



CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Physique-chimie 2

MP

4 heures

Calculatrice autorisée

2026

Microscopie thermique à sonde locale

Les microprocesseurs les plus récents incorporent plusieurs milliards de transistors, avec une finesse de gravure de l'ordre de seulement quelques nanomètres. À ces échelles, la notion d'équilibre thermodynamique local est mise en défaut et la loi de Fourier ne s'applique plus. Il devient alors nécessaire de développer des technologies spécifiques afin de mieux comprendre les transferts thermiques qui interviennent dans ces composants. La microscopie thermique à sonde locale répond à ce besoin en permettant des mesures de conductivité thermique avec une résolution nanométrique.

La méthode, proposée par R. Dinwiddie et R. Pylkii en 1994 [1], s'appuie sur un microscope à force atomique. Cet appareil est habituellement utilisé pour déterminer le profil topographique de surfaces en exploitant les interactions entre une micro-pointe et le matériau étudié. Dans le cas de la microscopie thermique, la micro-pointe est réalisée à partir d'un fil de Wollaston : il s'agit d'un fil d'argent contenant en son cœur un filament de platine rhodié (Pt90/Rh10). Le fil est plié en forme de V, avant d'être partiellement dénudé, laissant apparent le filament de platine constituant la micro-pointe (cf. figure 1). Parcouru par un courant, le filament chauffe par effet Joule et sa résistance électrique augmente; lorsqu'il est mis au contact d'un matériau, un flux thermique est transmis à l'échantillon et sa résistance diminue en conséquence. La mesure de la variation de la tension à ses bornes permet de déterminer la conductivité thermique locale du matériau. Le processus peut être répété en tout point de l'échantillon afin d'obtenir une image thermique, qui cartographie les variations de conductivité thermique sur la surface.

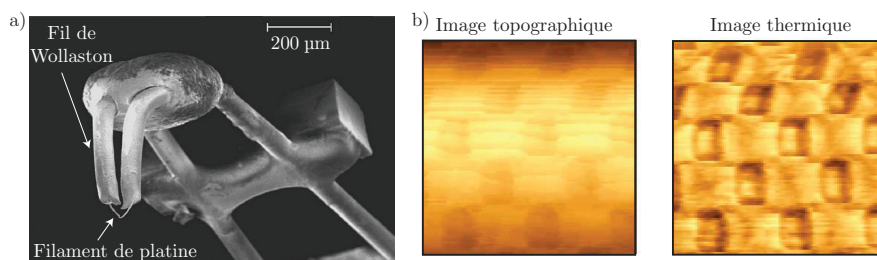


Figure 1 – a) Image au microscope à balayage électronique de la micro-pointe Wollaston [1]. b) Images topographique et thermique obtenues sur un damier micrométrique constitué de deux matériaux de conductivités thermiques différentes [2].

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Elles sont repérées par un soulignement de leur numéro. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Le problème comporte trois parties : la première partie est indépendante des deux suivantes. Le formulaire et les données sont regroupés en fin d'énoncé.

Partie A – Production de la pointe

La micro-pointe est réalisée par attaque chimique de l'argent de la gaine du fil de Wollaston dans un bain d'acide. Afin d'étudier les réactions qui ont lieu, on fournit le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote, se limitant aux acides nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$ et nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$, aux ions nitrite $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ et nitrate $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ et au monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ (cf. figure 2). On choisit la convention de tracé $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque espèce en solution et, pour les gaz, la pression standard de référence $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$. La température est $T = 298 \text{ K}$.

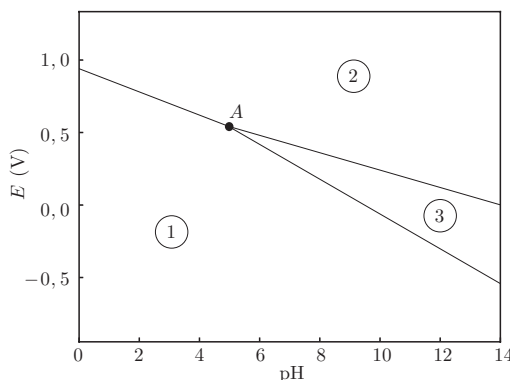


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote.

L'azote et l'oxygène sont situés sur la seconde ligne du tableau périodique des éléments, dans les colonnes portant respectivement les numéros 15 et 16. Pour les applications numériques, on prendra $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$ où R est la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday.

