

N° d'ordre : 41421

THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Lille 1**

Spécialité : **Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications**

Préparée au sein de l'**Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies**

dans le cadre de l'école doctorale **Sciences Pour l'Ingénieur**,

soutenue publiquement le vendredi 6 juin 2014 par

Pierre-Arnaud FRANCIOSO

Détermination de la résistance thermique d'une interface cristal/amorphe à l'aide de la dynamique moléculaire classique

Composition du jury :

Fonction	Nom	Université
Rapporteur	Dr. Jean-Paul Crocombette	CEA, Gif-sur-Yvette
Rapporteur	Dr. Simona Ispas	Université Montpellier 2
Examineur	Dr. Davide Donadio	Max Planck Institute for Polymer Research, Mayence
Examinatrice	Dr. Laurence Magaud	Institut Néel, Grenoble
Examinatrice	Dr. Anne Hemeryck	LAAS, Toulouse
Examineur	Dr. Christophe Delerue	IEMN, Villeneuve d'Ascq
Directeur	Pr. Fabrizio Cleri	IEMN, Villeneuve d'Ascq
Co-Directrice	Dr. Evelyne Lampin	IEMN, Villeneuve d'Ascq

Remerciements

Bien qu'une grande partie du travail du thésard – lecture d'articles, rédaction... – requière un certain isolement, l'aboutissement d'une thèse serait bien peu de choses sans un entourage solide, auquel j'aimerais rendre hommage dans ces lignes.

Je tiens d'abord à remercier Lionel Buchaillot pour m'avoir donné l'occasion d'effectuer ma thèse au sein de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN) de Villeneuve d'Ascq, mais aussi l'ensemble de l'équipe Structure et Dynamique des Nanomatériaux (SDyNa) qui m'a accueilli parmi les siens. Mes pensées vont évidemment vers Fabrizio Cleri – dont les connaissances sur la physique statistique, la thermodynamique ou la dynamique moléculaire, mais aussi les *journal club - donuts*, m'auront plus d'une fois aidé à m'approprier mon sujet et ses ramifications – et vers Evelyne Lampin – qui, comme moi, a réalisé là son baptême de thésard et dont la gentillesse, la bienveillance et la maîtrise de la simulation numérique m'ont permis de lancer mes propres simulations dans un cadre empreint de sérénité. Merci aussi à Pier Luca Palla pour les échanges fructueux que nous avons pu avoir en matière de nanothermique, et à Christophe Krzeminski pour ses précieux renseignements.

De manière plus générale, je peux m'estimer heureux d'avoir été intégré à un environnement tel que celui du groupe physique de l'IEMN, dont la bonne ambiance et le dynamisme ont notamment été véhiculés par les deux responsables de groupe qui se sont succédés pendant mon séjour, Christophe Delerue – que je remercie doublement pour avoir également accepté d'intervenir en tant qu'examineur pour cette thèse – et Thierry Mélin. J'aimerais aussi témoigner ma plus profonde reconnaissance à l'égard de Jean-Michel Droulez, qui m'a souvent aidé à m'extraire du dédale de marécages boueux et visqueux auquel peut ressembler l'informatique pour celui qui n'y est pas (assez) préparé. Je voudrais, finalement, exprimer toute ma gratitude envers l'équipe Ephoni, notamment Yan Pennec, Bahram Djafari-Rouhani et Abdellatif Akjouj, qui m'avaient accueilli lors de mon stage de recherche en Master et m'avaient alors laissé approcher la simulation numérique dans un climat de convivialité et d'entraide ; merci, enfin, à Ludger Wirtz pour sa bienveillance.

Cette page me donne par ailleurs l'occasion de souligner le travail des agents administratifs et secrétaires, rarement reconnus mais toujours présents, et plus particulièrement Nora Benbahlouli (administration générale), Florence Senez (groupe Physique) et Thi Nguyen (école doctorale SPI) pour leur aide incessante, mais aussi Farha Bensafia et Sylvie Laby pour leur bonne humeur

contagieuse.

Je suis également ravi que Jean-Paul Crocombette et Simona Ispas aient accepté de rapporter cette thèse, et que Davide Donadio ainsi que Laurence Magaud et Anne Hemeryck me fassent l'honneur d'examiner mes travaux.

Je remercie aussi chaleureusement les doctorants et post-doctorants avec lesquels j'ai pu sympathiser au fil du temps, qui sont devenus de bons copains voire des amis et ont grandement contribué à faire de cette thèse une aventure humaine inoubliable. So, let's start with our international PhD team, who has been introduced to the french way of life (and especially the macarons ;)) : thank you Di and Ewa, for all the moments we have shared and for bringing the sun in Lille ; thank you Raghvendra, and – last but not least – Wei for your kindness and for the chinese cooking. Merci également à Guillaume (qui ne sait pas encore qu'il va se faire détrôner au bowling...) et à Yannick (マリオ power !!), pour tous ces échanges mémorables.

Je n'oublierai pas non plus les autres post-doctorants, ces anciens qui ne sont pas forcément "sages" pour autant : Rinaldo (la preuve qu'un italien qui n'aime pas la chaleur, ça existe) et Hoang, pour ses travaux sur le potentiel d'Umeno et ses billes de lotus ; mais aussi le *clan des libanais*, avec Abbas "Messi", Salman "le magnifique" et Abdallah pour sa sympathie.

Merci, enfin, à Tang pour sa gentillesse, ainsi qu'à Sergio et à Chloé, et à tous ceux que je n'ai pas mentionné mais qui ont quand même compté (je m'en excuse d'avance...). Sans oublier la relève, et notamment Thomas, à qui je souhaite bon courage pour mener à bien leur(s) projet(s).

J'aimerais, d'autre part, exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des membres du projet QUASANOVA, grâce à qui cette thèse a pu voir le jour, et plus particulièrement envers le dévouement de Marc Bescond.

Je terminerai en remerciant mon entourage proche, ceux qui m'ont soutenu tout au long de cette période à la fois complexe et enrichissante, mes amis, ma famille et ma femme, en ayant une pensée toute particulière pour mon grand-père, malheureusement parti trop tôt.

Merci à tous !

*Ils ne savaient pas que c'était impossible,
alors ils l'ont fait.*
Mark Twain

*Douter de tout ou tout croire, ce sont deux solutions également commodes qui, l'une et l'autre, nous
dispensent de réfléchir.*
Henri Poincaré

Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Table des matières</i>	vii
<i>Introduction générale</i>	11
<i>Chapitre 1 : Généralités sur la dynamique moléculaire classique</i>	14
1.I : Introduction	14
1.II : Le solide microscopique	17
1.III : Le potentiel interatomique	18
1.IV : Mesures et équilibration	21
1.IV.1 : Généralités sur les mesures	21
1.IV.2 : Température et pression	22
1.V : Quelques ensembles statistiques	24
1.V.1 : La notion d'ensemble statistique	24
1.V.2 : CPL et ensembles en dynamique moléculaire	25
1.VI : Intégration	27
1.VII : Bilan : organigramme et champ d'application de la dynamique moléculaire	29
<i>Chapitre 2 : Vers de nouveaux algorithmes pour la recherche des voisins dans les méthodes de simulation particulière : théorie et résultats</i>	33
2.I : Recherche des voisins et dynamique moléculaire	33
2.I.1 : La liste de Verlet	34
2.I.2 : La liste des cellules (linked cells)	38
2.I.3 : La méthode hybride	40
2.II : La méthode des fleurs	41
2.II.1 : Première version	41
2.II.2 : Généralisations	44
2.III : La méthode des ondes régressives	49

2.III.1 : À $\langle n_i \rangle$ fixé	49
2.III.2 : Avec un critère de réinitialisation	52
2.IV : Résultats obtenus sur un exemple simple	55
2.IV.1 : Cadre de l'étude	55
2.IV.2 : Listes de Verlet et listes de cellules	57
2.IV.3 : Méthodes des fleurs	59
2.IV.4 : Méthodes des ondes régressives	61
2.IV.5 : Combinaison des méthodes des fleurs et des ondes régressives	63
Chapitre 3 : Création et caractérisation de l'interface silice-silicium	65
3.I : Les modèles de l'interface silice-silicium	65
3.II : Choix du potentiel interatomique	68
3.II.1 : Justification	68
3.II.2 : Forme du potentiel	70
3.III : Méthode de création du système	72
3.IV : Une caractérisation de l'interface : la représentation $E_p(z)$	75
3.IV.1 : Introduction et principe	75
3.IV.2 : Identification des niveaux d'énergie	78
3.IV.3 : Énergies potentielles et configurations atomiques	79
3.IV.3.a : Exemple de l'amorphe	79
3.IV.3.b : Exemple d'une interface	80
3.IV.4 : Dispersion énergétique	83
Chapitre 4 : Calcul de la résistance thermique d'une interface cSi(100)-aSiO₂	86
4.I : En Equilibrium Molecular Dynamics	87
4.II : En Non-Equilibrium Molecular Dynamics	89
4.II.1 : Principe	89
4.II.2 : Application au cas d'une interface silicium-silice	92
4.III : Une autre démarche : l'Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics	94
4.III.1 : Principe de la méthode	94
4.III.1.a : Mesure par <i>laser flash</i>	94
4.III.1.b : Présentation de la méthode AEMD	95
4.III.1.c : Transfert thermique en régime diffusif	97

4.III.2 : Application au cas d'un système homogène – validation de la méthode	99
4.III.2.a : Relation entre κ et τ en propagation 1D dans un milieu homogène	99
4.III.2.b : Exemple : calcul de la conductivité du cSi massif	100
4.III.3 : Cas d'un système présentant des interfaces – Analogie électrique	104
4.IV : Étude de l'interface cSi-aSiO ₂ à l'aide de l'AEMD	107
4.IV.1 : Retour à l'équilibre thermodynamique	107
4.IV.2 : Différence initiale de température et taille de section	109
4.IV.3 : Détermination de la résistance d'interface	110
4.V : La notion de température hors équilibre	114
4.V.1 : Lien entre entropie et température	115
4.V.2 : La température de Rugh	116
4.V.3 : Définition générale et température configurationnelle	117
4.V.4 : Implémentation de la température configurationnelle, et résultats	120
4.V.5 : La température globale	121
4.V.5.a : Résultats de NEMD	122
4.V.5.b : Résultats d'AEMD	123
Conclusion générale	128
<i>Références bibliographiques</i>	130
<i>Annexe A : Résolution de l'équation de la chaleur à propagation unidimensionnelle dans le cas d'un système homogène</i>	147
<i>Annexe B: Calcul des dérivées première et seconde pour le potentiel de Tersoff</i>	152
<i>Annexe C : Articles publiés dans le cadre de cette thèse</i>	162
C.1 : Applied Physics Letter, 2012	163
C.2 : Journal of Applied Physics, 2013	167
Résumé / Abstract	173

Introduction générale :

De nos jours, la dissipation thermique des composants en micro- et nanoélectronique est un facteur limitatif important, tant du point de vue de la miniaturisation des processeurs que de l'amélioration de leurs performances ; en effet, s'il continue d'être indispensable d'évacuer la chaleur produite par les composants, cette dissipation doit se faire par des surfaces de contact de plus en plus réduites, d'où la nécessité d'optimiser la dissipation thermique des composants.

De nombreuses expériences ont été développées afin de caractériser les propriétés thermiques des systèmes de taille nanométrique^[1], parmi lesquelles la méthode 3ω , la thermoreflectance de domaine temporel ou la microscopie thermique à balayage. Elles ont alors montré que les échelles de taille qui entrent en jeu (rapprochement des interfaces, faible volume...) sont si petites qu'elles modifient le comportement du transport thermique, sortant du cadre des lois de transport de chaleur macroscopique.

