5):378–383, septembre 2006.
- [54] Dvira Segal LIAN A. WU : Sufficient conditions for thermal rectification in hybrid quantum structures. *Physical Review Letters*, 102:9, 2009.
- [55] L. LU, W. YI et D. L. ZHANG : 3 omega method for specific heat and thermal conductivity measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 72(7):2996–3003, juillet 2001.
- [56] L. P. LÉVY, G. DOLAN, J. DUNSMUIR et H. BOUCHIAT : Magnetization of mesoscopic copper rings : Evidence for persistent currents. *Phys. Rev. Lett.*, 64(17):2074–, avril 1990.
- [57] R. MAYNARD et E. AKKERMANS : Thermal conductance and giant fluctuations in one-dimensional disordered systems. *Phys. Rev. B*, 32(8):5440, octobre 1985.
- [58] N. MINGO : Calculation of si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations. *Phys. Rev. B*, 68(11):113308–, septembre 2003.
- [59] N. MINGO et D. A. BROIDO : Lattice thermal conductivity crossovers in semiconductor nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24):246106, décembre 2004.
- [60] N. MINGO et D. A. BROIDO : Carbon nanotube ballistic thermal conductance and its limits. *Phys. Rev. Lett.*, 95(9):096105–4, août 2005.
- [61] N. MINGO et Liu YANG : Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material : An atomistic green’s function approach. *Phys. Rev. B*, 68(24):245406, décembre 2003.
- [62] P. G. MURPHY et J. E. MOORE : Coherent phonon scattering effects on thermal transport in thin semiconductor nanowires. *Phys. Rev. B*, 76(15):155313–11, octobre 2007.
- [63] N.D. Mermin N.W. ASHCROFT : *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [64] F. R. ONG et O. BOURGEOIS : Topology effects on the heat capacity of mesoscopic superconducting disks. *EPL (Europhysics Letters)*, 79(6):67003–, 2007.

- 
- [65] Florian R. ONG, Olivier BOURGEOIS, Sergey E. SKIPETROV et Jacques CHAUSSY : Thermal signatures of the little-parks effect in the heat capacity of mesoscopic superconducting rings. *Phys. Rev. B*, 74(14):140503–4, octobre 2006.
- [66] Florian R. ONG, Olivier BOURGEOIS, Sergey E. SKIPETROV, Jacques CHAUSSY, Simona POPA, Jérôme MARS et Jean-Louis LACOUME : Fine frequency shift of single vortex entrance and exit in superconducting loops. *Physica C : Superconductivity*, 466(1-2):37–45, novembre 2007.
- [67] Xiao-Fang PENG, Ke-Qiu CHEN, B. S. ZOU et Yan ZHANG : Ballistic thermal conductance in a three-dimensional quantum wire modulated with stub structure. *Appl. Phys. Lett.*, 90(19):193502–3, mai 2007.
- [68] M. PEYRARD : The design of a thermal rectifier. *EPL (Europhysics Letters)*, 76(1):49–55, 2006.
- [69] E. POP, D. MANN, Q. WANG, K. GOODSON et H. DAI : Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.*, 6(1):96–100, 2006.
- [70] R. PRASHER, T. TONG et A. MAJUMDAR : Approximate analytical models for phonon specific heat and ballistic thermal conductance of nanowires. *Nano Lett.*, 8(1):99–103, 2008.
- [71] Ravi PRASHER, Tao TONG et Arun MAJUMDAR : An acoustic and dimensional mismatch model for thermal boundary conductance between a vertical mesoscopic nanowire/nanotube and a bulk substrate. *J. Appl. Phys.*, 102(10):104312–10, novembre 2007.
- [72] D. QUERLIOZ, E. HELGREN, D. R. QUEEN, F. HELLMAN, R. ISLAM et David. J. SMITH : Beneficial effects of annealing on amorphous nb–si thin-film thermometers. *Appl. Phys. Lett.*, 87(22):221901–3, novembre 2005.
- [73] Landauer R. : *Phil. Mag.*, 21:863, 1970.
- [74] Luis G. C. REGO et George KIRCZENOW : Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires. *Phys. Rev. Lett.*, 81(1):232, juillet 1998.
- [75] B. REVAZ, B.L. ZINK et F. HELLMAN : Si-n membrane-based microcalorimetry : Heat capacity and thermal conductivity of thin films. *Thermochimica Acta*, 432(2):158–168, juillet 2005.
- [76] H. SADEGHIAN, C. K. YANG, J. F. L. GOOSEN, E. van der DRIFT, A. BOSSCHE, P. J. FRENCH et F. van KEULEN : Characterizing size-dependent effective elastic modulus of silicon nanocantilevers using electrostatic pull-in instability. *Appl. Phys. Lett.*, 94(22):221903–3, juin 2009.
- [77] D. H. SANTAMORE et M. C. CROSS : Effect of phonon scattering by surface roughness on the universal thermal conductance. *Phys. Rev. Lett.*, 87(11):115502, août 2001.
- [78] D. H. SANTAMORE et M. C. CROSS : Effect of surface roughness on the universal thermal conductance. *Phys. Rev. B*, 63(18):184306–, avril 2001.
- [79] D. H. SANTAMORE et M. C. CROSS : Effect of surface roughness on phonon thermal conductance in the quantum limit. *Physica B : Condensed Matter*, 316-317:389–392, mai 2002.

- [80] D. H. SANTAMORE et M. C. CROSS : Surface scattering analysis of phonon transport in the quantum limit using an elastic model. *Phys. Rev. B*, 66(14): 144302, octobre 2002.
- [81] K. SCHWAB, J. L. ARLETT, J. M. WORLOCK et M. L. ROUKES : Thermal conductance through discrete quantum channels. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 9(1):60–68, janvier 2001.
- [82] K. SCHWAB, W. FON, E. HENRIKSEN, J. M. WORLOCK et M. L. ROUKES : Quantized thermal conductance : measurements in nanostructures. *Physica B : Condensed Matter*, 280(1-4):458–459, mai 2000.
- [83] K. C. SCHWAB, M. P. BLENCOWE, M. L. ROUKES, A. N. CLELAND, S. M. GIRVIN, G. J. MILBURN et K. L. EKINCI : Comment on “evidence for quantized displacement in macroscopic nanomechanical oscillators”. *Phys. Rev. Lett.*, 95(24):248901–1, décembre 2005.
- [84] Dvira SEGAL : Single mode heat rectifier : Controlling energy flow between electronic conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10):105901–4, mars 2008.
- [85] L. SHI, D. LI, C. YU, W. JANG, D. KIM, Z. Kim YAO, P. et A MAJUMDAR : *J. Heat Transfer*, 125:881–, 2003.
- [86] Li SHI, Deyu LI, Choongho YU, Wanyoung JANG, Dohyung KIM, Zhen YAO, Philip KIM et Arunava MAJUMDAR : Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device. *Journal of Heat Transfer*, 125:881, 2003.
- [87] Paul F. SULLIVAN et G. SEIDEL : Steady-state, ac-temperature calorimetry. *Phys. Rev.*, 173(3):679–, septembre 1968.
- [88] Y. TANAKA, F. YOSHIDA et S. TAMURA : Lattice thermal conductance in nanowires at low temperatures : Breakdown and recovery of quantization. *Phys. Rev. B*, 71(20):205308–12, mai 2005.
- [89] Li-Ming TANG, Ling-Ling WANG, Ke-Qiu CHEN, Wei-Qing HUANG et B. S. ZOU : Coupling effect on phonon thermal transport in a double-stub quantum wire. *Appl. Phys. Lett.*, 88(16):163505–3, avril 2006.
- [90] T. S. TIGHE, J. M. WORLOCK et M. L. ROUKES : Direct thermal conductance measurements on suspended monocrystalline nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 70(20):2687–2689, mai 1997.
- [91] TIMOSHENKO : *Theory of Elasticity*. D. Van Nostrand, 1930.
- [92] D. H. Young TIMOSHENKO : *Theory of Structures*. McGraw-Hill Book Co., 1945.
- [93] Tao TONG et Arun MAJUMDAR : Reexamining the 3-omega technique for thin film thermal characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 77(10):104902–9, octobre 2006.
- [94] Edward; Colpitts Thomas; O’Quinn Brooks VENKATASUBRAMANIAN, Rama; Siivola : Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413:597–602, 2001.
- [95] Lei WANG et Baowen LI : Thermal logic gates : Computation with phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 99(17):177208–4, octobre 2007.

- [96] Lei WANG et Baowen LI : Phononics gets hot. *Physics World*, 7:27–29, 2008.
- [97] Fang XIE, Ke-Qiu CHEN, Y. G. WANG, Qing WAN, B. S. ZOU et Yan ZHANG : Acoustic phonon transport and ballistic thermal conductance through a three-dimensional double-bend quantum structure. *J. Appl. Phys.*, 104(5):054312–5, septembre 2008.
- [98] J. ZIMAN : *Electrons and Phonons*. 2001.