- Q1. Donner les représentations de Lewis des différentes espèces azotées envisagées, les atomes d'oxygène étant systématiquement liés à l'atome d'azote. Préciser la particularité du monoxyde d'azote NO(g) qui explique sa forte réactivité.
- Q2. Écrire la réaction de dissolution de l'acide nitrique HNO_3 dans l'eau. Justifier alors que l'acide nitrique HNO_3 n'apparaît pas dans le diagramme potentiel-pH fourni.
- Q3. Justifier que l'acide nitreux HNO_2 n'apparaît pas non plus dans le diagramme.
- Q4. Déterminer alors les espèces correspondant aux domaines 1, 2 et 3 du diagramme.
- Q5. Établir à partir des données thermodynamiques les équations des frontières séparant les domaines 2 et 3 d'une part et 1 et 3 d'autre part.
- Q6. En déduire les coordonnées du point A.
- Q7. Écrire l'équation de la réaction que subit l'espèce associée au domaine 3 pour $\text{pH} < \text{pH}_A$. Nommer cette réaction.
- Q8. Déterminer par quel acide et dans quel domaine de pH l'argent peut être attaqué spontanément. Écrire l'équation bilan de la réaction et calculer numériquement sa constante d'équilibre.

Dans la méthode de fabrication proposée par Philip Ligrani en 1984 [3], il est préconisé de recourir à une électrolyse, une des deux électrodes étant le fil de Wollaston, la seconde étant une électrode de platine.

- Q9. Faire un schéma du dispositif expérimental en précisant le sens du courant et les réactions aux électrodes. Justifier son intérêt.

Partie B – Mesures thermiques en régime continu

La pointe obtenue est représentée schématiquement sur la figure 3. La demi-longueur nominale du filament est $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ et son rayon nominal est $R = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Dans toute cette partie, on modélise le filament par une ailette thermique cylindrique rectiligne de longueur $2L$ et de section $S = \pi R^2$, parallèle à l'axe Ox et telle que $x = 0$ correspond au milieu de la pointe. L'étude est menée en régime permanent, sauf mention contraire. On néglige les échanges thermiques avec l'air ambiant, ainsi que les transferts thermiques par rayonnement. Toute section du fil est alors isotherme : on note $T(x)$ la température du fil à l'abscisse x et $\theta(x) = T(x) - T_0$ l'échauffement par rapport à la température ambiante $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ supposée constante.

Les fils de Wollaston de part et d'autre du filament se comportent comme des thermostats à la température T_0 , donc :

$$\theta(x = -L) = \theta(x = L) = 0.$$

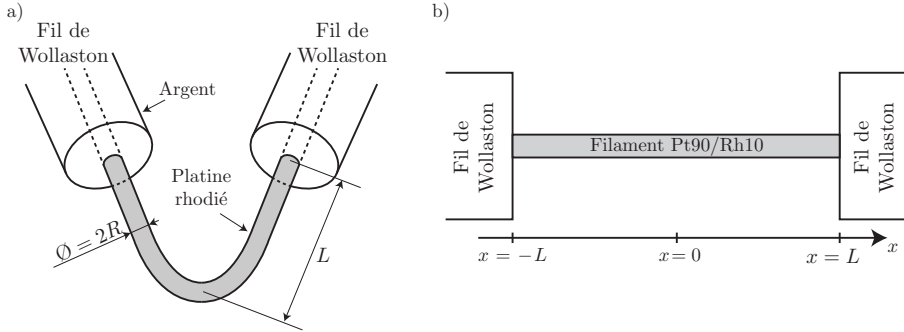


Figure 3 – a) Géométrie de la pointe. b) Modélisation du filament par une ailette thermique rectiligne.

I – Principe de la mesure

La pointe est traversée par un courant continu d'intensité I_0 . Le protocole consiste à mesurer, lors de la mise en contact de la pointe avec l'échantillon, la variation de tension ΔU_{DC} à ses bornes. L'échauffement du filament est noté $\theta_{hc}(x)$ lorsqu'il n'est pas en contact avec l'échantillon (hors contact) et θ_{ec} lorsqu'il l'est (en contact). La valeur moyenne d'une fonction $F(x)$ définie sur $[-L, L]$ est notée $\langle F \rangle$.