Les théories analytiques expliquant l'origine de ces phénomènes – qui apparaissent pour des longueurs caractéristiques comparables au libre parcours moyen des phonons – ne sont pas encore clairement établies, mais l'utilisation d'expériences numériques comme la dynamique moléculaire (MD) pourrait aider à l'élaboration et la vérification de ces théories sur le transport des phonons à petites échelles. Plusieurs lois de comportement ont d'ores et déjà été proposées pour modéliser l'écart à la loi de Fourier, avec notamment l'équation du télégraphe (Cattaneo^[2]), le modèle du transfert radiatif appliqué aux phonons (Joshi et Majumdar^[3]), les travaux de Chen^[4] à partir de l'équation de Boltzmann, ou la thermodynamique irréversible étendue^[5,6].

Le silicium, qui a joué un rôle majeur dans le développement de l'électronique, est encore à ce jour l'un des semi-conducteurs les plus largement utilisés dans ce domaine. On le retrouve ainsi dans la constitution des circuits intégrés notamment, en raison du faible coût relatif avec lequel il est possible de produire un matériau d'une pureté remarquable ; il présente par ailleurs un intérêt tout aussi capital en nanoélectronique où, intégré dans des transistors sous différentes formes (par exemple, des nanofils^[7]), il continue d'être source de nombreuses promesses pour l'électronique du futur. De plus, en contrôlant sa structure à l'échelle nanométrique de manière à avoir un facteur de

mérite ZT important, il peut être envisagé comme matériau thermoélectrique, élargissant encore son champ d'utilisation^[8,9].

Au contact de l'air, le silicium s'oxyde généralement en silice – isolant thermique et électrique –, ce qui laisse présager de l'importance de cette interface stable pour les micro- et nanotechnologies à base de silicium avec l'utilisation, notamment, du SiO_2 comme oxyde de grille dans les transistors à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET, en anglais). De plus, cette technologie atteignant des limites de taille^[10], il devient nécessaire de se tourner vers des solutions alternatives ; on peut ainsi citer par exemple les silicium-sur-isolant (SOI en anglais, dont la structure est montrée dans la figure 1), voire les UltraThin-Body and Box (UTB²) SOI, formés d'une couche de silicium (body) et d'oxyde enterré (BOX pour Burried OXide) d'une petite dizaine de nanomètres. L'emploi d'une couche d'oxyde enterré permet notamment de résoudre le problème de l'isolation électrique entre transistors sur une même plaque de silicium et de s'affranchir de défauts d'implantation de fin de parcours, mais constitue une résistance thermique importante sur le chemin de la dissipation de la chaleur vers la face inférieure (figure 1). De plus on peut se demander si la résistance thermique de l'interface Si/SiO_2 ne vient pas s'ajouter à la résistance thermique de l'oxyde et augmenter la barrière à la dissipation thermique pour les petites épaisseurs d'oxyde. La présence de silice amorphe, isolant thermique, rend difficile la mesure expérimentale de cette résistance d'interface, c'est pourquoi nous nous proposons d'essayer d'extraire sa valeur à l'aide de simulations.

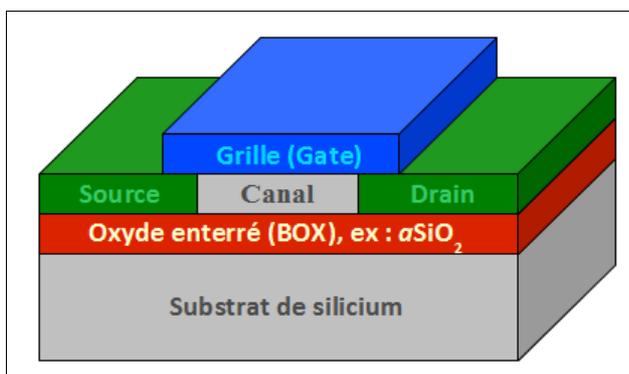


Figure 1 : Schéma d'un transistor sur SOI : le transport des électrons de la source vers le drain à travers le canal (channel) de SOI est contrôlé à l'aide d'une tension appliquée sur la grille. La présence de l'oxyde diminue les fuites de courant vers le substrat et permet d'isoler les transistors les uns des autres.

Le silicium cristallin ($c\text{Si}$) est moins bon conducteur qu'un métal et l'essentiel du transport thermique y est assuré par les phonons, ce qui nous permet de négliger la contribution des électrons ; le même raisonnement est applicable à la silice amorphe ($a\text{SiO}_2$), dont la conductivité est 100 fois inférieure à celle du $c\text{Si}$. Nous avons ainsi cherché à effectuer, à l'aide de la MD classique, le calcul de la résistance thermique d'une interface $c\text{Si}(100)\text{-}a\text{SiO}_2$. Ce travail a été réalisé dans le

cadre de l'ANR QUASANOVA.

Pour cela, ce mémoire sera divisé en quatre chapitres. Nous commencerons ainsi par présenter la méthode numérique que nous avons utilisée – la dynamique moléculaire classique – puis, dans un deuxième chapitre, nous exposerons certains résultats que nous avons obtenus afin d'améliorer l'efficacité de cette méthode, en proposant de nouveaux algorithmes de recherche des voisins. Dans le troisième chapitre, nous traiterons de la fabrication de nos systèmes silice-silicium, pour terminer – dans le chapitre 4 – sur le calcul de la résistance thermique d'interface dans ces systèmes.

Nous avons en outre placé dans l'annexe A le détail de la résolution de l'équation de la chaleur dans le cas d'une propagation unidirectionnelle au sein d'un système homogène, exploitée dans notre chapitre 4. Nous avons également détaillé dans l'annexe B le calcul des dérivées première et seconde du potentiel de Tersoff, ainsi que l'implémentation que nous avons faite pour calculer la température configurationnelle du système (voir partie 4.V.3). L'annexe C, enfin, présente les deux articles qui ont été publiés dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 1 : Généralités sur la dynamique moléculaire classique

I) Introduction :

Jusqu'à la première moitié du XX^{ème} siècle, les sciences physiques pouvaient être scindées en deux parties distinctes et complémentaires : nous avons d'un côté l'expérience, qui a pour but de mettre en exergue des comportements physiques dont on veut comprendre le sens, et d'un autre la théorie, visant à expliquer l'origine des phénomènes observés dans la nature ou en laboratoire. Même si l'expérience apparaissait souvent avant la théorie qui l'expliquait – une observation qui s'estompa avec les développements de la physique quantique –, il n'y avait pas de règle générale d'antériorité entre ces deux entités, la seule corrélation pouvant être établie résidant dans le fait qu'une théorie ne pouvait être validée que si elle était en accord avec l'expérience.

La Seconde Guerre mondiale a marqué un profond tournant dans les sciences modernes, avec notamment l'essor des premiers ordinateurs électroniques, chargés d'effectuer les calculs lourds nécessaires au développement des armes nucléaires (projet Manhattan) ou au décryptage des codes secrets. Au début des années 50, la guerre terminée, cette technologie a pu être utilisée pour des applications non militaires, donnant naissance à une nouvelle discipline : la simulation numérique.

Les ordinateurs de l'époque – qui occupaient généralement des pièces entières – avaient la puissance de calcul des calculatrices actuelles. L'une des premières simulations numériques « civiles » réalisées sur ces machines fut celle de Metropolis *et al.*^[11], exécutée sur l'ordinateur MANIAC au Los Alamos Scientific Laboratory en 1953 ; l'article qui suivit posa les bases d'une nouvelle méthode pour le calcul numérique, nommée Monte-Carlo^[12] en référence au caractère aléatoire de certaines de ses variables. Le but était de simuler par ordinateur le comportement d'un liquide, dont la modélisation par un système purement mécanique formé de balles et de tiges avait jusque-là toujours montré des limites lors de l'analyse des structures obtenues.

La même année, Fermi *et al.*^[13] menaient leur fameuse étude numérique – souvent désignée

comme la *première* simulation numérique – sur la dynamique d'un cristal unidimensionnel perturbé par une faible anharmonicité. La première simulation de dynamique moléculaire, quant à elle, remonte à 1956 avec l'étude de la dynamique d'un ensemble de sphères dures par Alder et Wainwright^[14,15]. Dans la décennie qui suivit, les chercheurs étendirent l'utilisation de la dynamique moléculaire aux cas de matériaux « réels », tant pour les solides – avec le travail de l'équipe de Vineyard qui s'intéressa en 1959 aux dégâts causés par les rayonnements sur le cuivre cristallin^[16] – que pour les liquides – avec l'étude de Rahman sur l'argon^[17] en 1964.

Par la suite, l'accès aux ordinateurs de calcul cessa de se limiter aux laboratoires du gouvernement américain pour se répandre dans le monde entier, élargissant par là même l'utilisation de la dynamique moléculaire à l'international ; il convient par exemple de citer les travaux du français Loup Verlet publiés en 1967^[18], dont nous reparlerons dans la partie 2.1.1. La puissance de calcul des ordinateurs a également progressé de manière exponentielle au fil des décennies, suivant la fameuse loi empirique de Gordon Moore^[19] (cofondateur d'Intel), comme le montre la figure 1.

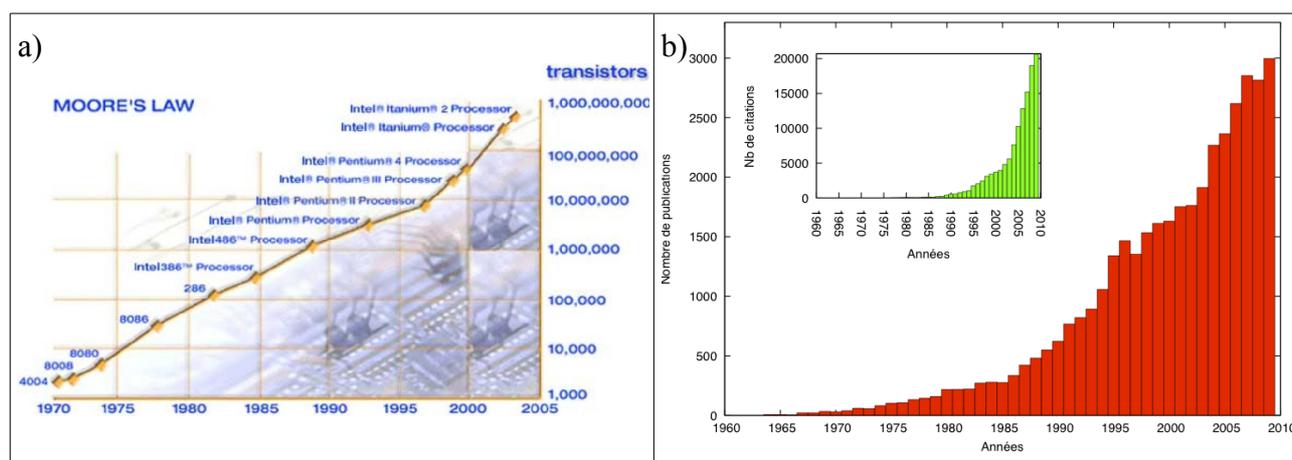


Figure 1 : a) Illustration de la loi de Moore (source : Intel^[20]), postulant que le nombre de transistors sur un microprocesseur d'une gamme de prix donnée doublerait tous les 18 mois ; b) Évolution du nombre de publications (en rouge) et du nombre de citations (en vert) d'articles de dynamique moléculaire, de 1960 à 2009, d'après les chiffres de la Microsoft Academic Search.

La simulation numérique n'entre plus dans le schéma classique théorie/expérience exposé au début de cette introduction ; elle constitue en effet une troisième entité, hybride des deux premières. Il est à noter que, contrairement à la théorie ou à l'expérience, la simulation numérique ne peut intervenir à l'extrême amont d'une voie de recherche : elle aura nécessairement besoin de se baser sur un modèle (issu, donc, de la théorie) et/ou d'utiliser des paramètres qui permettront de s'assurer

d'un accord avec l'expérience.

Cette ambivalence se fait également ressentir dans ses différentes applications possibles : la simulation numérique pourra ainsi participer à la construction d'une théorie – grâce notamment à l'étude de systèmes *parfaits* pour des propriétés données –, servir de première étape de validation si l'on observe un accord avec une théorie déjà existante (la seconde étape étant la réalisation de l'expérience), ou permettre l'optimisation de systèmes qui seront ensuite produits par l'expérience.

