

Figure 1.2 – Schéma du principe général d'un NEMS

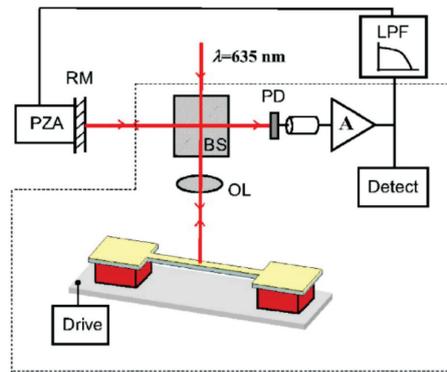


Figure 1.3 – Exemple de NEMS [11] : un nanofil de silicium doublement encastré est monté sur une plaque. On peut faire vibrer cette plaque, typiquement avec un moteur piézoélectrique pour exciter la résonance du nanofil. Un interféromètre optique permet de détecter la vibration qui est ensuite convertie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

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

1.2.2 Les avantages des NEMS et leurs applications

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

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

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

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

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

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

1.3 Le facteur de qualité mécanique

1.3.1 Généralités sur le facteur de qualité

1.3.1.1 Facteur de qualité et amortissement

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

1.3. LE FACTEUR DE QUALITÉ MÉCANIQUE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.1.2 Réponse temporelle et réponse fréquentielle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.1.3 Définition du facteur de qualité

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

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

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

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

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

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

On peut alors calculer le facteur de qualité :

2. largeur à -3dB

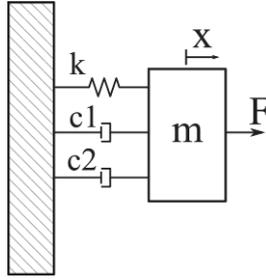


Figure 1.4 – Schéma du système masse (m) ressort (k) avec deux forces visqueuses modélisées par deux dissipateurs visqueux de coefficient $c_1 = m\gamma_1$ et $c_2 = m\gamma_2$. x est le déplacement de la masse par rapport à sa position d'équilibre et F est la force appliquée sur le système.

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

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

1.3.1.4 Canaux de dissipation multiples

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

L'équation est alors :

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

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

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

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

1.3.2 Atteindre un facteur de qualité élevé

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

1.3.2.1 Des températures cryogéniques

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

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

1.3.2.2 L'ingénierie de contact et de contrainte

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

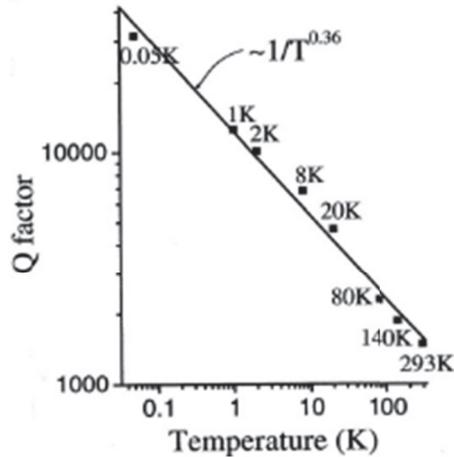


Figure 1.5 – Simulation de la référence [31] pour des nanotubes de carbone mono paroi en configuration encastré libre. La dépendance en température est en $1/T^{0.36}$.

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

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

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

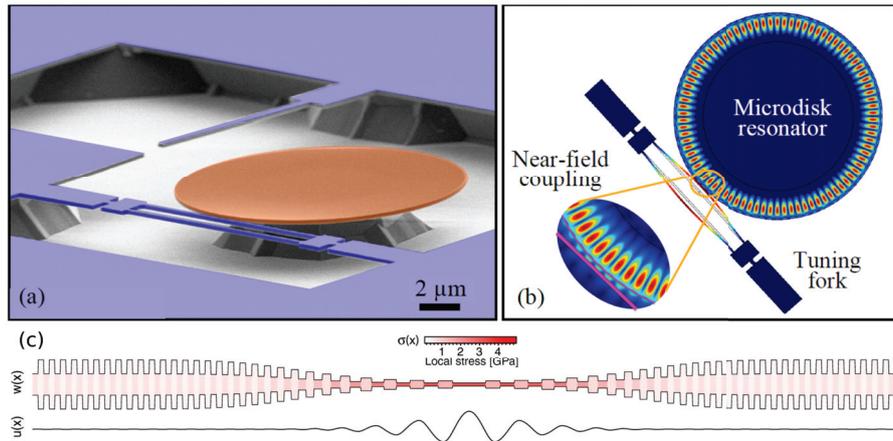


Figure 1.6 – a) Image MEB colorisée du système de la référence [37]. En bleu on peut voir le diapason qui est le résonateur mécanique (diapason ou tuning fork en anglais). En marron on peut voir le résonateur optique (un micro disque de Si_3N_4). b) Les couleurs montrent les formes du premier mode mécanique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