Q10. Exprimer la résistance électrique R_0 du filament à température ambiante T_0 en fonction des paramètres géométriques L et S de la pointe et de sa résistivité électrique ρ_0 à $T = T_0$. Faire l'application numérique.

La résistance électrique des fils de Wollaston qui relie la pointe au support est $R_W = 1,5 \times 10^{-3} \Omega$.

Q11. Justifier que la tension mesurée aux bornes de la pointe est sensiblement égale à celle aux bornes du filament.

Comme la température du filament dépend de x , sa conductivité présente des variations spatiales. On admet que sa résistance électrique est la même que s'il possédait une résistivité uniforme égale à $\rho_0(1 + a\langle\theta\rangle)$, avec a le coefficient thermique de résistivité.

Q12. Montrer que la variation de tension ΔU_{DC} aux bornes de la pointe lors de sa mise en contact avec l'échantillon est proportionnelle à $\langle\Delta\theta\rangle$, où $\Delta\theta(x) = \theta_{ec}(x) - \theta_{hc}(x)$.

II – Échauffement hors contact

On considère dans un premier temps que la pointe est suffisamment loin de l'échantillon de sorte que l'on puisse négliger tout transfert thermique vers celui-ci. On souhaite calculer l'échauffement $\theta_{hc}(x)$ le long du filament.

Q13. Montrer que la température $T(x, t)$ dans le filament est solution, en régime quelconque, de l'équation de la diffusion thermique :

$$\mu c S \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda S \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + p_{J, \text{lin}}$$

où $p_{J, \text{lin}}$ est la puissance thermique linéique générée par effet Joule le long du filament de platine.

Q14. En négligeant les variations de la résistivité électrique du filament avec la température, exprimer la puissance thermique linéique $p_{J, \text{lin}}$ générée par effet Joule le long du filament de platine en fonction de ρ_0 , I_0 et S .

Q15. Déterminer alors l'équation différentielle vérifiée par l'échauffement $\theta_{hc}(x)$ en régime permanent.

Q16. En déduire que :

$$\theta_{\text{hc}}(x) = -\frac{J}{2}x^2 + Ax + B \quad \text{avec} \quad J = \frac{\rho_0}{\lambda S^2} I_0^2$$

et donner les expressions de A et B en fonction de J et des paramètres géométriques du filament.

Q17. Représenter graphiquement le profil de l'échauffement $\theta_{\text{hc}}(x)$ pour $x \in [-L, L]$.

Q18. Calculer la valeur moyenne de l'échauffement dans le fil $\langle \theta_{\text{hc}} \rangle$. Faire l'application numérique pour $I_0 = 50$ mA.

III – Mesure du flux transmis au contact

La pointe est désormais étudiée en contact avec l'échantillon en $x = 0$. On modélise les échanges thermiques entre la surface du filament et l'échantillon par une conductance thermique de contact G_c constante. On suppose par ailleurs que, dans l'échantillon, la température est uniforme dans une demi-boule de rayon b autour du point de contact [4] ; on note cette température T_1 . La diffusion thermique a alors lieu radialement dans l'échantillon depuis cette demi-boule et on note G_e la conductance thermique engendrée par l'épanouissement des lignes de flux dans le matériau jusqu'à l'infini, où la température est constante égale à T_0 (cf. figure 4).

L'échauffement le long du filament est dorénavant noté $\theta_{\text{ec}}(x)$.

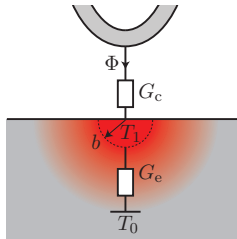


Figure 4 – Modélisation thermique du contact en régime permanent.

Q19. Montrer que :

$$G_e = 2\pi\lambda_e b.$$

Q20. Justifier que le flux thermique Φ transmis dans l'échantillon est proportionnel à l'échauffement de la pointe en $x = 0$, soit :

$$\Phi = G\theta_{\text{ec}}(0),$$

et exprimer G en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon λ_e , de b et de G_c .

Comme le contact du filament avec l'échantillon est ponctuel, le bilan thermique et l'équation différentielle établis dans les questions **Q13** et **Q15** s'appliquent toujours sur chacun des intervalles $] -L, 0[$ et $]0, L[$. En $x = 0$, le flux Φ diffusant vers l'échantillon, qui est extrait à parts égales des deux parties du filament, introduit une singularité dans le profil de température.