Ce dernier point représente un intérêt majeur dans de nombreux domaines où la simulation numérique est utilisée, de l'aéronautique à la mécanique automobile en passant par les nanosciences. En effet, les expériences – nécessaires – dans la recherche de pointe coûtent cher ; en simulant le comportement de systèmes dont on fait varier une quantité limitée de paramètres, il devint possible de diminuer les coûts en ne réalisant que les systèmes présentant les propriétés ciblées.

La simulation numérique appliquée aux sciences physiques regroupe plusieurs méthodes dont la pertinence dépend du système à étudier. Il convient ainsi de s'interroger sur la taille du système, ou sur les approximations que l'on peut faire – c'est-à-dire savoir si le modèle mathématique utilisé est adapté aux propriétés physiques que l'on veut étudier et au degré de précision visé (voir figure 2).

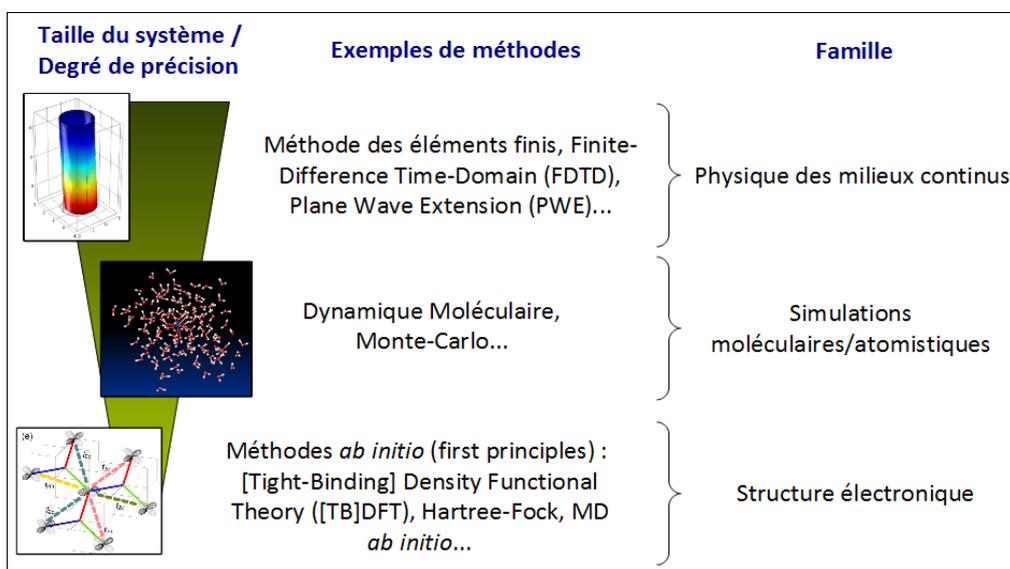


Figure 2 : Exemples de méthodes de simulation numérique utilisées dans le domaine des sciences physiques, par ordre croissant de coût en temps de calcul pour une taille donnée de système.

La convergence vers une loi de Moore au fil des décennies a été rendue possible par la miniaturisation des composants électroniques, tirant parti de l'essor de la micro- puis de la nano-électronique ; la société Intel, par exemple, exploite à l'heure actuelle des transistors allant jusqu'à

une taille de 22 nm, et prévoit pour 2014 la production en masse de transistors Tri-Gate de 14 nm^[21]. L'intérêt pour les simulations atomistiques comme la dynamique moléculaire s'est ainsi accru avec la réalisation de composants toujours plus petits, jusqu'à la période charnière que nous vivons actuellement, où la puissance de calcul des ordinateurs modernes – capables de simuler le comportement de plusieurs dizaines de millions d'atomes pendant quelques nanosecondes – permet d'envisager l'étude atomistique de transistors de tailles comparables à ceux réalisés en laboratoire. Il est intéressant de remarquer que la simulation numérique – et, plus particulièrement à l'heure actuelle, la simulation atomistique – se nourrit de ses propres progrès pour développer son support (l'ordinateur) et, ainsi, gagner en précision et en efficacité.

II) Le solide microscopique :

Le solide macroscopique est un état dans lequel la matière conserve sa forme au cours du temps, malgré la présence de contraintes dont l'intensité ne dépasse pas une valeur-seuil caractéristique du solide. La matière est alors perçue comme une entité occupant un volume continu de l'espace.

D'un point de vue microscopique, un solide peut être vu comme un assemblage d'atomes suffisamment proches les uns des autres pour que le fait de déplacer n'importe lequel de ces atomes affecte de manière significative le comportement des autres atomes du système ; les atomes du solide – contrairement à ceux du fluide – ne sont donc pas libres de leurs mouvements, même s'ils peuvent vibrer ou se diffuser. On distingue généralement les solides en fonction du degré d'ordre de l'agencement de leurs atomes, allant des solides cristallins – qui présentent un spectre de diffraction discret et englobent, donc, jusqu'aux quasi-cristaux aperiodiques – aux amorphes parfaitement désordonnés.

La modélisation d'un solide va donc dépendre du modèle choisi pour décrire le comportement de ses atomes. Les travaux de Rutherford^[22] introduisirent en 1911 le modèle planétaire de l'atome, représenté comme un ensemble d'électrons (chargés négativement et de masse négligeable) tournant autour d'un noyau de charge totale opposée à celle des électrons et concentrant l'essentiel de la masse de l'atome empli de vide. Une vision simple consiste ainsi à réduire la position et la masse d'un atome à celles de son noyau – dont le rayon est près de 100 000 fois plus petit que celui de

l'atome, pour une masse représentant plus de 99,9% de celle de l'atome.

III) Le potentiel interatomique :

Deux ans après Rutherford, Bohr^[23] montra que les électrons du modèle planétaire étaient nécessairement répartis sur plusieurs couches (ou orbites) correspondant à des niveaux d'énergie quantifiés, ce qui permit de résoudre certains problèmes de stabilité engendrés par le modèle de Rutherford. En 1916, Lewis^[24] mit en évidence le rôle des électrons de valence dans les liaisons covalentes, puis Heitler et London^[25] apportèrent en 1927 une explication quantique à la notion de liaison, qu'ils rattachèrent à un recouvrement d'orbitales atomiques en suivant le modèle de l'atome développé un an plus tôt par Schrödinger^[26].

Si l'on choisit de se placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (théorème adiabatique), qui permet de réduire le mouvement d'un atome à celui de son noyau et de découpler en temps les déplacements des noyaux et ceux plus rapides des électrons, on peut alors limiter notre étude au comportement des noyaux atomiques ; les effets des électrons sur les déplacements des noyaux seront alors directement intégrés à une fonction dépendant des paramètres relatifs (positions, masses...) des noyaux devenus atomes : le **potentiel interatomique**.

Cette approximation, qui suppose que les électrons atteignent instantanément leur état de repos, n'est plus valable dans le cas d'un couplage fort entre les fonctions d'onde électronique et vibrationnelle, lorsque l'écart entre les niveaux d'énergie électronique au repos et excités est faible comparé aux énergies entrant en jeu pour le mouvement des noyaux. Ainsi, pour les bons conducteurs comme les métaux ou le graphène, qui présentent un gap électronique nul, l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus justifiée, même si certaines simulations de MD réalisées avec des métaux ont réussi à reproduire des résultats expérimentaux^[27].

Le choix d'un potentiel interatomique va constituer le cœur d'une simulation de dynamique moléculaire (MD), puisque c'est de cette fonction que vont dériver les forces subies par les « atomes » de notre système à un instant t donné. C'est également le potentiel qui va définir le type (empirique, *ab initio*...) ainsi que le niveau d'approximation d'une simulation de MD.

Les paramètres d'un potentiel – qui diffèrent selon la nature des atomes interagissant – possèdent généralement une unité, qui peut être « réelle » ou réduite, fixant par la même occasion les unités (de temps, longueur, énergie...) de la simulation. Il est donné sous la forme d'une fonction des positions relatives des atomes du système, qui permet de déduire l'énergie potentielle d'un atome à partir de son environnement.

Pour choisir un potentiel, il convient de prendre en compte son degré de **précision** – c'est-à-dire sa capacité à reproduire les propriétés à l'origine du comportement que l'on veut étudier, pour les échelles d'énergie que l'on fait entrer en jeu dans notre simulation par exemple –, son **coût** en temps de calcul, ainsi que sa **transférabilité** – permettant l'étude de nombreux cas à partir du même potentiel, chaque potentiel étant adapté à certains types de problèmes.

Il existe plusieurs sortes de potentiels, classés selon la manière dont ils sont construits (i.e., leurs approximations) :

- les potentiels empiriques (Lennard-Jones^[28], Stillinger-Weber^[29], Embedded-Atom Method^[30], Glue Model^[31], Bond-Order Potential^[32-35]...), employés dès les débuts de la MD ; il s'agit de fonctions dont les paramètres sont réglés pour reproduire des résultats expérimentaux (température de fusion, structure d'équilibre, constantes élastiques, etc.)
- les potentiels semi-empiriques, issus par exemple du modèle des liaisons fortes (*tight-binding*)^[36], plus réalistes physiquement mais limités à des systèmes plus petits ; ils s'appuient sur des développements de mécanique quantique afin de calculer la fonction d'onde électronique pour des positions atomiques fixées
- les potentiels de MD ab initio, effectuant directement des calculs de structure électronique exploitant la mécanique quantique (par exemple, la MD Car-Parrinello (CPMD)^[37], qui combine MD et théorie de la fonctionnelle de la densité), plus précis mais aussi plus lourds.

Afin d'être plus complets, mentionnons qu'il existe d'autres potentiels permettant d'étendre ces méthodes de MD à des systèmes plus larges pour des applications en chimie ou en biologie, comme les potentiels en champ de force (ex : CHARMM^[38]) – regroupant plusieurs formes de potentiels à la fois et pouvant prendre en compte la polarisation des liaisons^[39] –, ceux des simulations hybrides mécanique quantique / moléculaire (QM/MM)^[40] – découpant le système en régions quantiques et en régions classiques afin d'obtenir un résultat précis sans avoir une vitesse de calcul trop faible –, ou les potentiels de MD à gros grains (*coarse-grained*) ou à représentation réduite qui ramènent certains groupes d'atomes (molécules, protéines...) à un seul pseudo-atome global^[41], ces potentiels

pouvant être « discrétisés »^[42] ou « accélérés »^[43].

Nous nous limiterons dans cette thèse aux potentiels empiriques, restant ainsi dans le cadre de la MD *classique*. Ce choix cesse d'être approprié pour des systèmes dans lesquels les effets quantiques sont importants, par exemple dans le cas de l'étude du mouvement de translation ou rotation d'atomes/molécules légers (hélium, dihydrogène, dideutérium) ou dans le cas de simulations à faible température (lorsque $h\nu > k_B \cdot T$, c'est-à-dire à $T < T_{Debye}^\circ$).

Les potentiels empiriques ne seront capables de simuler de manière réaliste que les comportements physiques des matériaux sur lesquels ils auront été construits et paramétrés ; on peut ainsi distinguer les potentiels à 2 corps de ceux à plusieurs (= au moins 3) corps. Les premiers, souvent moins coûteux en temps de calcul, ne s'intéressent qu'aux énergies de liaison des paires d'atomes ; les seconds apportent une précision supplémentaire en incluant d'autres termes (termes angulaires à 3 corps, termes diédraux à 4 corps...). L'exemple du sens physique lié à la forme du potentiel de Lennard-Jones^[28] (2 corps) est donné dans la figure 3.