## Annexe A

J.S. Heron *et al.* Journal of Low  
Temperature Physics 2009

## Temperature Modulation Measurements of the Thermal Properties of Nanosystems at Low Temperatures

Jean-Savin Heron · Germain M. Souche · Florian  
R. Ong · Philippe Gandit · Thierry Fournier ·  
Olivier Bourgeois

Received: 27 October 2008 / Accepted: 12 January 2009 / Published online: 29 January 2009  
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

**Abstract** We report on the dynamic measurements of thermal properties of nanosystems at very low temperatures. These techniques are based on the modulation of the temperature and hence leads to highly sensitive measurements. We will discuss the intrinsic limitations of these methods when the thermal properties of nano-objects are studied at very low temperatures, much below 1 K. Firstly, we will present thermal conductance measurements using the  $3\omega$  method. This technique is limited at low temperatures due to the significant increase of the mean free path. Secondly, heat capacity measurements using ac calorimetry are outlined, and again restrictions occur due to the continuous temperature gradient inherent to that technique. Propositions are made in order to overcome these limitations.

**Keywords** Nanowire · Thermal conductance · Specific heat · Calorimetry · Low temperature

**PACS** 62.23.Hj · 63.22.-m · 74.78.Na · 85.85.+j

### 1 Introduction

There is a growing interest in measuring thermal properties of nano-objects associated to the continuous downscaling of the sample sizes in condensed matter experiments [1]. Especially at low temperatures, the competition between characteristic physical length scales gives birth to new thermal phenomena like perturbations in the phonon transport (quantization of the thermal conductance, ballistic transport,

---

O. Bourgeois (✉) · J.-S. Heron · G.M. Souche · F.R. Ong · P. Gandit · T. Fournier  
Institut NÉEL, 25 rue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France  
e-mail: [olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr](mailto:olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr)

J.-S. Heron  
e-mail: [jean-savin.heron@grenoble.cnrs.fr](mailto:jean-savin.heron@grenoble.cnrs.fr)

phonon blockade, surface roughness effects) or existence of new phase transitions in mesoscopic systems [2, 3]. Considering the reduced mass of the nanosystems, the expected thermal signatures can be very small and specific micro- and nano-sensors have to be developed in order to access measurable signals [4–6].

We are presenting here thermal conductance and heat capacity measurements made on mesoscopic samples obtained from specific highly sensitive experimental techniques. These experimental methods are based on the modulation of the temperature at a well defined frequency and on the detection of the response of the nanosystem at a higher harmonic ( $2f$  or  $3f$ ). Measuring the thermal properties by modulating the temperature has been first proposed by Corbino in 1911 [7, 8]. Since then, lots of different techniques have been proposed; we will detailed the application of two of them (the  $3\omega$  and the ac calorimetry) to low temperatures [9, 10].

In the first part, we present the measurement of thermal conductance using the  $3\omega$  method. The thermal conductance of silicon nanowires of size 200 nm by 100 nm and 10  $\mu\text{m}$  long have been measured down to 0.25 K. Above 1.2 K, the thermal transport is perfectly described by the Casimir theory; the thermal conductance exhibits a cubic law in temperature. A specific regime below 1.2 K has been evidenced with a change from a cubic power law in temperature to a quadratic law illustrating a change in the phonon transport regime which can be explain by a transition from purely diffusive to partly ballistic transport. This increase of the mean free path is at the origin of the breakdown of the  $3\omega$  method at very low temperature.

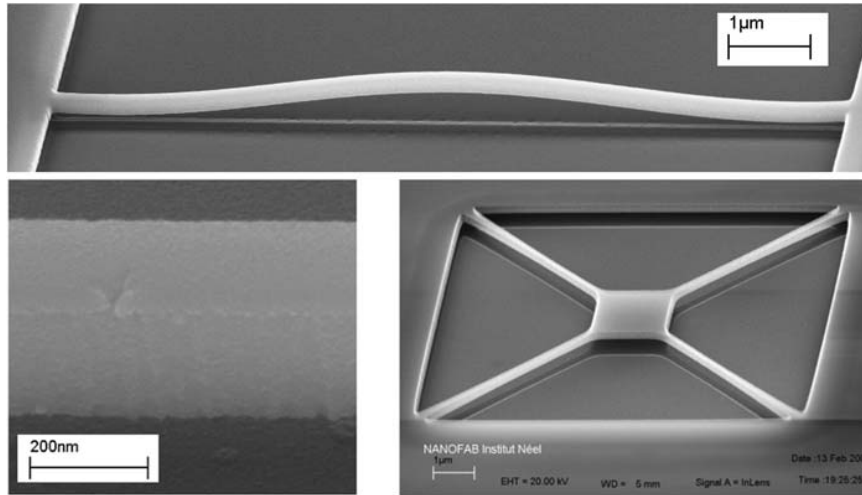
In the second part, we present highly sensitive calorimetric experiments dedicated to mesoscopic samples. AttoJoule calorimetry is presented down to very low temperature. We show that due to intrinsic limitation the lowest temperature of the cryostat cannot be reached. We propose here to work out of the regular adiabatic conditions with sensors better coupled to the heat bath to reduce the continuous gradient of temperature allowing the measurement of mesoscopic systems down to dilution refrigerator temperature.

## 2 Thermal Conductance Measurement Using the $3\omega$ Method

### 2.1 Experimental Method and Validating Tests

The  $3\omega$  method is a very sensitive method to measure the thermal properties of one dimensional object like carbon nanotubes or nanowires [5, 9, 11]. Here we present the measurement of individual silicon nanowires with a length of 10  $\mu\text{m}$  and a cross section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ . These nanowires are suspended between two pads of 250  $\mu\text{m}^2$  where they are connected to the measurements apparatus by micro-bonding. The sample geometry as well as the electrical connections are presented in Fig. 1. All the device is covered by a thin layer of 30 nm of NbN, a thermometric element undergoing a metal to insulator transition at low temperature which is an excellent transducer with a high temperature coefficient of resistance  $\alpha$  [12]:

$$\alpha = -\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}. \quad (1)$$



**Fig. 1** *On the top*, SEM images of a suspended silicon nanowire having a cross section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  and a length of  $10 \text{ }\mu\text{m}$  covered by the NbN transducer; *on the left*, a closed view of the section of a nanowire, the average roughness can be estimated to approximately  $5 \text{ nm}$ ; *on the right*, a silicon suspended membrane is shown at the basis of the next generation device for the thermal properties measurements of smaller systems

The fabrication procedure has already been described in a previous paper [14].

A current of the order of a nanoamp at a low frequency  $f$  is applied to the system. The power dissipated by Joule effect elevates the temperature along the nanowire with a parabolic profile. The center of the suspended device is the hottest spot, and heat is dissipated toward the heat bath. The temperature in the wire is oscillating with the power applied, at two times the frequency of excitation. This oscillation of temperature implies a variation of the resistance of the NbN layer. From the current oscillating at  $1f$  and the resistance oscillating at  $2f$ , appears a voltage at three times the frequency  $f$ . From the heat balance differential equation, it can be shown that this voltage is linked to the thermal properties of the wire with the following expression [5]:

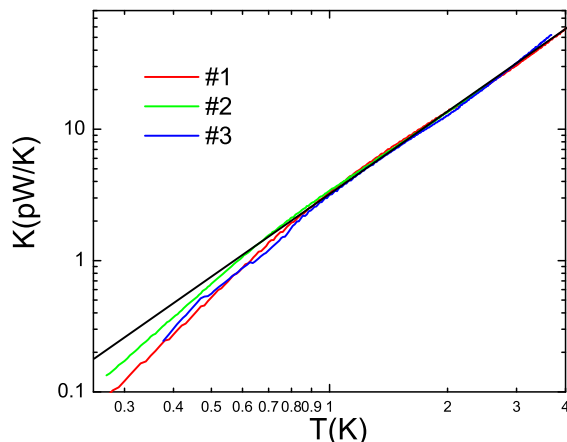
$$V_{3\omega}(t) = \frac{4R^2 I_{ac}^3 \alpha}{\pi^4 K(T) \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \sin(3\omega t - \varphi) \quad (2)$$

where  $\gamma$  is the characteristic thermal time constant.

The thermal conductance of the nanowire can be deduced from the measurements through a lock-in amplifier of the  $1f$  and the  $3f$  voltage. The measurement of the phase of the signal gives the value of the thermal time constant, in the order of the millisecond. So at low frequency (below  $10 \text{ Hz}$  where  $f \ll 1/\gamma$ ), the expression of the thermal conductance is simplified [5]:

$$|V_{3\omega}| = \frac{4R^2 I_{ac}^3 \alpha}{\pi^4 K(T)}. \quad (3)$$

**Fig. 2** (Color online) Thermal conductance measurements in log scale of three different nanowires with a section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  and a length of  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Below  $1.2 \text{ K}$ , the thermal conductance deviates from the higher temperature power law. The black line represents what is expected from the Casimir model (see (4))



Three preliminary tests are performed to insure the correctness of the experimental results. First the nanowire is observed with the SEM microscope. Then the resistance of NbN thermometer is calibrated versus temperature and finally it is verified that the voltage at  $3\omega$  is following a cubic law with the applied current. The thermal conductance of three different nanowires with the same geometry are presented in Fig. 2 between  $0.25 \text{ K}$  and  $4 \text{ K}$ .