On note $j_x(x) = \vec{j}(x) \cdot \vec{u}_x$ la projection du vecteur densité de flux thermique dans le filament selon le vecteur unitaire $\vec{u}_x$; elle est définie sur les intervalles $] -L, 0[$ et $]0, L[$.

Q21. Sachant que le filament évacue de l'énergie vers l'échantillon, déterminer les signes de Φ , de $j_x(0^-)$ et de $j_x(0^+)$.

Q22. En raisonnant sur la partie droite ($x > 0$), exprimer $\frac{d\theta_{\text{ec}}}{dx}(0^+)$ en fonction de la conductivité thermique du filament λ , de G , de S et de l'échauffement à l'extrémité de la pointe $\theta_{\text{ec}}(0)$.

Q23. En déduire que, pour $x > 0$:

$$\theta_{\text{ec}}(x) = \frac{J}{2} \left(-x^2 + \frac{u}{1+u} Lx + \frac{L^2}{1+u} \right),$$

et donner l'expression de u en fonction de G , λ , S et L .

Q24. Représenter graphiquement les variations de l'échauffement $\theta_{\text{ec}}(x)$ pour $x \in [-L, L]$.

Q25. Exprimer la différence $\Delta\theta(x) = \theta_{\text{ec}}(x) - \theta_{\text{hc}}(x)$ pour $x > 0$ en fonction de J , L , u et x .

- Q26.** En déduire l'expression de $\langle \Delta\theta \rangle$ en fonction de J , L et u , puis exprimer $|\langle \Delta\theta \rangle|/\langle \theta_{hc} \rangle$ en fonction uniquement de u .
- Q27.** Expliquer pourquoi, sur la figure 5, les matériaux présentant une grande conductivité thermique ($\lambda_e \gg \lambda$), tels que le tantale et le titane, donnent lieu à une variation relative de la puissance dissipée à travers la pointe comparable, bien que leurs conductivités thermiques soient différentes.

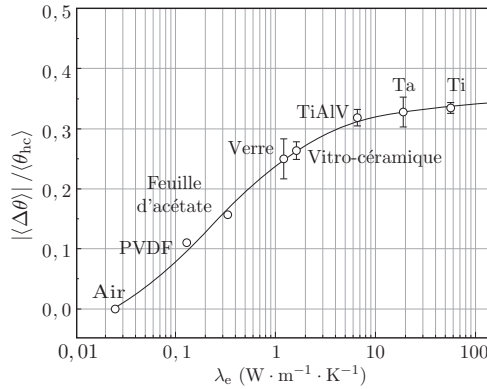


Figure 5 – Variation relative de la puissance dissipée à travers la pointe pour différents matériaux [5].

- Q28.** En vous appuyant sur les mesures de la figure 5, déterminer les valeurs approximatives du rayon de contact b et de la conductance de contact G_c .

Partie C – Mesure des paramètres géométriques de la pointe en mode alternatif

La technique rudimentaire de production de la micro-pointe détaillée dans la partie A entraîne inévitablement de fortes incertitudes sur les paramètres géométriques, dégradant ainsi la précision de la mesure de la conductivité thermique. Ces dimensions peuvent évidemment être mesurées à l'aide d'un microscope à balayage électronique, mais cet équipement étant lourd et onéreux, les laboratoires qui utilisent la microscopie thermique en sont souvent dépourvus. On s'intéresse ici à une méthode beaucoup plus simple à mettre en œuvre consistant à faire traverser la pointe par un courant alternatif sinusoïdal d'intensité $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$.

I – Réponse thermique en fonction de la fréquence

- Q29.** En négligeant les variations de la résistivité électrique du filament avec la température, montrer que la puissance thermique linéique $p_{J,\text{lin}}$ générée par effet Joule le long du filament de platine est constituée d'une contribution indépendante du temps et d'une contribution à la pulsation 2ω . Écrire l'équation de la diffusion thermique dans cette situation.

- Q30.** Justifier qu'en régime établi, l'échauffement en un point de la pointe $\theta(x,t) = T(x,t) - T_0$ peut s'écrire sous la forme :

$$\theta(x,t) = \theta_{DC}(x) + \theta_{AC}(x) \cos(2\omega t + \phi(x)).$$

Écrire une égalité reliant $\theta_{DC}(x)$ à $\theta_{hc}(x)$ obtenu à la partie B.