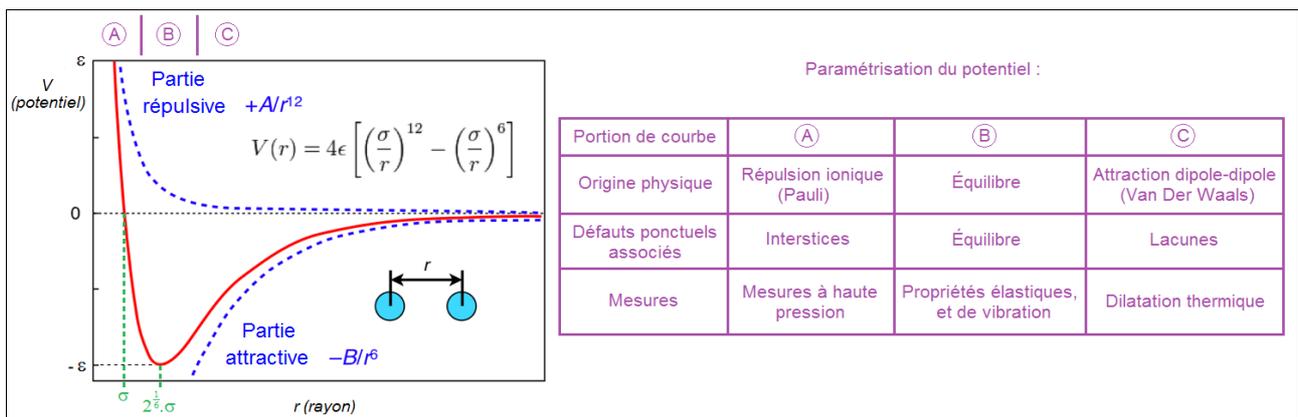


Figure 3 : Caractéristiques, et paramètres physiques du potentiel de Lennard-Jones.

Mentionnons pour finir que, bien que dans la nature on observe des interactions coulombiennes à longue portée entre les atomes, en MD il est fréquent de les négliger en prenant en considération l'écrantage électrostatique des atomes au sein du solide ; il devient alors possible de faire intervenir un *rayon de coupure* r_c pour le potentiel interatomique, et de poser $V(r) = 0$ si $r > r_c$. Cette façon de procéder présente l'avantage de diminuer de manière appréciable le temps de calcul d'une simulation, puisque les forces ne seront calculées que pour des distances interatomiques inférieures à r_c , le gain en temps étant d'autant plus grand que r_c est petit. Néanmoins, les effets de cette troncature du potentiel peuvent cesser d'être négligeables si r_c est trop faible (l'exemple simple du

potentiel LJ est donné en [44]), c'est pourquoi il convient parfois de vérifier la convergence des simulations en fonction de r_c . Un décalage du potentiel peut également s'avérer nécessaire afin qu'il prenne une valeur nulle pour $r=r_c$, ce qui permettra d'éviter un saut du potentiel autour de r_c et, par conséquent, une divergence des forces calculées dans cette région.

IV) Mesures et équilibration :

À présent que nous avons défini la manière dont les « atomes » de notre système peuvent interagir entre eux, il peut être utile de savoir comment, à partir des différentes informations qui nous sont accessibles (nature des atomes, positions à un instant donné...), il est possible de dégager des grandeurs physiques observables à l'échelle macroscopique.

IV-1) Généralités sur les mesures :

⇒ Soit A une grandeur caractéristique (observable) du système, pouvant prendre l'une des n valeurs discrètes (A_1, \dots, A_n) avec les probabilités associées (P_1, \dots, P_n). Si on considère un grand nombre B de systèmes à paramètres identiques ($B \rightarrow \infty$), A prendra la valeur A_i dans B_i systèmes, avec $B_i = P_i \cdot B$. La valeur moyenne de A prise sur l'ensemble statistique lié aux paramètres de B

sera donc :

$$\langle A \rangle_B = \frac{B_1 \cdot A_1 + B_2 \cdot A_2 + \dots + B_n \cdot A_n}{B} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i \cdot A_i}{B} = \sum_{i=1}^n P_i \cdot A_i \quad [1-1]$$

L'état d'un système physique à nombre de particules N fixé, à un instant t , est parfaitement défini par les coordonnées canoniques (p_i, q_i) de l'ensemble de ses particules i , faisant de l'espace des phases (p^N, q^N) un espace naturel d'évolution du système. Nous choisirons pour la suite le cas simple et répandu où les coordonnées généralisées q_i et les moments conjugués p_i représentent les coordonnées cartésiennes et les composantes cartésiennes de l'impulsion de la particule i , respectivement.

Ainsi, en réalisant un passage du discret au continu dans l'équation [1-1] appliquée à un système à N particules, on obtient la moyenne d'ensemble dans l'espace des phases :

$$\langle A \rangle_N = \int_{\text{esp. phases}} \frac{F_B(p^N, q^N)}{Z} \cdot A(p^N, q^N) \mathrm{d}p^N \mathrm{d}q^N \quad [1-2a]$$

$$= \frac{\int_{\text{esp. phases}} F_B(p^N, q^N) \cdot A(p^N, q^N) \mathrm{d}p^N \mathrm{d}q^N}{Z} \quad [1-2b]$$

où $F_B(p^N, q^N) = \exp\left(-\frac{E(p^N, q^N)}{k_B \cdot T}\right)$ est le facteur de Boltzmann

et $Z = \int_{\text{esp. phases}} F_B(p^N, q^N) \mathrm{d}p^N \mathrm{d}q^N$ la fonction de partition.

⇒ D'autre part, on peut également définir la moyenne temporelle de A :

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) \cdot \mathrm{d}t \quad [1-3]$$

Le lien fondamental entre la moyenne accessible par la physique statistique ($\langle A \rangle_N$) et la mesure expérimentale (\bar{A}) est contenu dans l'hypothèse d'ergodicité, qui suppose que $\langle A \rangle_N = \bar{A}$ dans la limite thermodynamique.

En MD, la connaissance des impulsions et positions de chaque particule au cours du temps permet ainsi de remonter aux grandeurs et fonctions (corrélation, distribution, fluctuations...) caractéristiques du système comme l'écart quadratique moyen, le coefficient de diffusion, la fonction de distribution radiale ou angulaire, le facteur de structure, etc. Nous allons à présent nous intéresser à deux grandeurs importantes pour les systèmes simulés : la température et la pression.

IV-2) Température et pression :

De manière générale, la température calculée au cours d'une simulation de MD se base sur la définition de la température cinétique. D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, on a en effet la moyenne de l'hamiltonien du système à l'équilibre : $\langle \mathcal{H} \rangle = \langle E_{cin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle = q \cdot k_B \cdot T$ où q est le nombre de termes (pseudo-)quadratiques indépendants de l'hamiltonien ; q vaut ainsi $3N$ pour un solide tridimensionnel de N particules, et $3N/2$ pour un gaz tridimensionnel dont on néglige les

interactions entre particules ($\langle E_{pot} \rangle = 0$).

En considérant que dans un solide isolé à l'équilibre l'énergie est, en moyenne, répartie de manière équivalente entre ses composantes cinétique et potentielle, on obtient une relation pour la

température qui ne dépend plus que de l'énergie cinétique du système : $T_{cin} = \frac{2 \cdot \langle E_{cin} \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B}$ (relation identique pour les solides et les gaz).

Plusieurs thermostats ont été développés afin d'équilibrer un système à une température donnée : Nosé-Hoover^[45,46], Langevin^[47], Andersen^[48], Gaussien^[49], Berendsen^[50] ou *velocity scaling*... La plupart des thermostats de MD agissent sur la distribution des vitesses des particules afin de se rapprocher progressivement de la température (cinétique) ciblée, jusqu'à ce que la différence entre la température mesurée dans le système et la température cible soit inférieure à l'écart recherché (équilibre).

Pour des systèmes suffisamment grands^[51], la distribution des vitesses à l'équilibre thermodynamique suit une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$P_{MB}(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad [1-4]$$

Il est ainsi possible de définir les vitesses des particules afin de fixer la température initiale d'un système, par exemple. Cette distribution, cependant, n'est valable que dans la limite classique, c'est-à-dire à $T > T_{Debye}^{\circ}$; lorsque les effets quantiques sont importants, les atomes se comportent en suivant une loi de distribution de Bose-Einstein. Dans les simulations de MD classique, tous les degrés de liberté vibrationnels sont excités, et ce quelle que soit la température fixée pour le système; les vitesses se retrouvent ainsi réparties selon une distribution de Maxwell-Boltzmann, restreignant l'utilisation de ces simulations aux températures supérieures à (ou de l'ordre de) T_{Debye}° .

Par essence, une simulation de MD classique en NVE (voir 1.V.1) est déterministe – donc parfaitement reproductible –, dans la mesure où elle ne fait pas intervenir la notion de hasard, contrairement à la méthode de Monte-Carlo. Néanmoins, il est fréquent d'utiliser des nombres aléatoires en MD afin de rendre mieux compte de la statistique d'un système en explorant plusieurs trajectoires de l'espace des phases (ergodicité), en jouant par exemple sur la distribution de ses vitesses initiales pour une température donnée.

La pression, quant à elle, peut être calculée à l'aide de l'équation du viriel, qui dérive de la relation

du viriel de Clausius :

$$P = \langle \mathcal{P} \rangle = \left\langle \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} + \frac{1}{d \cdot V} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle, \text{ } d \text{ étant la dimensionnalité du système.}$$

De manière similaire à la température, l'équilibre peut être atteint pour des systèmes à pression constante en recourant à l'utilisation de barostats, comme celui de Berendsen^[50] (NPT) ou de Parrinello-Rahman^[52] (NσT).

Mentionnons toutefois que la pression ainsi définie se révèle inadaptée pour le cas des potentiels à N corps en présence de CPL (voir 1.V.2) et doit être modifiée^[53,54], de même que dans le cas d'un calcul localisé de la pression^[55].

V) Quelques ensembles statistiques :

À la différence des méthodes de simulation utilisées en structure électronique – où les notions de température ou pression, mal définies, ne sont généralement pas utilisées –, il est nécessaire en MD d'établir certaines contraintes, certaines règles qui guideront l'évolution du système dont nous savons à présent extraire les observables ; ces règles sont contenues dans l'ensemble statistique auquel on choisit de lier notre système.

V-1) La notion d'ensemble statistique :

En physique, l'énergie totale d'un système peut être décomposée en une somme des énergies qui le composent, se présentant sous différentes formes :

$$E_{totale} = E_0 + E_{thermique} + E_{pot.élastique} + E_{pot.chimique} + E_{cin.translation} + E_{cin.rotation} + E_{électrique} + E_{magnétique} + \dots$$

Chaque forme d'énergie est le produit de deux variables conjuguées, l'une intensive et l'autre extensive : $E_{thermique} = T.S$; $E_{pot.élastique} = - P.V$ (fluide) ; $E_{pot.chimique} = \mu.N$ (\approx enthalpie libre), etc. (où T est la température du système, S l'entropie, P la pression, V le volume, μ le potentiel chimique et N le nombre d'atomes), E_0 représentant l'énergie résiduelle du système lorsqu'il ne contient aucune autre forme d'énergie que celle de ses liaisons atomiques – c'est-à-dire lorsque les variables intensives (T, P, μ, \dots) sont nulles (en effet, l'annulation des variables extensives impliquerait le cas

trivial d'un système vide). La valeur de E_0 n'est donc accessible que pour un ensemble NPT (voir ci-après) avec $P=T=0$, N étant le paramètre extensif fixé qui permet de définir la taille du système.

On a ainsi, pour un système échangeant de l'énergie avec un milieu extérieur :

$$\begin{aligned} dE_{totale} &= d(E_{thermique}) + d(E_{pot.élastique} + E_{pot.chimique} + \dots) \\ &= dQ + dW \\ &= (T \cdot dS + S \cdot dT) + (-P \cdot dV - V \cdot dP + \mu \cdot dN + N \cdot d\mu + \dots) \end{aligned} \quad [1-5]$$

avec dQ la chaleur et dW le travail échangés avec le milieu extérieur.

En fixant certaines grandeurs du système (= ensemble statistique), il devient alors possible d'explicitier les autres variables caractéristiques du système ; on a, par exemple, en NVT (ensemble

canonique) : $dE_{totale} = TdS - VdP + Nd\mu$, d'où $T = \left(\frac{\partial E_{totale}}{\partial S} \right)_{V,N}$, etc.