The thermal conductance approximates a cubic power law in temperature above  $1.2 \text{ K}$ , typical of the Casimir regime. In the Casimir theory, the phonons are diffracted in all directions when they reach the surface of the wire; the scattering occurs only on the boundaries of the nanowire which are considered as perfect phonon black bodies [13]. Hence, the mean free path  $\Lambda_{Cas}$  is only limited by the cross section of the wire. We can use a simple formula to estimate this value in the case of a rectangular cross section:  $\Lambda_{Cas} = 1.12\sqrt{L_A \times L_B}$  where  $L_A = 100 \text{ nm}$  and  $L_B = 200 \text{ nm}$  are the two dimensions of the nanowire section, then the mean free path is estimated to be  $\Lambda_{Cas} = 160 \text{ nm}$ . Berman *et al.* give a general formula in order to evaluate the thermal conductance [13, 15, 16]:

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

where  $S$  and  $L$  are respectively the section and the length of the nanowire, and  $v_s$  is the speed of sound set to  $6500 \text{ m s}^{-1}$  in silicon. This model gives the correct order of magnitude for the thermal conductance of the silicon nanowire, for instance at  $3 \text{ K}$  the Casimir model predict a value for  $K_{Cas} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ W/K}$  and the measured value is around  $K_{meas} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ W/K}$ . So down to  $1 \text{ K}$  the agreement between the Casimir model and the measurement is quite correct. However, as it can be seen in Fig. 2 below  $0.8 \text{ K}$  the disagreement is significant and we think that it may originate from the measurement itself due to the low value of the temperature.

Indeed, in this model it is implicitly assumed that the mean free path  $\Lambda_{Cas}$  does not depend on temperature ( $\lambda_{dom} = \hbar v_s / 2.82 k_B T$ , where  $v_s$  is the sound velocity).

This is true only if each phonon are scattered at the surface, as long as the dominant phonon wavelength is much smaller than the RMS amplitude of the roughness  $\eta_0$ . This assumption, generally true at high temperature, becomes wrong if the temperature is decreased, and then the dominant phonon wavelength begins to be comparable to or larger than  $\eta_0$ . At 1 K,  $\lambda_{dom}^{Si}$  approximates 60 nm, and the average of the roughness can be estimated from the SEM image to be 5 nm. As a consequence, below 1 K, this model does not give a correct description of the experimental data. This may originate from the order of magnitude of the mean free path, becoming as the temperature decreases, much bigger than the diameter not to say the length of the nanowire. This limits obviously the application of the  $3\omega$  method for the measurement of dielectric nanowires at very low temperature, as explained in the next section.

## 2.2 Limitations in the Ballistic Regime at Very Low Temperature

The major hypothesis of the  $3\omega$  method is the description of the heat transport using the Fourier equation to obtain the value of the thermal conductance. In particular, a local temperature has to be defined [17] in the dielectric wire under the thermometer. Intuitively, the local temperature may have a physical sense over a minimum volume given by  $\Lambda_{ph}^3$ , where  $\Lambda_{ph}$  is the true phonon mean free path in the silicon.

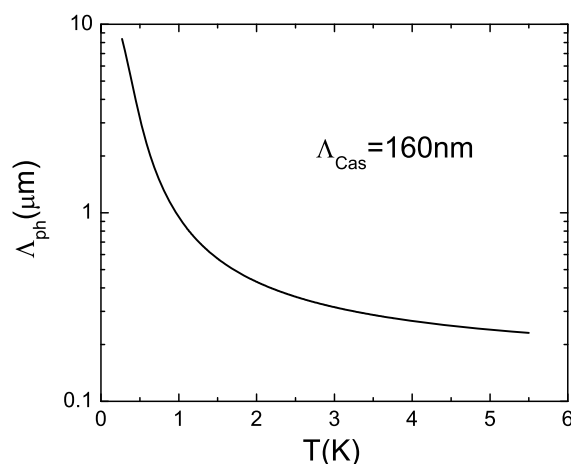
We have developed a model inspired by the work of Ziman (see [15]) to estimate the mean free path of the phonons in a dielectric nanowire at low temperature. At sufficiently high temperature, as long as the dominant phonon wavelength is smaller than the roughness of the nanowire, the system is entirely diffusive, the mean free path is limited by the smallest dimension of the nanowire, here the cross section. When the temperature is decreased, the dominant phonon wavelength becomes of the same order as the size as the asperities of the nanowire. A competition between diffusive and ballistic regime occurs. To take into account this intermediate regime, we have used the Ziman theory where the mean free path  $\Lambda_{ph}$  can be expressed as follow:

$$\Lambda_{ph} = \frac{2 - e^{-\lambda_{dom}(T)/4\pi\eta_0}}{e^{-\lambda_{dom}(T)/4\pi\eta_0}} \Lambda_{Cas} \quad (5)$$

where  $\eta_0$  is, as already mentioned, the RMS value of the roughness of the nanowire; the detailed calculation will be presented in a forthcoming publication [18]. The RMS roughness has been estimated to be of 5 nm, a very relevant order of magnitude for the roughness of nanowires made by e-beam lithography, in harmony with the observation from the high resolution SEM images. The variation of the mean free path in temperature is given in Fig. 3.

At 1 K, the mean free path approximates 1  $\mu\text{m}$ , and at 0.5 K, 10  $\mu\text{m}$ , the length of the wire in the silicon nanowire. The notion of local temperature loses its physical signification in this temperature range, Equation (4) used to deduce the thermal conductance from the  $1f$  and the  $3f$  voltage is not anymore valid for the dielectric nanowire. The experimental data in this temperature range are quite reproducible between the different nanowires, but a new treatment is necessary to obtain the thermal properties. The deviation from the cubic power law of the thermal conductance versus temperature below 1 K observed in the Fig. 2 may be attributed to this increase of the phonon mean free path. In this scenario, a possible thermal decoupling between

**Fig. 3** Numerical calculation of the phonon mean free path versus temperature of a silicon nanowire having a rectangular cross section of 100 nm by 200 nm



the thermometer and the nanowire is envisage. And even at the lowest temperature, the  $3f$  voltage may be only sensitive to the thermal properties of the thermometer on top of the dielectric nanowire due to the decoupling of the phonon originating from both layers. If this eventuality is true, then it limits the use of the  $3\omega$  method at very low temperature when the geometry is like in our device: the transducer is deposited on top of the sample to be measured.

We are then currently developing membrane based devices to explore the thermal conductance of such nanowires in the very low temperature field (see Fig. 1). The perspectives on thermal conductance measurement of smaller systems is to use alternative experimental technique. In the new geometry, the measurement of single nanowire will be made between two platforms having different temperatures [19].

### 3 Specific Heat Measurement Using ac Calorimetry

Amongst the numerous methods allowing the measurement of heat capacity by the modulation of the temperature, the ac calorimetry is the one giving generally the best signal to noise ratio [10, 20]. The ac calorimetry experimental technique based on very low noise preamp and lock-in amplifier measurement chain gives a sensitivity which is then very competitive. It has been shown recently that this highly sensitive technique is particularly suitable for the measurement of mesoscopic systems of very small mass [21, 22].

We will first briefly describe the measurement procedure of this method, illustrated by the presentation of heat capacity measurements at dilution refrigerator temperatures. The intrinsic limitation comes from the continuous gradient of temperature with the heat bath. With this ac method, it is difficult to perform measurement at the lowest temperature of the cryostat. Then, we will see what can be proposed to overcome the limitations described previously.



### 3.1 *ac* Measurement at Very Low Temperature

The calorimetric cell, which is used for low temperature measurements, is composed of a silicon membrane. On this membrane, which is partly thermally isolated, a heater and a thermometer are microfabricated by regular photolithography. The *ac* calorimetry consists in applying an alternative current to the heater of the calorimetric sensor at a frequency  $f$ . The heat power dissipated by the Joule effect of that current creates an oscillation of the temperature of the sensor at twice the frequency ( $2f$ ). Depending on the frequency, the amplitude of the temperature oscillation is a function of  $K$  and  $C$ , where  $K$  is the thermal leak between the membrane and the heat bath and  $C$  the heat capacity of the total calorimetric cell. Two important time scales plays a role in this method: the time characterizing the heat flow to the heat sink which is given by  $\tau = C/K$ , the second important characteristic time related to the diffusion in the sensor  $\tau_{diff}$ .

If one wants to be only sensitive to the heat capacity, the frequency of the temperature oscillation has to be larger than  $\tau^{-1}$  and smaller than  $\tau_{diff}^{-1}$  in order to fulfill the so-called adiabatic conditions [10]. In this case, it can be demonstrated that the specific heat is given by:

$$C = \frac{R_{ch} I_0^2}{2\omega \delta T_{ac}} \quad (6)$$

where  $R_{ch}$  is the resistance of the heater,  $\omega$  the pulsation of the oscillating current  $I = I_0 \cos(\omega t)$  and  $\delta T_{ac}$  the RMS value of the amplitude of the temperature oscillation measured by the thermometer.