Dans la suite, on supposera pour simplifier que ϕ est indépendant de x .

- Q31.** Exprimer la résistance $R_p(t)$ de la pointe à l'instant t en fonction de R_0 , a , $\langle \theta_{DC} \rangle$, $\langle \theta_{AC} \rangle$, ω , ϕ et t .

- Q32.** En déduire que la tension mesurée aux bornes de la pointe comporte une harmonique à la pulsation 3ω dont on exprimera l'amplitude $U_{3\omega}$ en fonction de a , R_0 , I_0 et $\langle \theta_{AC} \rangle$. Préciser la relation que l'on peut écrire entre ϕ et le déphasage $\varphi_{3\omega}$ de cette harmonique par rapport à l'intensité du courant.

On définit l'amplitude complexe de la composante alternative de l'échauffement $\underline{\theta}_{AC}(x) = \theta_{AC}(x)e^{j\phi}$ de sorte que $\Re(\underline{\theta}_{AC}(x)e^{2j\omega t}) = \theta_{AC}(x)\cos(2\omega t + \phi)$ où $\Re$ désigne la partie réelle pour une grandeur complexe.

Q33. Montrer que, en un point d'abscisse x , l'échauffement alternatif $\underline{\theta}_{AC}(x)$ vérifie l'équation :

$$\frac{d^2 \underline{\theta}_{AC}}{dx^2} - \underline{m}^2 \underline{\theta}_{AC}(x) = -\frac{J}{2} \quad \text{avec} \quad \underline{m}^2 = 2j\omega \frac{\mu c}{\lambda}.$$

Q34. En déduire que :

$$\underline{\theta}_{AC}(x) = \frac{J}{2\underline{m}^2} \left(1 - \frac{e^{\underline{m}x} + e^{-\underline{m}x}}{e^{\underline{m}L} + e^{-\underline{m}L}} \right).$$

Q35. Exprimer alors l'échauffement moyen $\langle \theta_{AC} \rangle$ le long de la pointe en fonction de J , $\underline{m}$ et L .

Q36. Déterminer le comportement basses fréquences de $U_{3\omega}$. On exprimera sa limite $U_{3\omega,BF}$ en fonction de R_0 , a , I_0 , J et L . On donne pour cela le développement limité au voisinage de $x = 0$:

$$\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = x - \frac{x^3}{6} + o(x^3).$$

Q37. En déduire une expression du rayon R du filament en fonction de ρ_0 , I_0 , L , a , λ et $U_{3\omega,BF}$.

Q38. Déterminer de même le comportement hautes fréquences de $U_{3\omega,HF}$ en fonction de R_0 , a , I_0 , J , λ , μ , c et ω .

Q39. Déterminer les comportements asymptotiques de la phase pour les basses et les hautes fréquences, de notations respectives associées $\varphi_{3\omega,BF}$ et $\varphi_{3\omega,HF}$.

Q40. Montrer que l'intersection des deux régimes asymptotiques permet de définir une fréquence caractéristique :

$$f_c = \frac{3\lambda}{2\pi L^2 \mu c}.$$

Q41. Vérifier la compatibilité des mesures de la figure 6 avec les résultats précédents.

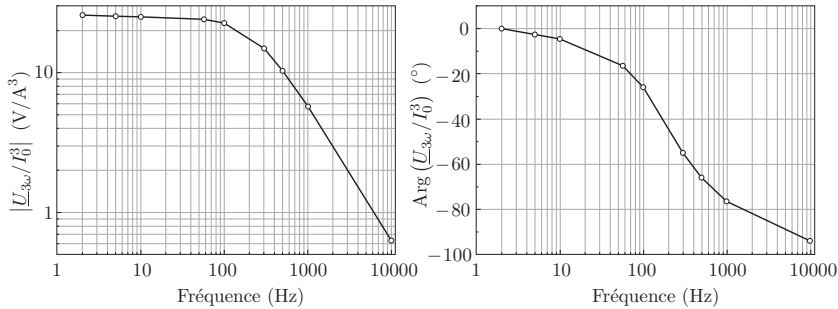


Figure 6 – Mesure de la réponse du signal à 3ω en fonction de la fréquence du courant [6].