De manière générale, la dynamique du système est donnée par les équations du mouvement d'Euler-Lagrange en mécanique classique (où $L(u, \dot{u}) = E_c(\dot{u}) - E_p(u)$ est le lagrangien du système, avec $u = \{q, \dots\}$ les variables issues des coordonnées généralisées et $\dot{u} = \{p, \dots\}$ celles des moments conjugués) :

$$\frac{\partial L(u, \dot{u})}{\partial u} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L(u, \dot{u})}{\partial \dot{u}} \right) = 0 \quad [1-6]$$

Les contraintes sont alors fixées en ajoutant des conditions (équations couplées) sur de nouvelles variables dans le lagrangien.

Une contrainte d'évolution simple à implémenter consiste à travailler avec des forces dérivant *uniquement* du potentiel interatomique ; on se place alors dans un système dont l'énergie totale est conservée – c'est-à-dire un système hamiltonien, par exemple l'ensemble microcanonique (NVE). D'autres ensembles sont néanmoins souvent étudiés, comme les μ VT (grand canonique), NPT (isobare-isotherme), $N\sigma$ T (isocontraint-isotherme), NPH (isobare-isenthalpique)...

V-2) CPL et ensembles en dynamique moléculaire :

Afin de simuler le comportement de matériaux massifs sans avoir à traiter un trop grand nombre de données (atomes) en MD, il est fréquent de recourir aux conditions périodiques aux limites (CPL) : si l'on prend le cas simple et répandu d'un pavage parallélépipédique, le système de départ

est ainsi répliqué 26 fois, chaque boîte ayant en commun avec la boîte d'origine l'une de ses faces, l'une de ses arêtes ou l'un de ses sommets (voir figure 4 pour le cas à deux dimensions). Les particules qui se trouvent sur un bord de la boîte centrale interagissent alors avec les images des particules se trouvant à proximité du bord opposé, donnant l'illusion d'un milieu continu en évitant les effets de surface.

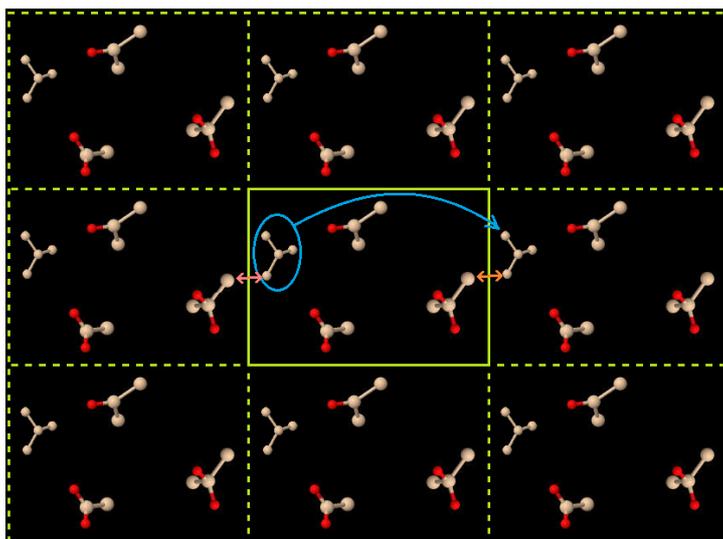


Figure 4 : Conditions aux limites périodiques appliquées sur la boîte centrale, rectangulaire (traits pleins) ; la flèche incurvée montre l'image d'une molécule de la boîte, les doubles flèches représentant les interactions entre un atome de la boîte et l'image d'un atome (absentes hors CPL).

La périodicité du système peut néanmoins être perçue – et, donc, différer d'un comportement massif – pour des longueurs d'onde supérieures à L_α (longueur de la boîte dans la direction α), affectant par exemple le spectre de phonons pour des nombres d'onde $k_\alpha < \frac{2\pi}{L_\alpha}$. De plus, la longueur d'un côté de boîte ne doit pas être inférieure à $2.r_C$, pour éviter qu'une particule ne puisse interagir avec sa propre image ou avec plusieurs images d'une autre particule (*convention d'image minimale*).

Dès les débuts de la MD, Lebowitz *et al.*^[56] ainsi que Hoover et Alder^[57] ont remarqué que l'ensemble microcanonique généré par les simulations de MD avec CPL – et, de manière plus générale, les simulations dans lesquelles la dérive du système est bloquée – ne correspondait pas à du NVE, mais à du NVEM où \mathbf{M} représente l'impulsion totale du système ; Ray et Zhang^[58]

complèterent cette observation en précisant que le fait d'avoir un système à impulsion totale constante au cours du temps induit en réalité un ensemble microcanonique **NVEMG**, où la

constante du mouvement $\vec{G} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot t - \sum_{i=1}^N m_i \cdot \vec{r}_i$ est liée à la position initiale du centre de masse du système.

D'autre part, Parrinello et Rahman^[59] ont relevé que lorsque des CPL étaient appliquées à un système, la boîte centrale ne gardait pas seulement son volume, mais aussi sa forme (donnée par les trois vecteurs d'un tenseur h , en 3D) ; l'ensemble microcanonique en MD avec CPL est donc un ensemble **NhEMG**.

Les contraintes imposées par les CPL peuvent aboutir à des divergences sur les formules pour de petits systèmes en MD, qu'il s'agisse d'utiliser le théorème d'équivalence de Tolman plutôt que le théorème d'équipartition^[60] (erreur en $(M_{total} - m_i)/M_{total}$, avec M_{total} la masse du système et m_i la masse de la particule i) ou de l'obtention de la température cinétique en **NhEMG** (erreur en $N/(N-1)$)^[51], dont nous nous affranchirons en étudiant des systèmes suffisamment larges pour que l'erreur soit négligeable ($N > 1000$) et, surtout, en annulant la dérive des blocs. Par abus de langage, nous continuerons donc de nommer NVE cet ensemble **NhEMG** avec **M=0**.

À présent que nous avons mis en évidence l'intérêt de considérer l'espace des phases pour effectuer la mesure des observables (1.IV.1) et de fixer les contraintes d'évolution du système – réduisant ainsi l'espace des phases à un volume donné – (1.V), il est légitime de se demander comment on peut obtenir la trajectoire du système dans l'espace des phases pour un ensemble statistique et des conditions initiales donnés. La réponse apportée par la MD classique pour simuler l'évolution temporelle d'un système à N corps consiste à utiliser un algorithme d'intégration discrétisée, comme nous allons le voir maintenant.

VI) Intégration :

Une fois que les forces – et, donc, les accélérations – de chaque atome sont calculées à un instant

t à l'aide du potentiel, il est nécessaire de les intégrer par rapport au temps afin d'obtenir les nouvelles vitesses et positions de chaque atome à $t + \Delta t$. Pour cela, plusieurs algorithmes d'intégration numérique ont été développés, comme l'intégration de Verlet^[18] (ou sa version améliorée, *velocity Verlet*, exploitant un calcul des vitesses aux temps demi-entiers^[61]), l'intégration en saut de grenouille (*Leap Frog*)^[62,63], la méthode de Runge-Kutta, l'algorithme de Beeman^[64] ou celui de Gear^[65] (*prédiction-correction*).

Nous allons décrire de manière succincte le principe de l'intégrateur de Verlet – développé dans le cadre de la MD –, qui présente une importante stabilité, est réversible en temps (comme le sont les équations du mouvement) et se révèle être un intégrateur symplectique, en plus d'être simple à implémenter et peu coûteux en calculs. Commençons avec le développement de Taylor des coordonnées d'un atome au temps t :

$$\begin{cases} r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \cdot \Delta t + \frac{a(t)}{2} \cdot (\Delta t)^2 + \frac{(\Delta t)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + O(\Delta t^4) & [1-7a] \\ r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \cdot \Delta t + \frac{a(t)}{2} \cdot (\Delta t)^2 - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 r(t)}{\partial t^3} + O(\Delta t^4) & [1-7b] \end{cases}$$

En sommant ces deux équations, on peut alors déduire $r(t + \Delta t)$ à partir de $r(t)$ et $r(t - \Delta t)$ (avec une erreur de l'ordre de $(\Delta t)^4$) :

$$r(t + \Delta t) \approx 2 \cdot r(t) - r(t - \Delta t) + a(t) \cdot (\Delta t)^2 \quad [1-8]$$

La vitesse à l'instant t peut alors être obtenue à partir de $r(t + \Delta t)$ et $r(t - \Delta t)$:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2 \cdot \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad [1-9]$$

On peut remarquer que la précision de l'intégration va directement dépendre de la valeur du pas temporel choisi ; cet incrément Δt – qui est un paramètre en MD – devra ainsi être plus petit que la période du mouvement de plus haute fréquence du système simulé (i.e. de l'ordre de la femtoseconde). Un test pour vérifier la convergence en Δt consiste à lancer une simulation en microcanonique, afin de s'assurer de la valeur constante de l'énergie totale du système au cours du temps.

Bien que les intégrateurs de base (Verlet^[18], Beeman^[64], Leap Frog^[62,63]) permettent d'obtenir des trajectoires similaires pour un système donné, ils diffèrent dans leur définition de la vitesse et, donc, dans leur définition de la température ; il a ainsi été montré^[66] que l'algorithme en saut de grenouille

était le plus précis du point de vue de la définition de l'énergie cinétique.

VII) Bilan : organigramme et champ d'application de la dynamique moléculaire :

Pour résumer, la MD est une méthode de simulation atomistique qui permet de simuler l'évolution d'un système à N corps – le plus souvent, des atomes –, qui interagissent entre eux par le biais d'un potentiel. Malgré l'apparente passivité qui transparait dans cette définition générale, des algorithmes ont été développés afin d'ajouter des règles d'évolution pour le système (ensembles statistiques, conditions périodiques aux limites...), élargissant le spectre d'utilisation de cette technique.

Comme pour la plupart des méthodes de simulation numérique, la MD présente une double discrétisation :

- une discrétisation *spatiale* – mineure –, dûe au fait que les données (positions atomiques, vitesses...) stockées sont soumises à un arrondi, en raison de la capacité mémoire limitée des ordinateurs ;
- une discrétisation *temporelle* des équations d'évolution du système (par exemple les équations de Newton en NVE), nécessaire en raison de la nature itérative en temps de la MD, permettant d'éviter un temps de calcul (autrement dit, un nombre d'opérations) infini.

De manière générale, lorsqu'un chercheur réalise une expérience, il doit d'abord sélectionner l'échantillon qu'il veut tester, avant de lui faire subir un protocole expérimental pour effectuer une mesure lorsque l'équilibre est atteint. Une simulation de MD reste ainsi très proche de l'expérience, puisqu'elle va se dérouler selon quatre axes principaux :

- *Initialisation* : on choisit la nature des constituants du système de départ (atomes, molécules, etc. ; par abus de langage, nous continuerons d'utiliser le terme d'*atomes* dans la suite de cette description), et on fixe les positions ainsi que les vitesses de chacun de ces constituants, afin d'avoir un état initial parfaitement défini dans l'espace des phases, qui représente l'espace naturel d'évolution des simulations de MD développées dans le cadre de la mécanique hamiltonienne (en MD non-hamiltonienne^[67] on travaille généralement dans un

espace des phases étendu^[48]).

➤ *Intégration* : l'ordinateur calcule les forces subies par chaque atome à un instant t , pour en déduire les nouvelles vitesses et positions à l'instant $t+dt$, dt représentant le pas d'intégration temporel de la simulation. L'organigramme de ce calcul itératif est présenté dans la figure 5, puis détaillé ci-après.