This oscillation of temperature is also associated to a continuous gradient of temperature coming from the continuous term of  $P_{Heater} = R I_{ac}^2 = \frac{R I_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t))$ , the power dissipated in the heater. The *dc* temperature gradient is given by:

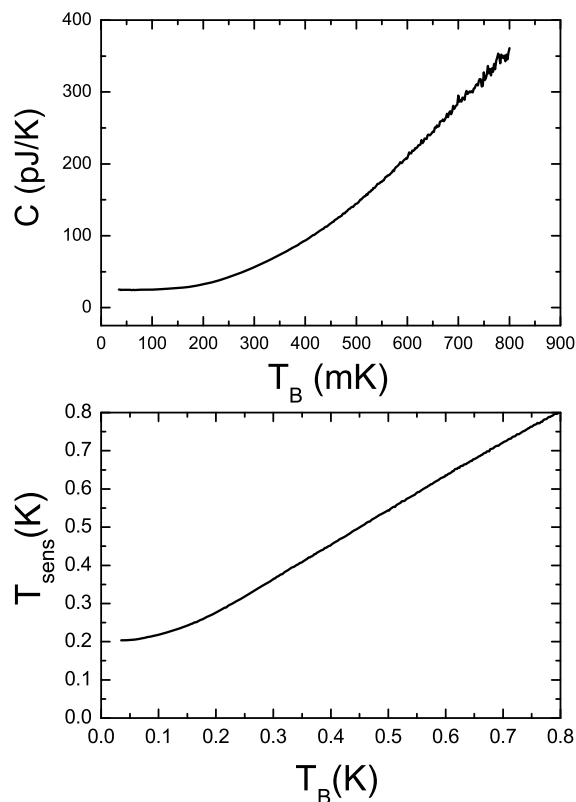
$$\delta T_{dc} = T_{dc} - T_B = \frac{R I_0^2}{2K} \quad (7)$$

where  $T_B$  is the temperature of the heat bath. There is a simple relation between the *dc* and the *ac* temperature:

$$\frac{\delta T_{dc}}{\delta T_{ac}} = \frac{\omega C}{K} = \omega \tau \quad (8)$$

Under adiabatic conditions, generally  $\omega \tau$  is of the order of 10. This *dc* temperature  $T_{dc}$  is the major limitation of the *ac* technique at very low temperature. That gradient of temperature should be kept smaller than  $T_B$  if one wants to apply the regular equations of the *ac* calorimetry. Indeed, it will be very difficult for the experimentalist to reach the lowest temperature of the cryostat reducing the capacity of the experimental set-up. As it is illustrated in the Fig. 4, the  $\delta T_{dc}$  can be as big as 150 mK for a baseline temperature of  $T_B = 50$  mK. This gives a working temperature of 200 mK which is far too high. The current used in this experiment is  $I_0 = 1 \mu\text{A}$  giving a temperature oscillation of  $\delta T_{ac} = 15$  mK. In the next section, we will present an adaptation of the *ac* calorimetry technique which will allow the reduction of the continuous thermal gradient without degrading significantly the sensitivity of the experiment.

**Fig. 4** In the *upper panel*, the measurement of  $C_p$  is presented versus the temperature of the regulated baseline temperature ( $T_B$ ). In the *lower panel*, the real temperature of the sensor  $T_{sens}$  is presented versus the regulated temperature of the baseline, demonstrating the existence of a gradient of temperature of 150 mK between the baseline and the sensor at the working temperature of 50 mK



### 3.2 Nonadiabatic Heat Capacity Measurement Method

What we are proposing here resides in increasing the thermal conductance between the membrane and the heat bath, but without changing the measuring frequency, in order to diminish the continuous thermal gradient. In other word, the hypothesis of  $f \gg \tau^{-1}$  will not be valid anymore. Then, the system will not be considered as quasi-adiabatic anymore.

We show in the following that by working under these conditions, the  $T_{dc}$  can be severely reduced keeping a signal-to-noise ratio practically unchanged. In our calculation, we will also assume that we keep an oscillation of temperature which is unchanged. This  $\delta T_{ac}$  is generally fixed by the physics and the working temperature and is not an adjustable parameter.

In order to calculate the new equations governing the amplitude of the temperature oscillation, let us summarize our hypothesis: the thermal conductance will be multiply by  $\beta$ :  $K_2 = \beta K_1$  and  $P_2$  the power dissipated in the heater is then adjusted to keep  $\delta T_{ac}$  constant. If one wants to work at a lower frequency that the one corresponding to the adiabatic conditions, one has to extend formula (6) in order to include

the contribution of the thermal conductance  $K$ :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_2}{\omega C} \left( 1 + \frac{1}{(\omega\tau_2)^2} \right)^{-1/2} \quad (9)$$

where  $\tau_2 = C/K_2$ . Indeed, at low frequency, an increasing part of the oscillation of the temperature is actually sensitive to  $K$  and not only to  $C$ . This is now taken into account in (9). Then the new continuous gradient of temperature  $\delta T_{dc_2}$  can be written:

$$\delta T_{dc_2} = \frac{\omega C}{K_2} \quad (10)$$

which becomes, using (9) and (10):

$$\delta T_{dc_2} \approx \frac{\delta T_{dc_1}}{\beta} \sqrt{1 + \left( \frac{\beta}{\omega\tau_1} \right)^2} \quad (11)$$

where  $\omega\tau_1 \approx 10$  as explained in the previous paragraph. For instance, if  $\beta \approx 5$  then  $\delta T_{dc_2} \approx \delta T_{dc_1}/4.6$ . Then instead of having an increase of temperature of 150 mK (like in our experiment shown in Fig. 4) we can expect an  $\delta T_{dc_2}$  of 31 mK. This would allow a measurement of heat capacity at 70 mK instead of 200 mK, which is a significant progress, even if it can be still improved.

This advantage has of course a price which is a loss of sensitivity. This loss of sensitivity, in terms of the measurement of heat capacity, is coming from the fact that a certain amount of the oscillating power is now absorbed by the thermal conductance and not only by the heat capacity. The new  $\delta T_{ac}$  given in (9) is then a function of two variables  $C$  and  $K$ . It is indeed difficult to separate the two contributions and extract the real signal to noise ratio related to the measurement of the heat capacity. However, we can give an estimation of the ratio between the power absorbed by the heat capacity and the total power dissipated in the heater ( $P_2$ ) in this non adiabatic regime. From (9) we know that:

$$P_2 = \sqrt{(\omega C \delta T_{ac})^2 + (K \delta T_{ac})^2} \quad (12)$$

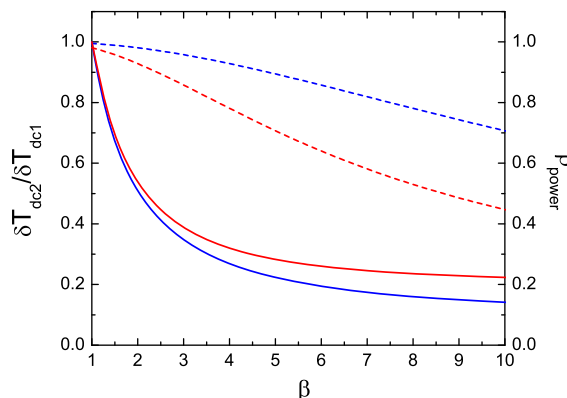
where the first term is related to the heat capacity and the second to the thermal conductance. Then we can define the ratio  $\rho_{power}$  as:

$$\rho_{power} = \frac{\omega C \delta T_{ac}}{\sqrt{(\omega C \delta T_{ac})^2 + (K \delta T_{ac})^2}} \quad (13)$$

which gives the ratio between the signal used for the measurement of the heat capacity and the total power dissipated in the heater. The part of the power which is sensitive to the thermal conductance is considered as lost. This ratio  $\rho_{power}$  is giving an idea of the decrease of sensitivity of the experiment when increasing the thermal conductance of the membrane sensor. Then  $\rho_{power}$  can be expressed using only  $\beta$  and  $\omega\tau_1$  like in (11):

$$\rho_{power} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{\beta}{\omega\tau_1} \right)^2}} \quad (14)$$

**Fig. 5** (Color online) The ratio between  $\delta T_{dc2}$  and  $\delta T_{dc1}$  (straight lines) and the power ratio  $\rho_{power}$  (dashed lines) as calculated from (11) and (14) as a function of  $\beta$  for two different  $\omega\tau_1$ :  $\omega\tau_1 = 5$  (red lines) and  $\omega\tau_1 = 10$  (blue lines)



We did a numerical estimate of the decrease of sensitivity when increasing the thermal conductance by a factor  $\beta \approx 5$ . The sensitivity is only reduced by 10%, which is relatively small as compared to the decrease in the temperature gradient by a factor of 4.6. The variation of the sensitivity of the experiment given by  $\rho_{power}$  will not be too much affected by measuring in this regime as soon as  $\beta$  is kept smaller than 10. Two different illustrations are given in the Fig. 5 where the evolution of  $\delta T_{dc2}/\delta T_{dc1}$  and  $\rho_{power}$  are plotted versus the value of  $\beta$  for two different thermalization time  $\omega\tau_1$ . There is however a limitation, when increasing too much the thermal conductance of the sensor, in other word when  $\beta$  tends to  $\infty$ , the resolution is going to zero, because the amplitude of the  $\delta T_{ac}$  is only dependent on the thermal conductance  $K$  and not anymore on  $C$ .