Q42. Déterminer numériquement la demi-longueur L du filament, puis son rayon R , pour la pointe utilisée lors des mesures de la figure 6.

II – Traitement électronique du signal

Le coefficient thermique de résistivité a étant assez faible, l'amplitude de la composante de l'harmonique de rang 3 de la tension directement mesurée aux bornes de la pointe a une amplitude environ 1000 fois plus faible que celle du fondamental. Afin de pouvoir mesurer l'amplitude de cette composante fréquentielle, on branche la pointe dans un pont de Wheatstone alimenté par une source de tension sinusoïdale $e(t) = E \cos(\omega t)$ (cf. figure 7). Les résistances ont pour valeur $R_1 = 1 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 220 \text{ }\Omega$. La qualité du voltmètre est suffisante pour considérer son impédance interne infinie.

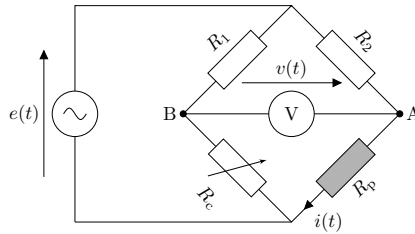


Figure 7 – Schéma du pont Wheatstone utilisé pour la mesure. La pointe correspond à la résistance grisée.

Q43. Exprimer l'intensité $i(t)$ en fonction de $e(t)$ et des résistances pertinentes.

Q44. Montrer qu'avec la valeur de la résistance R_2 choisie, un doublement de la résistance de la pointe par rapport à sa valeur à température ambiante entraîne une variation relative de l'amplitude I_0 du courant $i(t)$ inférieure à 1 %. Commenter alors l'impact des variations de température de la pointe sur l'amplitude du courant qui la traverse.

Q45. Montrer que la tension $v(t)$ mesurée entre les bornes A et B s'écrit :

$$v(t) = \frac{R_1 R_p - R_2 R_c}{R_c + R_1} i(t).$$

Q46. Proposer une valeur de R_c afin que le fondamental de la tension $v(t)$ ait une amplitude du même ordre de grandeur que l'harmonique de rang 3, proportionnelle à $\langle \theta_{AC} \rangle$.

Un dispositif dit « de détection synchrone », non étudié dans ce sujet, permet alors d'extraire cette amplitude et la phase associée afin d'obtenir les mesures de la figure 6.

Données

Notation

j représente l'unité imaginaire telle que $j^2 = -1$.

pKa associés aux constantes d'acidité à 298 K

	$\text{HNO}_3(\text{aq})/\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$
pKa	-1,4	3,3

Potentiels standards à 298 K, 1 bar et pH=0

	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{HNO}_2(\text{aq})$
E° (V)	0,80	0,84	0,94

	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$\text{NO}_2^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$
E° (V)	0,96	1,00	1,20

Caractéristiques physiques du platine rhodié Pt90/Rh10

Capacité thermique massique	$c = 0,15 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
Conductivité thermique à 20 °C	$\lambda = 38 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse volumique	$\mu = 19,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Résistivité électrique à 20 °C	$\rho_0 = 1,9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$
Coefficient thermique de résistivité	$a = 1,66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

Références

[1] R. DINWIDDIE, R. PYLKKI et P. WEST. « Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope ». In : *Thermal Conductivity* 22.3 (1994), p. 668-677.

[2] P.-O. CHAPUIS. « Contribution à l'étude des transferts thermiques à l'échelle nanométrique : interaction pointe-surface ». École Centrale Paris, 2007.

[3] P. M. LIGRANI. « Subminiature hot-wire sensor construction ». In : *Report NPS69-84-010 Naval Postgraduate School, Monterey, CA* (1984).

[4] A. MAJUMDAR. « Scanning thermal microscopy ». In : *Annual Review of Material Science* 29 (1999), p. 505-585.

[5] D. TREFON-RADZIEJEWSKA et al. « Thermal characterization of metal phthalocyanine layers using photothermal radiometry and scanning thermal microscopy methods ». In : *Synthetic Metals* 232 (2017), p. 72-78.

[6] S. LEFÈVRE et al. « Probe calibration of the scanning thermal microscope in the AC mode ». In : *Superlattices and Microstructures* 35.3 (2004), p. 283-288.