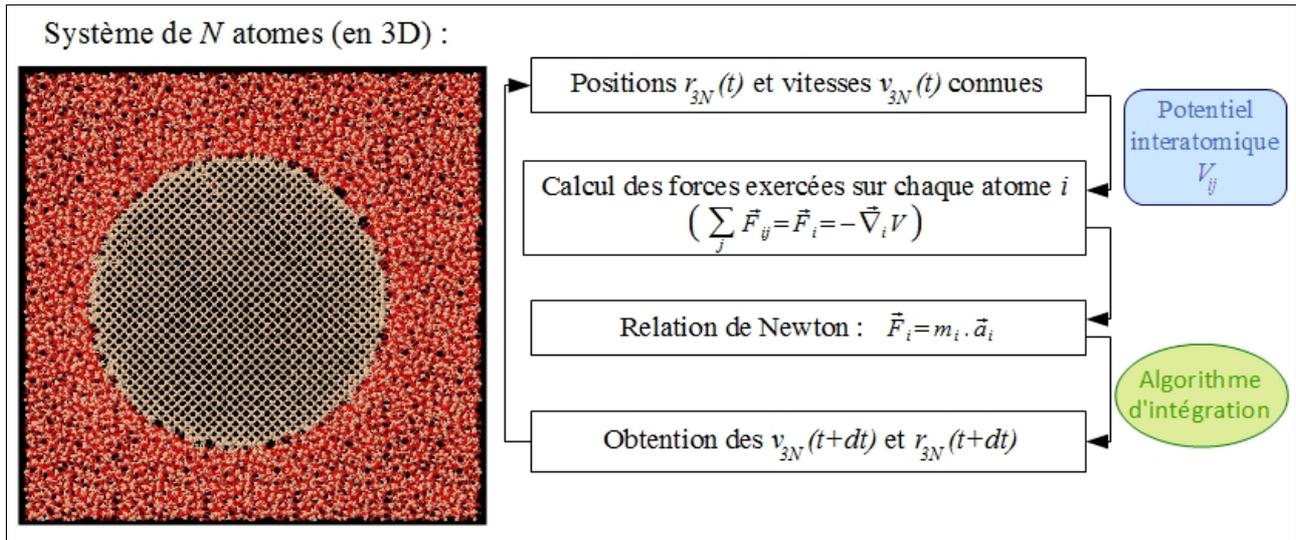


Figure 5 : Organigramme du calcul itératif de base (en NVE) dans une simulation de MD ; à gauche, un exemple de système à un instant t : nanofil de silicium enclavé dans un bloc de silice.

En effet, connaissant les positions $r_{3N}(t)$ de tous les atomes du système ainsi que le potentiel d'interaction V entre ces atomes, il est possible de calculer les forces \vec{F}_i exercées sur chaque atome i par son environnement (i.e. ses atomes voisins j), à l'aide de la relation des forces conservatives :

$$(\vec{F}_\alpha)_i = \sum_j (\vec{F}_\alpha)_{ij} = - \sum_j \frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_i} \quad \text{où } \alpha \text{ représente une projection selon l'axe } x, y \text{ ou } z, \text{ et } V_{ij} \text{ est le potentiel d'interaction entre les atomes } i \text{ et } j.$$

On peut alors en déduire les accélérations \vec{a}_i de chaque atome sous l'influence de ces forces, en utilisant la deuxième loi de Newton : $\vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i$, m_i désignant la masse de l'atome i (cette relation, cependant, n'est valable que dans le cas de systèmes microcanoniques). En utilisant un algorithme d'intégration, on peut finalement remonter aux vitesses et aux positions des atomes du système à l'instant $t+dt$. Les détails sur les potentiels

interatomiques et les algorithmes d'intégration figurent dans les parties 1.III et 1.VI, respectivement.

- *Équilibration* : on répète la boucle d'intégration jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ait perdu la mémoire de son état initial.
- *Mesure* : pour finir, on effectue la mesure de la grandeur qui nous intéresse (pression, température...), en calculant une moyenne sur les atomes du système considéré (des exemples sont donnés dans la partie 1.IV.2).

Cette manière de procéder fait de la MD une méthode adaptée à de nombreux types de problèmes : elle permet ainsi de réaliser des moyennes sur un ensemble (thermodynamique), d'observer en temps réel l'évolution d'un système (chimie), ou de minimiser l'énergie de systèmes complexes (optimisation).

Il est essentiel, cependant, de prendre en compte les limitations de cette méthode avant de l'appliquer à un problème. D'abord, le fait que l'on utilise un système à N corps de taille atomique ou moléculaire, où N_{max} est limité par la puissance de calcul des ordinateurs, suggère une limitation spatiale des systèmes – typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètre, même si le recours aux *conditions aux limites périodiques* (1.V.2) permet de simuler des matériaux étendus (*bulk*). Afin que l'intégration discrétisée soit assez fine (voir 1.VI), le pas temporel doit donc être de l'ordre de la femtoseconde, impliquant des durées d'expérience limitées à quelques nanosecondes voire centaines de nanosecondes. En outre, le potentiel interatomique doit être suffisamment précis pour pouvoir simuler un comportement réaliste du système, sans que les forces ne soient trop lourdes à calculer. Enfin, le fait de réduire les atomes à la position de leurs noyaux peut masquer certains effets dus à la mécanique quantique (voir 1.III).

Malgré ces limitations importantes, le champ d'application de la MD reste vaste ; il convient notamment de citer :

- la **physique des liquides**, qui a constitué – comme nous l'avons vu dans l'introduction – l'une des premières applications historiques de la MD, avec par exemple l'étude des phénomènes de transport comme la viscosité^[68,69] ou le flux de chaleur^[70] ;
- le **comportement mécanique des solides**, selon plusieurs aspects :
 - influence des **défauts cristallins** : défauts ponctuels (atomes vacants ou interstitiels^[71]), défauts linéaires (dislocations^[72]), défauts planaires (joints de

- grain^[73], défauts d'empilement^[74]);
- **fracture** d'un solide sous l'influence d'une force mécanique^[75];
- **surfaces**^[76] et **interfaces**^[77];
- étude des **amas (clusters)**^[78];
- **friction**^[79] et **adhésion**^[80] entre deux solides, **adsorption**^[81];
- la **dynamique** et les **propriétés électroniques** de petits systèmes^[82];
- l'étude physique des **biomolécules**^[83] : **protéines**^[84], **acides nucléiques** (ADN^[85], ARN^[86]);
- la **chimie**^[87]...

Signalons enfin que les techniques de la MD ont également été adaptées dans d'autres domaines, avec l'étude des systèmes à N corps en **astrophysique**^[88,89], par exemple.

Nous allons à présent nous intéresser au cas spécifique de la recherche des voisins, pour lequel nous avons développé de nouveaux algorithmes visant à diminuer le temps de calcul des simulations de MD.

Chapitre 2 : Vers de nouveaux algorithmes pour la recherche des voisins dans les méthodes de simulation particulaire : théorie et résultats

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les principaux algorithmes de recherche de voisins utilisés en dynamique moléculaire, nous présenterons de nouvelles méthodes pour la détermination des voisins au cours d'une simulation particulaire (seule l'une d'entre elles – la *méthode relationnelle* – avait fait l'objet d'une publication extérieure à nos travaux, à notre connaissance). Nous montrerons, enfin, les différents résultats obtenus avec l'implémentation de ces algorithmes dans le cas d'un cristal cubique faces centrées.

I) Recherche des voisins et dynamique moléculaire :

Dans une simulation de MD, le recours à un rayon de coupure r_c permet de limiter les interactions du système (composé de N particules) à des interactions courte portée. Néanmoins, pour savoir quels sont les atomes qui interagissent entre eux (i.e. quels sont les couples distants d'une longueur r inférieure à r_c), il est nécessaire *a priori* de calculer les $N \cdot (N - 1) / 2$ distances interatomiques du système – on parle d'évolution en $O(N^2)$ ¹ –, ce qui explique pourquoi le calcul des forces perçues par chaque atome à l'instant t représente généralement l'étape la plus coûteuse en termes de temps de calcul.

Prenons le cas d'un corps simple tridimensionnel et supposons que sa densité volumique

¹ Par abus de langage, nous n'appliquerons cette notation qu'à la complexité en temps d'un algorithme, laissant de côté la complexité en espace (mémoire).

$\rho = \langle N \rangle / \langle V \rangle$ est constante dans l'espace ; on peut alors estimer le nombre d'opérations nécessaires, à un instant t donné, à l'aide d'une valeur seuil : $\langle N_s \rangle = \langle N \rangle \cdot \langle n_c \rangle / 2$, où

$$\langle n_c \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot r_c^3 - 1 \text{ est le nombre moyen de voisins par atome.}$$

Pour des systèmes de grande taille par rapport à r_c , l'écart entre $\langle N-1 \rangle$ et $\langle n_c \rangle$ va donc être important ; des algorithmes astucieux ont ainsi été développés afin de réduire le nombre des opérations inutiles (interactions non liantes) pour tendre vers $\langle N_s \rangle$, les deux algorithmes principalement utilisés en MD comme en Monte-Carlo étant la *liste de Verlet* et la *liste des cellules* (cell linked-lists, ou linked cells).

I-1) La liste de Verlet :

Dans son article fondateur^[18], Verlet proposa de stocker à un instant t_0 , pour chaque atome, la liste des particules se trouvant à une distance r inférieure à r_V (rayon de Verlet), avec $r_V > r_c$ (voir figure 6). Le fait de prendre $r_V > r_c$ permet, lors des incréments temporels suivants, de ne procéder aux tests des distances ($r < r_c$) que sur les atomes de chaque liste – appelée liste de Verlet –, au lieu d'avoir à considérer tous les atomes du système. Précisons enfin que dans le cas où les forces entre les atomes i et leurs voisins j peuvent être décomposées en contributions \vec{F}_{ij} telles que $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$, la liste de Verlet en MD ne comportera en moyenne que la moitié des atomes voisins, les deux contributions opposées étant calculées dans la même boucle pour un atome et son voisin.

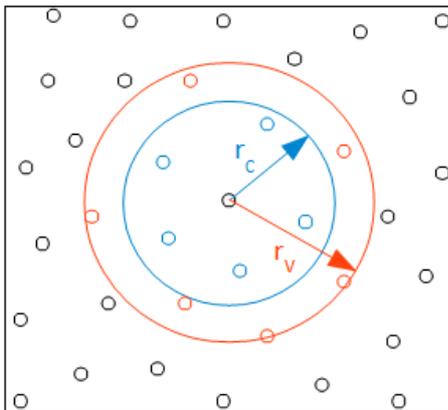


Figure 6 : Voisinage d'un atome à $t = t_0$, en 2D : interactions liantes (en bleu) et atomes de la liste de Verlet (bleu et orange).

De manière évidente, le nombre moyen d'incréments $\langle n_t \rangle$ pendant lesquels une même liste pourra être utilisée sans perte d'information (i.e. sans que des atomes situés au-delà de r_V à l'instant

t_0 n'aient le temps d'entrer dans la sphère de rayon r_C) dépendra de l'épaisseur de peau (*skin*) $r_S = r_V - r_C$, de la vitesse moyenne ou maximale des particules – influencée notamment par la température du système – et de l'incrément temporel Δt .

Dans son article, Verlet avait pris une valeur de $\langle n_i \rangle$ constante, ce qui peut s'avérer problématique : une valeur de $\langle n_i \rangle$ trop importante pourra conduire à une altération des trajectoires des particules (atomes oubliés dans la sphère de rayon r_C), tandis qu'une valeur de $\langle n_i \rangle$ trop faible conduira à une perte d'efficacité due à des mises à jour trop fréquentes des listes de Verlet. Il est ainsi possible d'optimiser l'algorithme en privilégiant l'usage d'un critère pour la réinitialisation des listes, qui ne se renouvelleront que lorsqu'un cas limite sera atteint.