This is demonstrating that by working out of the adiabatic conditions, at lower frequency, we can severely reduced the base temperature of the sensor at which the measurement of the heat capacity is performed without degrading significantly the sensitivity. This method will be used in future highly sensitive experiment of heat capacity measurement made in dilution refrigerator on mesoscopic objects [21, 22].

#### 4 Conclusion

We have generally shown the limitation of the temperature modulated techniques applied for low temperature thermal experiments. First, we have demonstrated that the  $3\omega$  cannot work anymore when the mean free path is increasing up to the size of the nanosystems. The predictions for thermal conductance from the Casimir model are in disagreement with the measurement below 1 K. This is possibly attributed to the constant increase of the mean free path and hence to the eventual thermal decoupling between the silicon nanowire and its NbN thermometer. Great care has to be taken when using the  $3\omega$  method at very low temperature; the better situation is when the sample to be measured is also the thermometer.

Also it was shown that specific sensors dedicated to the calorimetric measurement of mesoscopic objects in a dilution refrigerator are being developed. The improvement will be to work out of the adiabatic conditions to reduce the continuous thermal

gradient between the sensor and the heat bath which cannot be completely avoided. This will allow new measurements at very low temperature of heat capacity with the ac calorimetric method.

The future trends reside now in the development of new highly sensitive sensor down to the nanometer scale, which could be called Nano ElectroThermal Systems (NETS). Low and very low temperatures imply various constraints for the heat transfer (ballistic transport of phonons, decoupling of electrons and phonons) as well as instrumental restrictions for the experimental method which has to be taken into account when designing a specific thermal sensor at the nanoscale.

**Acknowledgements** We would like to thank the technical support from Pôle Capteurs Thermométrie et Calorimétrie (Jean-Luc Garden, Emmanuel André, Pierre Lachkar) as well as the nanofabrication facilities Nanofab, the Electronic and Cryogenic shop of the Institut NÉEL as well as the LETI for part of the nanofabrication of the nanowires. We thank also the Région Rhône-Alpes and the Agence Nationale de la Recherche (ANR Programme Blanc 2008 Quanttherm) for financial support.

## References

1. G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion* (University Press, Oxford, 2005)
2. F. Giazotto, T.T. Heikkila, A. Luukanen, A.M. Savin, J.P. Pekola, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 217 (2006)
3. K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes, *Nature* **404**, 974 (2000)
4. L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim, A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **125**, 881 (2003)
5. O. Bourgeois, T. Fournier, J. Chaussy, *J. Appl. Phys.* **101**, 016104 (2007)
6. O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057007 (2005)
7. O.M. Corbino, *Phys. Z.* **11**, 413 (1910)
8. O.M. Corbino, *Phys. Z.* **12**, 292 (1911)
9. D.G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990)
10. P.E. Sullivan, G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968)
11. L. Lu, W. Yi, D.L. Zhang, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2996 (2001)
12. O. Bourgeois, E. André, C. Macovei, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 126108 (2006)
13. H.B.G. Casimir, *Physica* **5**, 495 (1938)
14. J.-S. Heron, T. Fournier, O. Bourgeois, *J. Phys. Conf. Ser.* **92**, 012088 (2007)
15. J.M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Clarendon, Oxford, 2001)
16. R. Berman, E.L. Foster, J.M. Ziman, *Proc. R. Soc. A* **231**, 130 (1955)
17. M. Hartmann, G. Mahler, O. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 080402 (2004)
18. J.-S. Heron, T. Fournier, N. Mingo, O. Bourgeois, unpublished
19. D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003)
20. F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4191 (1997)
21. F.R. Ong, O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, J. Chaussy, *Phys. Rev. B* **71**, 140503(R) (2006)
22. F.R. Ong, O. Bourgeois, *Europhys. Lett.* **79**, 67003 (2007)

# Annexe B

J.S. Heron *et al.* NanoLetters 2009

# NANO LETTERS

Subscriber access provided by CNRS REGION RHONE ALPES

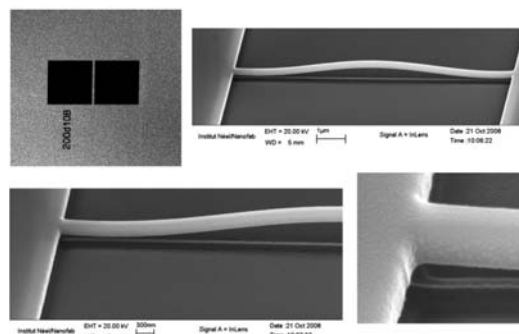
Letter

## Mesoscopic Size Effects on the Thermal Conductance of Silicon Nanowire

J. S. Heron, T. Fournier, N. Mingo, and O. Bourgeois

*Nano Lett.*, 2009, 9 (5), 1861-1865 • Publication Date (Web): 26 March 2009

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on May 13, 2009



### More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)

## Mesoscopic Size Effects on the Thermal Conductance of Silicon Nanowire

J. S. Heron,<sup>\*†</sup> T. Fournier,<sup>†</sup> N. Mingo,<sup>†‡</sup> and O. Bourgeois<sup>\*†</sup>

*Institut NÉEL, CNRS-UJF, 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9, France, and  
CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

*Received December 19, 2008; Revised Manuscript Received February 20, 2009*

### ABSTRACT

We report the measurement of thermal conductance of silicon nanowires at low temperature. It is demonstrated that the roughness at the nanometer scale plays a crucial role for the phonon transport in low-dimensional samples. To this end, using e-beam lithography, nanowires of size 200 nm by 100 nm and 10  $\mu$ m long have been nanofabricated. Their thermal properties have been measured using the  $3\omega$  method between 0.3 and 6 K. The change in the temperature behavior of the thermal conductance (quadratic temperature dependence of  $K(T)$ ) is a signature of an intermediate regime lying between the classical Casimir regime and the quantum regime. The Casimir-Ziman model is used to show that this specific behavior originates in mesoscopic samples where the dominant phonon wavelength becomes commensurate to the characteristic length of the roughness of the nanowire surfaces.

Nanosystems like semiconductor nanowires or carbon nanotubes can have remarkable thermal properties.<sup>1</sup> Thanks to a large number of calculations and experiments, the relevant parameters that control the phonon transport at the nanoscale are beginning to be identified.<sup>2–9</sup> Low-dimensionality may have dramatic consequences on the thermophysical properties of materials (thermal conductance, its temperature dependence, figure of merit  $ZT$ , etc.)<sup>10–13</sup> however their true origins have yet to be clearly understood.<sup>14–16</sup>

At the nanoscale, the heat transport is controlled by the competition between the various characteristic lengths like the phonon mean free path, the dominant phonon wavelength, the nanowire roughness amplitude, and of course, the dimension of the samples itself. The finite dimensions strongly affect the phonon transport through the boundary scattering processes or the phonon confinement, leading to strong changes in the thermal conductance. At high temperature, these characteristic lengths can be very small and hence the fabrication and the measurement of samples having competitive dimensions is tedious. By working at very low temperature, even if the thermal measurement is challenging, all these length scales are increased dramatically, giving birth to specific thermal behaviors like quantum effect (the universal thermal conductance)<sup>17–19</sup> or new boundary scattering processes.<sup>20,21</sup>

In this letter, we present measurements of thermal conductance of mechanically suspended individual silicon nanowires at low temperature. We demonstrate the significant

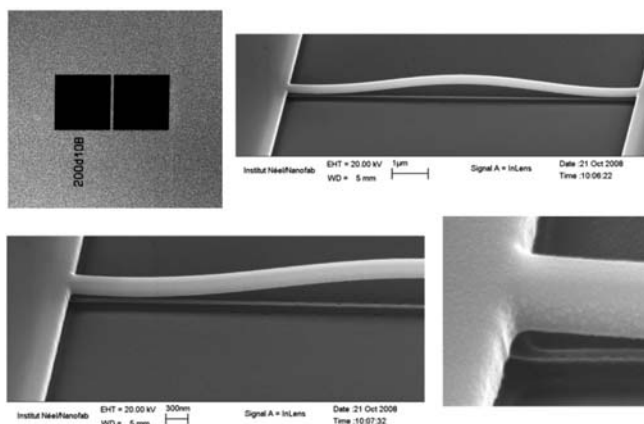
role played by the surface roughness on the phonon transport at the nanoscale. The unexpected power law change in the temperature variation of the thermal conductance is the signature of the competition between the dominant phonon wavelength and the amplitude of the roughness of the nanowires. The scattering of phonons on the surface of the nanowire is strongly modified when the temperature is lowered because the wavelength of the heat carriers increases, becoming bigger than the mean value of the asperities. At the lowest temperature, the Casimir theory breaks down because the surface of the thermal conductor can no longer be considered as a pure phonon blackbody.<sup>22</sup>