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

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

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

1.3.2.3 Les pinces optiques

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

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

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

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

1.4 Les machines thermiques

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

1.4.1 Généralités sur les machines thermiques et la thermodynamique

1.4.1.1 Les différentes machines thermiques

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

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

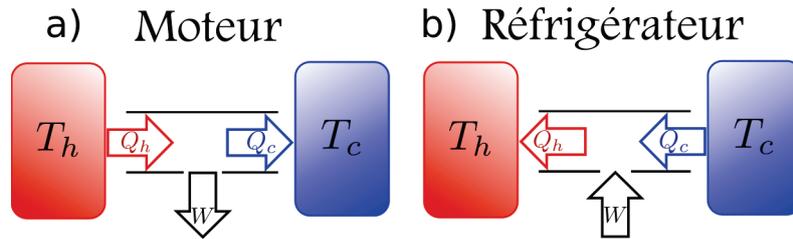


Figure 1.7 – a) Schéma d’opération d’un moteur. Une chaleur Q_h est retirée du réservoir chaud à la température T_h , un travail W est effectué et l’excédent de chaleur Q_c est rejeté dans la source froide à la température $T_c < T_h$. b) Schéma d’opération d’un réfrigérateur. Il s’agit d’un moteur fonctionnant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

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

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

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

1.4.1.2 Le rendement des machines thermiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

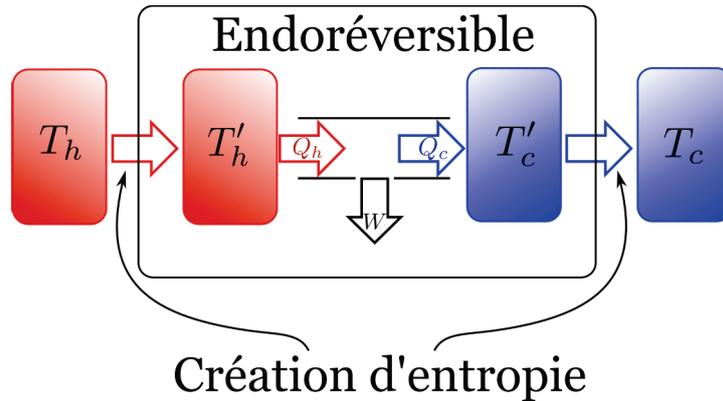


Figure 1.8 – Illustration d’une machine endoréversible. Une différence finie de température existe entre le fluide et les réservoirs thermiques, ce qui autorise une quantité de chaleur finie à être transférée en un temps fini au prix d’une création d’entropie (contrairement au cas précédent où la différence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

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

1.4.1.3 Les machines thermiques en pratique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2 Des machines thermiques innovantes

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

1.4.2.1 Miniaturisation des machines thermiques

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

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

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

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

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

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

1.4.2.2 Machines continues

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

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

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

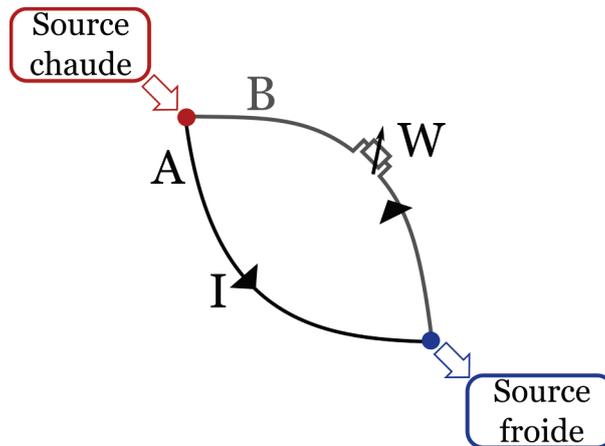


Figure 1.9 – Illustration d’une machine thermique électronique continue. Une différence de température aux jonctions entre les deux conducteurs A et B génère un courant dans la boucle. On peut visualiser les jonctions à deux températures différentes comme un échange thermique avec une source chaude et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

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

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

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

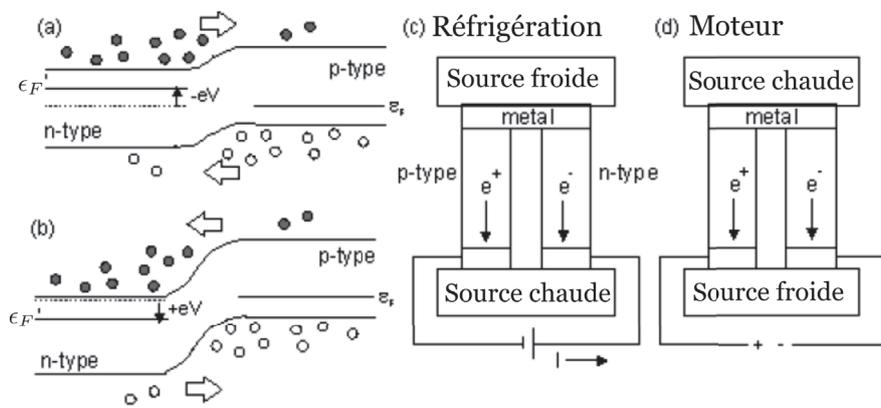


Figure 1.10 – **a)** Une jonction p-n est refroidie par retrait des électrons chauds. Ce schéma de bandes correspond à la jonction supérieure de **c)**. **b)** Une jonction p-n dans laquelle de la chaleur est déposée. Ce schéma de bandes correspond à la jonction inférieure de **c)**. **c)** Représentation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

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

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

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

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

Pour un réfrigérateur nous avons :

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

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

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

Références

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

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

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

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

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