Pour cela, le critère le plus intuitif est celui de Fincham et Ralston^[90] : à chaque instant $t \neq t_0$, on calcule le déplacement de chaque particule i par rapport à la position qu'elle avait à t_0 ; les listes sont réinitialisées dès qu'une particule peut avoir traversé une épaisseur de peau – c'est-à-dire dès que la valeur de l'un des déplacements est supérieure à $r_S/2$ (le facteur $1/2$ tient compte du cas défavorable où deux particules se rapprocheraient chacune de $r_S/2$). Nous proposons de donner une formulation plus générale de ce critère, en définissant une condition prenant en compte le mouvement de translation d'un système ainsi que le fait que des particules puissent avoir des r_C et r_V différents :

$$\max_i (|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0) - \vec{r}_d|) + \max_{j \neq i} (|\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(t_0) - \vec{r}_d|) \geq 2 \cdot \alpha \cdot d_r \quad [2-1]$$

$$\text{avec } \vec{r}_d = \sum_{\tau=t_0+\Delta t}^t \vec{r}_d(\tau) = \frac{1}{M_{Tot}} \sum_{i=1}^N m_i \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0)) \quad \text{et} \quad d_r = \min_i (r_V(i) - r_C(i)) ,$$

où $\vec{r}_d(\tau)$ représente le déplacement dû à la dérive du système entre les instants $(\tau - \Delta t)$ et τ , $\vec{r}_i(t)$ est la position d'une particule i à l'instant t , m_i et M_{Tot} sont les masses de la particule i et du système respectivement, d_r est la distance-seuil de réinitialisation et $(\alpha - 1/2) = 0$ est une constante de risque limitant les déplacements maxima à $(\alpha \cdot \min_i (r_S(i)))$ entre deux mises à jour.

Le critère de Fincham et Ralston se veut être très strict, permettant ainsi d'éviter tout artefact (par exemple, des variations d'énergie dans un système isolé) dû à la méthode, au détriment du gain en temps de calcul. Thompson^[91] a donc proposé de relâcher cette contrainte en remplaçant le facteur

α par un nombre empirique de valeur supérieure, située entre 0,75 et $\frac{n_{t_0}-1}{n_{t_0}}$, où $(n_{t_0}-1)$ est

le nombre d'incrément temporels le plus petit entre deux mises à jour consécutives. Chialvo et

Debenedetti^[92] explicitèrent ensuite l'origine du terme $\frac{n_{i0}-1}{n_{i0}}$ et étudièrent l'influence de différents paramètres (pas temporel, densité, température...) sur l'optimisation des listes de Verlet.

Nous pensons que le critère [2-1], robuste en prenant $\alpha=1/2$, peut être amélioré en diminuant la fréquence moyenne des réinitialisations pour certains systèmes, tout en conservant sa robustesse. Pour cela, dès que l'on a $\max_j (|\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(t_0) - \vec{r}_d|) \geq d_r/2$ lors d'un incrément temporel, il suffit de créer une liste regroupant les atomes i dont le déplacement absolu $|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0) - \vec{r}_d|$ est supérieur à $d_r - \max_j (|\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(t_0) - \vec{r}_d|)$. Si le nombre d'éléments N_l de cette liste ne dépasse pas un certain nombre N_{lmax} , on calcule les distances entre toutes les particules de la liste ; les listes de Verlet devront alors être réinitialisées si l'une des distances calculées est inférieure à $\max_i (r_V(i))$ ou si on a $N_l > N_{lmax}$ (la condition sur N_l évite que le critère ne devienne une source de ralentissement, causée par les $N_l \cdot (N_l - 1)/2$ calculs de distance). Ce nouveau test permet de prendre en compte la proximité des atomes s'étant fortement déplacés depuis t_0 pour renouveler ou non la liste, sans ajouter de critère empirique dont la précision varie selon les systèmes.

Dans la méthode de Verlet, toutes les distances interatomiques sont prises en compte lors de la reconstruction des listes (dépendance en $O(N^2)$) ; entre deux réinitialisations, cependant, seuls les atomes situés dans les listes de voisins seront testés, ce qui entraîne une dépendance linéaire ($O(N)$) sur cet intervalle de temps. En effet, chaque particule aura en moyenne un nombre de voisins égal à

$$\langle n_V \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot r_V^3 - 1, \text{ soit un nombre moyen de distances calculées par incrément temporel égal à}$$

$\langle N_V \rangle = \langle N \rangle \cdot \langle n_V \rangle / 2$ où $\langle n_V \rangle$ ne dépend pas de N . Le temps de calcul de cette méthode peut donc être estimé sur une période $\langle n_t \rangle$ par :

$$t_V = \left(\frac{c_V}{\langle n_t \rangle} \cdot \frac{\langle N \rangle \cdot (\langle N \rangle - 1)}{2} + c \cdot \frac{\langle n_t \rangle - 1}{\langle n_t \rangle} \cdot \frac{\langle N \rangle \cdot \langle n_V \rangle}{2} \right) \cdot \langle n_t \rangle \quad [2-2a]$$

$$= \frac{c_V}{2} \langle N \rangle^2 + \left(\frac{c \cdot \langle n_V \rangle \cdot (\langle n_t \rangle - 1) - c_V}{2} \right) \langle N \rangle \quad [2-2b]$$

avec c le temps de calcul de l'énergie d'une paire et c_V le temps de calcul de l'énergie d'une paire combiné au temps moyen de remplissage de la liste de Verlet pour une paire donnée. Le premier

terme de l'équation [2-2a] représente le temps dû à la reconstruction de la liste, le second terme correspondant aux opérations effectuées entre deux mises à jour. Cette formule montre que l'optimisation d'une liste de Verlet nécessite d'avoir une valeur importante pour $\langle n_t \rangle$, tout en gardant un rapport $\langle n_V \rangle / \langle n_t \rangle$ le plus petit possible.

Il est intéressant, par ailleurs, de mettre en évidence l'excédent de calculs de cette méthode par rapport à la valeur seuil $\langle N_S \rangle$, pendant un incrément temporel situé entre deux mises à jour de la liste :

$$\langle N_V \rangle - \langle N_S \rangle = \frac{\langle N \rangle}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot (r_C + r_S)^3 - \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot r_C^3 \right) = 2 \pi \rho \langle N \rangle \cdot \left(r_C^2 \cdot r_S + r_C \cdot r_S^2 + \frac{r_S^3}{3} \right), \text{ soit un}$$

volume utile égal à $\frac{\langle V_S \rangle}{\langle V_V \rangle} = \left(\frac{r_C}{r_C + r_S} \right)^3$, où $\langle V_S \rangle$ est le volume moyen de la sphère de rayon r_C et $\langle V_V \rangle$ le volume moyen occupé par un atome et sa liste de Verlet.

Dans le cas particulier des CPL, Bekker *et al.*^[93] ont également développé une méthode qui associe à chaque particule (de la boîte centrale comme des boîtes image) une liste de Verlet ne comportant que les voisins situés dans la boîte centrale (voir figure 7) ; cette astuce permet d'éviter d'avoir à effectuer des tests sur les boîtes image pour déterminer les particules les plus proches des particules de la boîte centrale, accélérant les calculs avec un facteur 1,5.

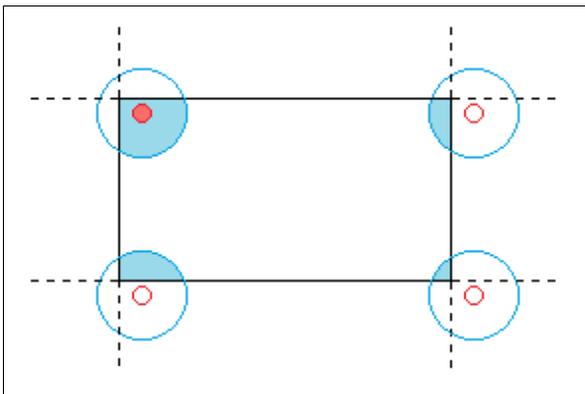


Figure 7 : Répartition des listes de Verlet (étendue bleue) pour un atome donné de la boîte centrale (cercle rouge plein) et pour ses images associées (cercles rouges vides).

Cependant, malgré les différentes améliorations apportées pour la création des listes, la méthode de Verlet souffre de deux défauts majeurs : d'une part, elle n'a pas pu faire disparaître complètement la dépendance en $O(N^2)$ pour la recherche des voisins et, d'autre part, l'utilisation des listes de Verlet peut nécessiter un espace mémoire important par rapport aux ressources disponibles, pour des

calculs parallélisés par exemple. Le développement de la méthode des listes de cellules^[94] a permis de surpasser ces difficultés, comme nous allons le voir à présent.

I-2) La liste des cellules (*linked cells*) :

De manière similaire à la liste de Verlet, la liste des cellules^[94] permet d'éviter de prendre en compte certaines interactions non-liantes en rassemblant les atomes par groupes de voisins, pour ne tester les distances que sur les groupes liés à l'atome considéré. Le système est, cette fois, directement divisé en zones (cellules) constituant un pavage de son espace, chaque atome étant associé à la cellule qui le contient (voir [95] pour une généralisation des listes de cellules au cas d'un maillage arbitraire). Pour un atome donné, la recherche des voisins ne portera alors que sur les atomes présents dans la même cellule, ou dans les cellules voisines (voir figure 8a) ; dans le cas simple d'un système partagé en cellules cubiques de côté r_c , on réalisera donc ce test en moyenne $\langle n_{LC} \rangle$ fois par atome, avec $\langle n_{LC} \rangle = \rho \cdot V_{LC} - 1 = 27 \cdot \rho \cdot (r_c)^3 - 1$.

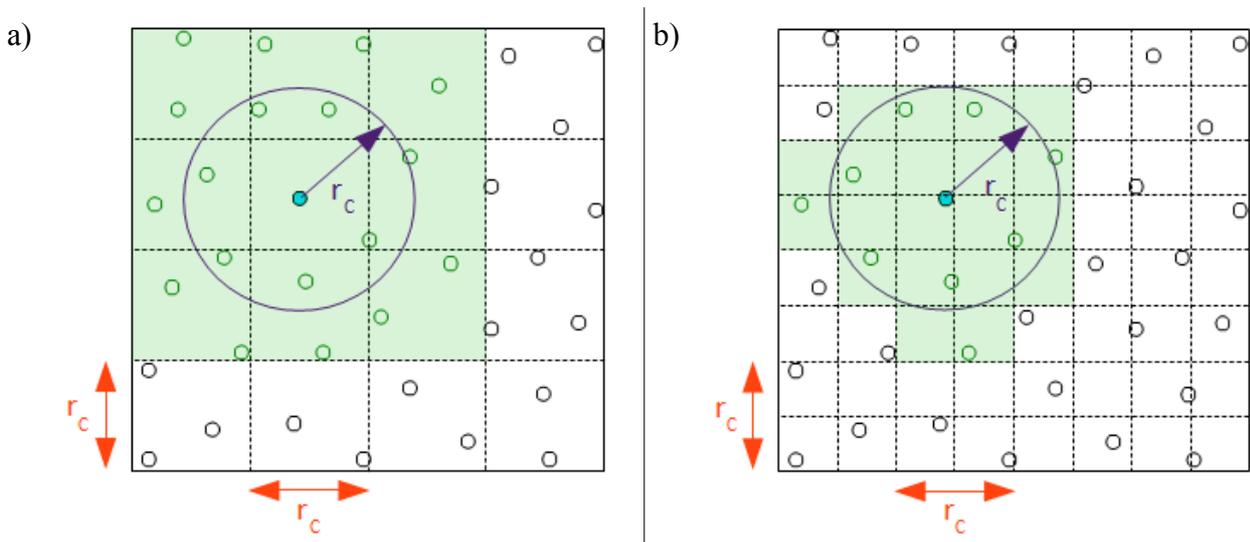


Figure 8 : a) Découpage en cellules (pointillés) d'un système carré (traits pleins) ; la surface verte représente l'ensemble des cellules considérées pour le voisinage de la particule bleue. b) Découpage du même système, mais avec une taille de cellule égale à $r_c/2$, diminuant ainsi le nombre d'interactions non-liantes (particules vertes situées en-dehors du cercle de rayon r_c).