The nanowires are fabricated from silicon on insulator substrate by e-beam lithography; they have a length of 10  $\mu$ m and a cross-section of 200  $\times$  100 nm<sup>2</sup>. After the beam is released by vapor HF etching, a niobium nitride (NbN) highly resistive thermometer 30 nm thick is sputtered on top (see ref 23 and Figure 1). The fabrication from a monolithic silicon layer insures an optimized connection of the nanowires to the heat bath. To highlight mesoscopic effects, the section and the roughness of the nanowire have been designed to be on the order of the dominant phonon wavelength for silicon,  $\lambda_{\text{dom}} = 100$  nm at 1 K ( $\lambda_{\text{dom}} = \hbar v_s / 2.82k_B T$ , where  $v_s$  is the sound velocity).<sup>24</sup> The measurement of such small systems is systematically challenging.<sup>23,25,26</sup> Here we use the  $3\omega$  method,<sup>26,27</sup> which has been already described elsewhere,<sup>23</sup> to measure the thermal conductance over the temperature range of 0.3 to 6 K. This method is particularly well adapted to the measurement of mechanically suspended nanowire. We use a specific low noise measurement chain composed of a very stable low current source

\* Corresponding author. E-mail: jean-savin.heron@grenoble.cnrs.fr (J.S.H.); olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr (O.B.).

<sup>†</sup> Institut NÉEL, CNRS-UJF.

<sup>‡</sup> CEA, LITEN.



**Figure 1.** SEM image of a suspended silicon nanowire before and after the deposition of a thin layer of NbN; the curving of the wire is induced by the strain of the transducer.

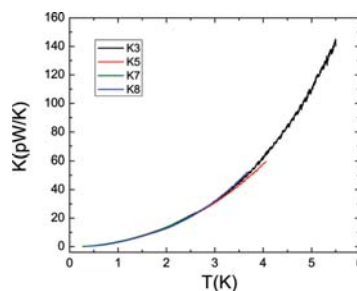
(its temperature coefficient is less than 1 ppm/K) and a preamplifier having a noise smaller than 1 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ . The amplitude of the voltage measured by the lock-in amplifier is of the order of few hundreds of nanovolt, corresponding to an amplitude of the oscillation of temperature ranging between 1 and 10 mK. The accuracy is set by the measurement chain which is estimated to be better than 1%; the noise can be estimated to be on the order of 5% of the total signal. The frequencies used for the alternating current range from 5 to 10 Hz.

The  $3\omega$  method consists in applying an oscillating current (of the order of one nanoamp) at a frequency  $f$  in the thermometer, creating an oscillation of temperature due to the power dissipated by the applied current (of the order of picoWatt). So the current is oscillating at  $\omega = 2\pi f$ , the temperature and hence the resistance are oscillating at  $2\omega$ ; the thermal information is contained in the voltage part measured at  $3\omega$ . The method can be applied as long as a local temperature can be defined all along the system which is the case in our diffusive nanowires.

At low frequency, the period of the signal is smaller than the thermalization time of the system to the heat bath, then the relation between the  $3\omega$  voltage and the thermal conductance is given by<sup>23,26</sup>

$$V_{3\omega} = \frac{4R^2 I_{ac}^3 \alpha}{\pi^4 K(T)} \quad (1)$$

where  $R$  is the thermometric resistance and  $\alpha = 1/R \times dR/dT$  the temperature coefficient of the thermometer. At high temperature (above 4 K), the coefficient  $\alpha$  decreases and the thermal conductance increases and then a high current has to be used to keep a correct signal-to-noise ratio. However, when increasing the current, the  $1f$  component becomes too big as compared to the  $3f$  component, which strongly perturbs

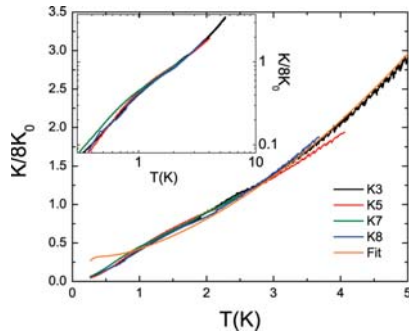


**Figure 2.** Thermal conductance versus temperature of four nanowires K3, K5, K7, and K8, having a geometry of 10  $\mu\text{m}$  in length and a cross-section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ .

the measurement chain, and hence the relation  $V_{3\omega} \propto I_{ac}^3$  may not be fulfilled. Only the results following the relation  $V_{3\omega} \propto I_{ac}^3$  are then presented to ensure a high degree of confidence for the extracted thermal conductance. This explains why the thermal conductance of some samples is not displayed over the entire temperature range. The measured thermal conductance of four samples having identical geometrical parameters are presented in Figure 2. All the samples show the same tendency for the temperature dependence of the thermal conductance, indicating good reproducibility between different samples. At the highest temperature, the thermal conductance has a cubic power law dependence in temperature as expected in the Casimir theory.<sup>22</sup>

In the Casimir model, the thermal transport is described by the following: the phonons are diffracted in all directions when they reach the surface of the wire; the scattering occurs only at the boundaries of the nanowire, which are considered as perfect phonon black bodies. Hence, the mean free path  $\Lambda_{\text{Cas}}$  is limited only by the cross-section of the wire; in the





**Figure 3.** Thermal conductance of the four wires normalized by eight quanta of thermal conductance. The fitting curve obtained from the Casimir–Ziman model is in orange. The log–log plot in the inset emphasizes the power law change of the temperature dependence of the normalized thermal conductance as function of temperature: from a  $T^3$  dependence at high temperature to a  $T^2$  at intermediate temperature, and finally a return to a  $T^3$  law below 1 K.

case of a rectangular cross-section ( $L_A \times L_B$ ) given by  $L_A = 100$  nm and  $L_B = 200$  nm,  $\Lambda_{\text{Cas}} = 1.12(L_A \times L_B)^{1/2}$ , so  $\Lambda_{\text{Cas}} = 160$  nm.<sup>22,24</sup> Berman et al. used this model to give a general formula of the thermal conductance<sup>28</sup>

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

where  $S$  and  $L$  are, respectively, the section and the length of the nanowire, and  $v_s$  is the speed of sound set to  $6000$  m  $s^{-1}$  in silicon. In this model, it is implicitly assumed that the mean free path  $\Lambda_{\text{Cas}}$  does not depend on temperature. This is true only if each phonon is scattered at the surface, which means that the phonon wavelength is much smaller than the mean value of the surface roughness. As this assumption is generally true at temperatures above 10 K, this might be wrong at lower temperatures, where the dominant phonon wavelength (see eq 1) begins to be comparable to the characteristic length of the asperities of the nanowire.

To examine more closely the temperature dependence of the thermal conductance,  $K(T)$  of the four samples have been replotted in the Figure 3, normalized by eight times the universal value<sup>17,19</sup>

$$K_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \quad (3)$$

This is justified by the fact that the thermal conductance is close to this universal order of magnitude. Even if the temperature range is too high to see the quantum regime, it is very interesting to be able to compare the measurements to this absolute value. This way of presenting the data can be seen as a normalization to the inverse of the temperature, which is convenient to highlight the change in the temper-

ature dependence of the thermal conductance.

Indeed, when analyzing Figure 3, a deviation from the cubic law can be observed below 3 K. Between 1 and 3 K, the temperature dependence of the thermal conductance is more quadratic, a signature of a profound change in the phonon transport mechanisms at these mesoscopic scales, and then cannot be described by the Casimir theory through the eq 2. The change in the power law is illustrated in the inset of the Figure 3.

To elaborate a model of that behavior, we have used the Casimir model modified by Ziman.<sup>24</sup> In the framework of that model, one can calculate the variation in the mean free path of the phonons as a function of temperature in a given nanowire through a phenomenological parameter  $p(\lambda, T)$ . This parameter describes the probability of a phonon of wavelength  $\lambda$  at the temperature  $T$  to be specularly reflected. When  $p = 0$ , an incident phonon on the surface will be scattered in every directions (this is the limit of the Casimir model of perfectly rough surfaces), on the other hand, when  $p = 1$ , every single phonon will be specularly reflected when hitting the surface, the case of perfectly smooth surfaces. Then we can express the new mean free path  $\Lambda_{\text{ph}}$  using the following expression

$$\Lambda_{\text{eff}} = \frac{1 + p(\lambda, T)}{1 - p(\lambda, T)} \Lambda_{\text{Cas}} \quad (4)$$

with a physical limitation to the length of the nanowire expressed through the Matthiessen rule

$$\Lambda_{\text{ph}}^{-1} = \Lambda_{\text{eff}}^{-1} + L^{-1} \quad (5)$$

where  $L$  is the length of the nanowire. Equation 5 expresses that the mean free path cannot be bigger than the length of the nanowire in this model.

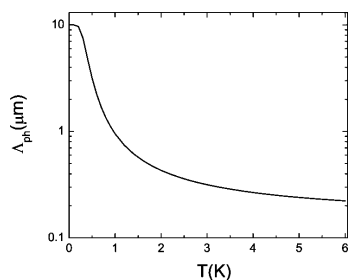
The parameter  $p(\lambda, T)$  is itself calculated with

$$p(\lambda, T) = \int_0^\infty P(\eta) e^{-\pi \frac{16\pi^2 \eta^2}{\lambda^2}} d\eta \cong \int_0^{\lambda_{\text{cut}}/4\pi} P(\eta) d\eta \quad (6)$$

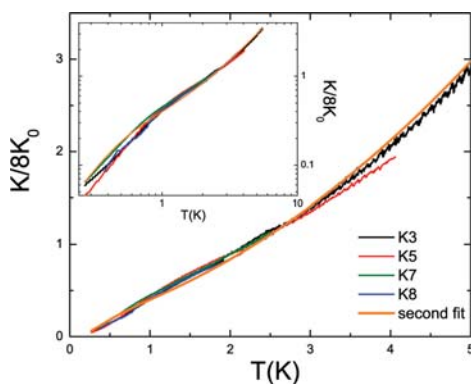
where  $P(\eta)$  is the distribution of probability of the roughness amplitude and  $\eta$  is the variance of the roughness amplitude. The fitting of the experimental data is done using the eq 2 where the Casimir mean free path  $\Lambda_{\text{Cas}}$  is replaced by  $\Lambda_{\text{ph}}$  (see eqs 4 and 5). The best adjustment presented in the Figure 3 (orange curve) has been obtained for a distribution of probability given by

$$P(\eta) = \frac{1}{\eta_0} e^{-\eta/\eta_0} \quad (7)$$

where  $\eta_0$  can be seen as the mean value of the roughness set to 4.4 nm. This value of 4.4 nm is of great importance because it gives a very relevant order of magnitude for the roughness of the nanowires in perfect agreement with what can be expected from nanowires made by e-beam lithography.



**Figure 4.** Mean free path of the phonons in the silicon nanowires as a function of the temperature as calculated in the Casimir–Ziman model for a mean free path  $\Lambda_{\text{Cas}} = 160$  nm.



**Figure 5.** Thermal conductance plotted with the second fit obtained by taking into account the thermal resistance of the contact of the nanowire with the Si bulk pads. The log–log plot in the inset gives a zoom of the low-temperature behavior, indicating the very good agreement between the fit (in orange) and the experimental data.

The agreement between the fit and the data is very good and gives a good idea of what is going on in terms of phonon transport and scattering in a nanowire at such temperature. As the temperature is lowered, the phonons have a dominant wavelength that becomes bigger than the average roughness and hence they are more and more specularly reflected at the surfaces. At low temperature when  $\lambda_{\text{dom}} \gg \eta_0$ , the surface is like a mirror for most of the phonons, dramatically changing the mechanism of thermalization at the nanoscale. Hence the mean free path is increasing and becomes on the order of the length of the nanowire; the calculated temperature variation in the mean free path is given in Figure 4.

It can be noted that the thermal conductance of these nanowires is below the universal value given in eq 3, even if the system cannot be in the quantum regime in this temperature range. In the low-temperature regime, as can be seen in Figure 3, the Casimir–Ziman model does not give a correct account of the measured thermal conductance. Two scenarios are possible here. First, because of the increased proportion of specular reflection, the  $3\omega$  method may no longer give the correct value of the thermal conductance; if

that hypothesis is valid, then one should not attribute too much credit to the  $K(T)$  value at the lowest temperature. On the other hand, in the second scenario, if we assume that the  $3\omega$  method is properly working, we should go back to the model and include the contribution of the thermal contact between the nanowire and the thermal bath. This connection is indeed an abrupt junction and may play a role at low temperature, which has been neglected in the first fit. At very low temperature, the abrupt nature of the contact between a nanowire and a substrate has been considered by several authors<sup>29–32</sup> when calculating the thermal conductance. In that situation, the thermal conductance of the contact  $K_c$  is in series with the one of the nanowire  $K_N$ , then the total thermal conductance  $K_T$  is given by  $K_T^{-1} = K_c^{-1} + K_N^{-1}$ . The following references<sup>29,31,32</sup> predict for such  $K_c$  a temperature variation given by  $K_c \propto T^\delta$ , where  $\delta$  is the dimension of substrate; the formula for a 3D substrate is given by<sup>29,31</sup>

$$K_c = \frac{2\pi^3 k_B^4 t R^2}{15 \hbar^3 v_s} T^3 \quad (8)$$

where  $R$  is the smaller radius of the nanowire (50 nm),  $v_s$  the transverse speed of sound, and  $t$  a parameter that depends only on the substrate. For a 3D silicon substrate, we expect  $t = 0.923$ .<sup>29</sup> This exact expression of  $K_c$  given in eq 8 has been used without any adjusted parameter in series with the thermal conductance of the nanowire (given by eqs 2, 4, and 5) to perform the second fit. We have only adjusted the value of the roughness to 3.5 nm (instead of 4.4 nm in the first fit); this new fit is given in the Figure 5. The global agreement is quite good and describes correctly the thermal conductance trend even at the lowest temperature. The conclusion is that the contact thermal resistance takes over the heat transfer as the temperature is lowered. The cubic power law measured at the lowest temperature is indeed in good accordance with this prediction. This abrupt connection of the nanowire to the heat bath may be the cause of the low value of the thermal conductance measured below 1 K in such nanostructures because of the presence of a thermal contact resistance between the nanowire and the bulk pads.

In summary, we have evidenced the existence of a specific regime for the transport of phonons at low temperature through the measurement of the thermal conductance of silicon nanowires. These measurements are correctly described by the Casimir–Ziman model above 1 K. It was shown that the competition between the mean value of the roughness and the dominant phonon wavelength plays a crucial role in the thermal transport at these mesoscopic sizes. The thermalization of the phonon on the surfaces is strongly modified at the nanoscale and the mean free path of phonons increases dramatically. This is of major importance for the thermal physics of bolometer,<sup>33</sup> nanocalorimeters,<sup>34–36</sup> MEMS and NEMS<sup>37,38</sup> where the control of heat at the nanoscale is generally the key point especially for applications like in phononic transistor,<sup>39,40</sup> thermal diodes (thermal rectification),<sup>41,42</sup> or for more complicated geometry.<sup>43</sup> The results obtained in this study can be generalized at high temperature for smaller size nanowires, only a smaller roughness will

have to be considered. It has significant implications for modern applications in the field of thermoelectricity with nanowires<sup>15,16</sup> in order to severely improve the  $ZT$  coefficients. Artificial roughness may be created on nanowires commensurate to the dominant phonon wavelength in order to block part of the phonon transport and hence degrade the phonon thermal conductivity and get a better figure of merit.

**Acknowledgment.** We thank the micro- and nanofabrication facilities of our laboratory (Pole Capteur Thermométrique et Calorimétrie and Nanofab) as well as the machine shop and the electronic shop. The fabrication of the samples has been partly done between LETI-Minatec and Nanofab-Institut NÉEL. We also thank Y. Chalopin, P. Gandit, D. Renaud, S. Volz, and the Thermodynamics of Small Systems group for help and fruitful discussions.

#### References

- (1) Kim, W.; Wang, R.; Majumdar, A. *Nano Today* **2007**, *2*, 40.
- (2) Chen, G. *Nanoscale Energy Transport and Conversion*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2005.
- (3) Cahill, D. G.; Ford, W. K.; Goodson, K. E.; Mahan, G. D.; Majumdar, A.; Maris, H. J.; Merlin, R.; Phillpot, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 793–818.
- (4) Mingo, N.; Broido, D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 246106.
- (5) Dames, C.; Poudel, B.; Wang, W. Z.; Huang, J. Y.; Ren, Z. F.; Sun, Y.; Oh, J. I.; Opeil, C.; Naughton, M. J.; Chen, G. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 031901–3.
- (6) Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 96–100.
- (7) Choi, T.-Y.; Poulidakos, D.; Tharian, J.; Sennhauser, U. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1589–1593.
- (8) Volz, S.; Chen, G. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2056.
- (9) Zou, J.; Balandin, A. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 2932.
- (10) Schwab, K.; Fon, W.; Henriksen, E.; Worlock, J. M.; Roukes, M. L. *Phys. B: Condens. Matter* **2000**, *280*, 458–459.
- (11) Balandin, A. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1015.
- (12) Ponomareva, I.; Srivastava, D.; Menon, M. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1155–1159.
- (13) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- (14) Mingo, N.; Yang, L. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245406.
- (15) Hochbaum Allon, I. C.; Renkun, D. R.; Diaz, L.; Wenjie, G.; Erik, C., N.; Mark, M.; Arun, Y.; Peidong. *Nature (London)* **2008**, *451*, 163–167.
- (16) Boukai Akram I. B.; Yuri, T.-K.; Jamil, Y.; Jen-Kan, G.; William, A. III, H.; R., *J. Nature (London)* **2008**, *451*, 168–171.
- (17) Rego, L. G. C.; Kirzenow, G. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 232.
- (18) Pendry, J. B. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1983**, *16*, 2161.
- (19) Maynard, R.; Akkermans, E. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 5440.
- (20) Santamore, D. H.; Cross, M. C. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 115502.
- (21) Palasantzas, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 153404.
- (22) Casimir, H. B. G. *Physica* **1939**, *5*, 595.
- (23) Bourgeois, O.; Fournier, T.; Chaussy, J. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 016104–3.
- (24) Ziman, J. *Electrons and Phonons*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2001.
- (25) Shi, L.; Li, D.; Yu, C.; Jang, W.; Kim, D.; Yao, P.; Z. Kim; Majumdar, A. *J. Heat Transfer* **2003**, *125*, 881.
- (26) Lu, L.; Yi, W.; Zhang, D. L. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 2996–3003.
- (27) Cahill, D. G. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 802–808.
- (28) Berman, R.; Foster, E. L.; Ziman, J. M. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1955**, *231*, 130–144.
- (29) Chang, C.; Geller, M. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125304.
- (30) Prasher, R. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2155–2159.
- (31) Prasher, R.; Tong, T.; Majumdar, A. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 104312–10.
- (32) Chalopin, Y.; Gillet, J.-N.; Volz, S. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 233309–4.
- (33) Wei, J.; Olaya, D.; Karasik, B. S.; Pereverzev, S. V.; Sergeev, A. V.; Gershenson, M. E. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 496–500.
- (34) Fon, W.; Schwab, K.; Worlock, J.; Roukes, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1968–1971.
- (35) Ong, F. R.; Bourgeois, O.; Skipetrov, S. E.; Chaussy, J. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 140503–4.
- (36) Ong, F. R.; Bourgeois, O. *Europhys. Lett.* **2007**, *79*, 67003.
- (37) LaHaye, M. D.; Buu, O.; Camarota, B.; Schwab, K. C. *Science* **2004**, *304*, 74.
- (38) Schwab, K. C.; Roukes, M. L. *Phys. Today* **2005**, *58*, 36–42.
- (39) Wang, J.; Wang, J.-S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 236211.
- (40) Wang, J.-S.; Wang, J.; Lu, J. T. *Eur. Phys. J. B* **2008**, *62*, 381–404.
- (41) Peyrard, M. *Europhys. Lett.* **2006**, *76*, 49–55.
- (42) Segal, D. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 105901–4.
- (43) Moore, A. L.; Saha, S. K.; Prasher, R. S.; Shi, L. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 083112.

NL803844J



---

## RÉSUMÉ

Pour comprendre les mécanismes du transport de la chaleur à l'échelle du nanomètre, nous avons fabriqué des dispositifs suspendus nanostructurés complexes et mesuré leur conductance thermique aux températures cryogéniques, notamment via la méthode  $3\omega$ . Nous avons pu ainsi démontrer la dépendance du transport des phonons aux dimensions et à la géométrie des nanostructures.

Pour des nanofils de silicium d'une longueur comprise entre 8 et 10  $\mu\text{m}$ , et d'une section de  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ , nous observons une déviation au régime diffusif de Casimir sous 5K, que nous pouvons expliquer en tenant compte de la rugosité en surface des nanofils. Quand la température décroît, la longueur d'onde des phonons augmente et des collisions balistiques en surface surviennent, impliquant une augmentation du libre parcours moyen des phonons, considéré comme constant jusque là.

D'importants effets mésoscopiques sur le transport des phonons induits par la géométrie des nanofils ont pu être mesurés pour la première fois. La présence de zig-zag sur la longueur des fils bloquent le courant de phonons sur une large gamme de température, ayant pour conséquence une importante réduction de l'ordre de 40 % de la conductance thermique en comparaison avec des nanofils droits.

En parallèle, des expériences ont été menées sur des NEMS de silicium à basse température, et comparé avec des résultats antérieurs sur des MEMS de même géométrie. Le comportement mécanique des structures de silicium aux petites échelles est également abordé.

A la fin de ce manuscrit, sont présentés les premiers prototype de nano-calorimètres zepto-Joules ( $10^{-21} \text{ J}$ ), qui vont permettre des caractérisations thermiques extrêmes d'objets uniques mésoscopiques.

---

## TITLE

### Transport des phonons à l'échelle du nanomètre

---

## ABSTRACT

To understand the mechanisms of the heat transport at small length scales, we are fabricating complex nano-devices and measuring the thermal conductance of suspended silicon nanowires at cryogenic temperatures, principally by the  $3\omega$  method. We demonstrate the dependence of the phonon transport to the dimensions and the geometry of these nanostructures.

For nanowires with a length between 8 and 10  $\mu\text{m}$ , and a section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ , we observe a deviation of the diffusive regime of Casimir below 5 K, which we can explain by taking account the roughness of the surface of the nanowires. When the temperature decreases, the wave length of the phonons increases and ballistic collisions at the surface occur, implying an increase of the mean free path of the phonons, considered before as constant.

Important mesoscopic effects on the phonons transport induced by the geometry of the nanowires have been measured for the first time. The presence of zigzag on the length of the wires blocks the current of phonons on a wide range of temperature, with as consequence an important decrease in the order of 40 % of the thermal conductance in comparison with straight nanowires.

Experiments in parallel on silicon NEMS have been performed at low temperatures, and compared with MEMS of same geometries. The mechanical behavior of silicon nanostructures at low scale is also aborded.

At the end, first prototypes of zeptoJoules nanocalorimeters ( $10^{-21}$  J) are presented, which allow thermal characterizations of a single mesoscopic object.

---

**SPÉCIALITÉ**

Physique

---

**MOT-CLÉS**

phonons, physique mésoscopique, nanofils de silicium, basse température, nanocalorimètres, NEMS

---

**ADRESSE :**

25 rue des Martyrs 38042 Grenoble

---

---

## RÉSUMÉ

Pour comprendre les mécanismes du transport de la chaleur à l'échelle du nanomètre, nous avons fabriqué des dispositifs suspendus nanostructurés complexes et mesuré leur conductance thermique aux températures cryogéniques, notamment via la méthode  $3\omega$ . Nous avons pu ainsi démontrer la dépendance du transport des phonons aux dimensions et à la géométrie des nanostructures.

Pour des nanofils de silicium d'une longueur comprise entre 8 et 10  $\mu\text{m}$ , et d'une section de  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ , nous observons une déviation au régime diffusif de Casimir sous 5K, que nous pouvons expliquer en tenant compte de la rugosité en surface des nanofils. Quand la température décroît, la longueur d'onde des phonons augmente et des collisions balistiques en surface surviennent, impliquant une augmentation du libre parcours moyen des phonons, considéré comme constant jusque là.

D'importants effets mésoscopiques sur le transport des phonons induits par la géométrie des nanofils ont pu être mesurés pour la première fois. La présence de zig-zag sur la longueur des fils bloquent le courant de phonons sur une large gamme de température, ayant pour conséquence une importante réduction de l'ordre de 40 % de la conductance thermique en comparaison avec des nanofils droits.

En parallèle, des expériences ont été menées sur des NEMS de silicium à basse température, et comparé avec des résultats antérieurs sur des MEMS de même géométrie. Le comportement mécanique des structures de silicium aux petites échelles est également abordé.

A la fin de ce manuscrit, sont présentés les premiers prototype de nano-calorimètres zepto-Joules ( $10^{-21} \text{ J}$ ), qui vont permettre des caractérisations thermiques extrêmes d'objets uniques mésoscopiques.

---

## TITLE

### Transport des phonons à l'échelle du nanomètre

---

## ABSTRACT

To understand the mechanisms of the heat transport at small length scales, we are fabricating complex nano-devices and measuring the thermal conductance of suspended silicon nanowires at cryogenic temperatures, principally by the  $3\omega$  method. We demonstrate the dependence of the phonon transport to the dimensions and the geometry of these nanostructures.

For nanowires with a length between 8 and 10  $\mu\text{m}$ , and a section of  $200 \times 100 \text{ nm}^2$ , we observe a deviation of the diffusive regime of Casimir below 5 K, which we can explain by taking account the roughness of the surface of the nanowires. When the temperature decreases, the wave length of the phonons increases and ballistic collisions at the surface occur, implying an increase of the mean free path of the phonons, considered before as constant.

Important mesoscopic effects on the phonons transport induced by the geometry of the nanowires have been measured for the first time. The presence of zigzag on the length of the wires blocks the current of phonons on a wide range of temperature, with as consequence an important decrease in the order of 40 % of the thermal conductance in comparison with straight nanowires.

Experiments in parallel on silicon NEMS have been performed at low temperatures, and compared with MEMS of same geometries. The mechanical behavior of silicon nanostructures at low scale is also aborded.