Contrairement aux listes de Verlet, les listes de cellules doivent être mises à jour à chaque pas de

temps ; néanmoins, dans la mesure où ces listes sont directement construites à partir des positions de chaque atome (et non pas à partir de distances interatomiques à calculer), leurs réinitialisations ne se font pas en $O(N^2)$ mais en $O(N)$, ce qui permet à cette méthode d'être globalement linéaire en N . D'autre part, le découpage du système en cellules présente l'avantage d'être plus facilement parallélisable que la méthode de Verlet, chaque nœud de calcul étant alors limité à une portion de l'espace. Enfin, cet algorithme se révèle moins gourmand en termes de stockage de données, puisqu'il n'est pas nécessaire de créer une liste par atome ; ce dernier point, cependant, n'est plus forcément significatif en raison des performances accrues des ordinateurs actuels, même s'il peut s'avérer déterminant dans le cas de simulations denses à N élevé sur des architectures GPU (Graphics Processing Units) à ressources mémoire limitées^[96], par exemple.

Le nombre moyen de calculs d'interactions non-liantes à chaque incrément temporel tombe cette fois à :

$$\langle N_{LC} \rangle - \langle N_S \rangle = \frac{\langle N \rangle}{2} \cdot \left(27 \cdot \rho \cdot (r_C)^3 - \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot (r_C)^3 \right) = \frac{81 - 4 \cdot \pi}{6} \cdot \rho \cdot \langle N \rangle \cdot (r_C)^3, \text{ ce qui représente}$$

$$\frac{\langle V_S \rangle}{\langle V_{LC} \rangle} = 15,5\% \text{ de volume utile, soit environ } 84,5\% \text{ d'interactions non-liantes. Le temps de}$$

calcul, lui, est égal à $t_{LC} = n_{pas} \cdot c_{LC} \cdot \left(27 \cdot \rho \cdot (r_C)^3 - 1 \right) \cdot \frac{\langle N \rangle}{2}$, où n_{pas} est le nombre de pas temporels pendant lesquels les listes de cellules ont été utilisées, et c_{LC} représente le temps de calcul moyen de l'ordinateur pour associer les particules à leurs cellules et déterminer l'énergie d'une paire d'atomes donnée.

Il est possible de diminuer la valeur de $\langle N_{LC} \rangle$ en rétrécissant la taille des cellules afin d'affiner la recherche des voisins ; les résultats optimaux apparaissent pour des cellules de côté r_C/n où n est un entier^[97,98], puisque les sphères de rayon r_C peuvent alors en moyenne mieux couvrir les cellules voisines les plus éloignées. Dans le cas de cellules de côté $r_C/2$ (voir figure 8b), on passe ainsi à un volume moyen utile de 63% ; la taille des cellules ne doit cependant pas être trop petite (i.e., ne pas avoir moins d'une particule par cellule en moyenne) sinon la majorité des tests de voisins se fera sur des cellules vides, faisant alors perdre inutilement du temps de calcul.

Dans le cas des CPL, l'utilisation des listes de cellules peut être améliorée en ne dupliquant que les cellules situées à moins d'une distance r_C du bord de la boîte centrale, comme suggéré par Rapaport^[99]. D'autres modifications – plus spécifiques – de la méthode des listes de cellules, enfin,

peuvent être apportées pour tirer profit de l'architecture de la machine réalisant les calculs, en réorganisant par exemple les listes de manière à optimiser la gestion de la mémoire (*Linked Cell Reordering*^[100]).

I-3) La méthode hybride :

Si l'on prend l'exemple du potentiel LJ^[28], on a des valeurs typiques de $r_c = 2,5\sigma$ et $r_v = 2,7\sigma$ ce qui donne un volume utile de 79,4% pour les listes de Verlet, soit 5 fois plus que pour les listes de cellules de côté r_c . Bien qu'évoluant en $O(N^2)$, les listes de Verlet peuvent donc être plus efficaces entre deux réinitialisations que les listes de cellules ; une méthode hybride a ainsi été développée^[101] afin de combiner les avantages de ces deux algorithmes, en faisant appel aux listes de cellules pour réinitialiser les listes de Verlet. Le temps de calcul sur une période de $\langle n_i \rangle$ incréments prend alors la forme linéaire en N :

$$t_H = \frac{\langle N \rangle}{2} \cdot [c_{LC} \cdot \langle n_{LC} \rangle + (\langle n_i \rangle - 1) \cdot c \cdot \langle n_V \rangle] \quad [2-3]$$

Dans le cas d'un maillage cubique de l'espace, les côtés des cellules doivent cette fois prendre des valeurs égales à r_v/n (n entier) afin d'optimiser l'algorithme. Gonnet^[96], par ailleurs, a proposé de réduire le nombre de tests inutiles en projetant les positions atomiques sur des axes liant les centres de deux cellules voisines, pour ne calculer les forces que si les projections sont éloignées d'une distance inférieure à r_v (voir la figure 9 pour un exemple en 2D) ; en plus de diminuer le temps de calcul, cette méthode s'avère moins gourmande que les listes de Verlet en termes de stockage de données. Yao *et al.*^[102], de leur côté, utilisèrent un critère de réinitialisation de liste par cellule (et non plus sur le système entier), optimisant ainsi la mise à jour des listes de Verlet pour des systèmes présentant de fortes variations spatiales au niveau de leurs distributions de vitesses (et, par conséquent, de leur température).

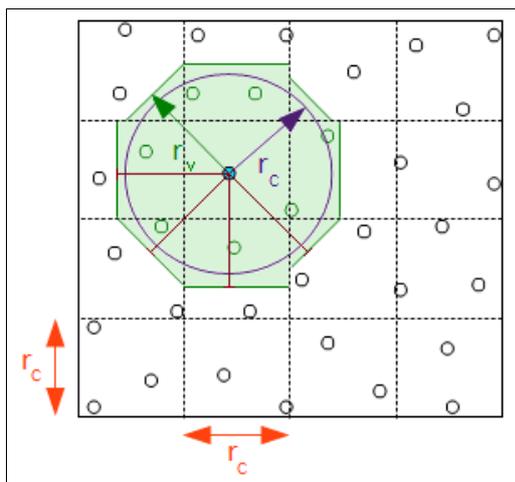


Figure 9 : Méthode de Gonnet pour la détermination des voisins : les segments marron montrent des exemples de projections sur des axes liant les centres de deux cellules voisines ; la surface verte représente la surface parcourue pour le calcul des forces de l'atome en bleu.

Lorsque les systèmes étudiés ont un N peu élevé (jusqu'à quelques centaines d'atomes), l'efficacité relative des listes de Verlet, listes de cellules ou méthode hybride dépend de plusieurs paramètres^[92,98] comme la température, la densité, le nombre de particules, le rayon de coupure, l'incrément temporel, etc. ; pour des N élevés, en revanche, la méthode hybride s'avère généralement être la plus efficace. Ainsi, bien qu'étant la plus ancienne méthode de recherche des voisins, la liste de Verlet continue d'être largement exploitée en MD à travers la méthode hybride ; de plus, malgré les performances accrues des ordinateurs et le recours aux calculs parallélisés, l'optimisation des méthodes de recherche des voisins reste un sujet d'actualité, qu'il s'agisse des listes de Verlet et des listes de cellules prises séparément^[98], de la méthode hybride^[103] ou de l'émergence de nouveaux algorithmes^[96].

Nous allons ainsi présenter maintenant deux méthodes que nous avons développées autour des listes de Verlet, chacune de ces méthodes intervenant sur une partie différente de l'algorithme d'origine : la méthode dite des *fleurs*, agissant sur la réinitialisation des listes, et la méthode des *ondes régressives*, portant sur l'exploitation des listes de voisins.

II) La méthode des fleurs :

II-1) Première version :

Dans le cas d'un système continu et peu déformé (l'intérêt de ces conditions sera explicité par la

suite), il est possible de linéariser l'algorithme de recherche des voisins de Verlet, sans recourir à la méthode des listes de cellules à chaque mise à jour. Pour cela, lors de la réinitialisation de la liste de Verlet d'un atome, il suffit de ne considérer que les voisins et les particules présentes dans les listes de voisins des voisins (nous parlerons de voisins de second degré) de l'atome lors de la mise à jour précédente (voir figure 10). Cette méthode, dite des *fleurs*, tire son nom de la forme de la surface ainsi parcourue en deux dimensions.

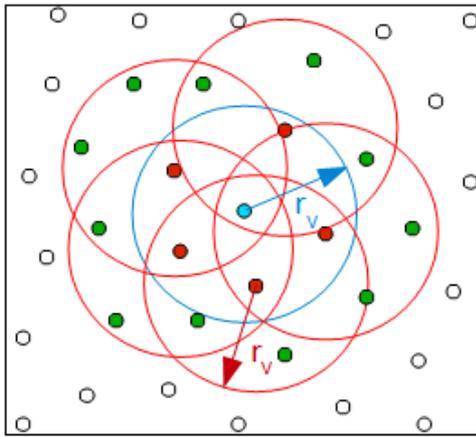


Figure 10 : Schéma de principe de la méthode des fleurs, en 2D. Lors de la réinitialisation des listes, les atomes rouges (voisins de premier degré) représentent les atomes de l'ancienne liste de Verlet de l'atome central bleu ; pour reconstruire la liste des voisins de l'atome bleu, le test des distances ne sera effectué que sur les atomes rouges et les verts (voisins de second degré, atomes des anciennes listes de Verlet des atomes rouges).

Évidemment, cette méthode récursive – uniquement basée sur des données déjà présentes dans la méthode de Verlet – ne peut être appliquée à l'instant initial, vierge de toute liste de voisins ; l'amorce pourra ainsi se faire par la méthode brute (en $O(N^2)$) ou à l'aide de la liste des cellules, selon la taille du système et les ressources disponibles.

De plus, à la différence de ce qui est habituellement réalisé dans les algorithmes de recherche de voisins, la méthode des fleurs requiert d'utiliser des listes de Verlet *complètes* (i.e. avec tous les voisins, et non un nombre de voisins divisé par 2), afin qu'aucun voisin de second degré ne soit oublié. Néanmoins, dans la mesure où l'on a une relation de réciprocité par nature entre l'atome central et ses voisins de premier ou second degré, on peut ne s'intéresser qu'à la moitié des atomes pour l'un de ces deux types de voisins (en posant par exemple la condition $i > j$, i et j étant les indices de l'atome central et d'un voisin de premier degré, respectivement) afin d'effectuer le test sur les distances.

Si l'on exclut l'instant initial, le temps de calcul sur une période prendra donc la forme :

$$t_F = \left(\frac{1}{\langle n_i \rangle} \cdot \left(c_{F1} \cdot \langle N \rangle \cdot \langle n_V \rangle \cdot \frac{\langle n_V \rangle}{2} + c_{F2} \cdot \frac{\langle N \rangle \cdot \langle n_F \rangle}{2} \right) + c \cdot \frac{\langle n_i \rangle - 1}{\langle n_i \rangle} \cdot \frac{\langle N \rangle \cdot \langle n_V \rangle}{2} \right) \cdot \langle n_i \rangle \quad [2-4a]$$

$$= \left(\frac{c \cdot \langle n_V \rangle \cdot (\langle n_i \rangle - 1) + c_{F1} \cdot \langle n_V \rangle^2 + c_{F2} \cdot \langle n_F \rangle}{2} \right) \langle N \rangle \quad [2-4b]$$

avec c_{F1} le temps moyen pour accéder à l'indice d'un voisin ou voisin de second degré d'un atome i , c_{F2} le temps moyen pour calculer une distance interatomique et inscrire ou non un voisin dans la nouvelle liste, et $\langle n_F \rangle$ le nombre moyen de voisins et voisins de second degré par atome (ne dépend pas de N).

Une valeur limite de $\langle n_F \rangle$ peut être obtenue pour le cas d'un nombre de voisins élevés (c'est-à-dire un rayon de coupure large et/ou un système à haute densité) en bordure interne de la sphère de Verlet, faisant tendre le volume testé par atome vers une sphère de rayon $2.r_V$, ce qui donne

$$\langle n_F \rangle_{max} = \frac{32}{3} \pi \cdot \rho \cdot r_V^3 - 1 \quad . \quad \text{On peut néanmoins remarquer que, dans ce cas défavorable, on a}$$

$(\langle n_F \rangle_{max} - \langle n_{LC} \rangle) > 0$, montrant qu'il faut alors préférer la méthode des listes de cellules pour la réinitialisation des listes de Verlet.

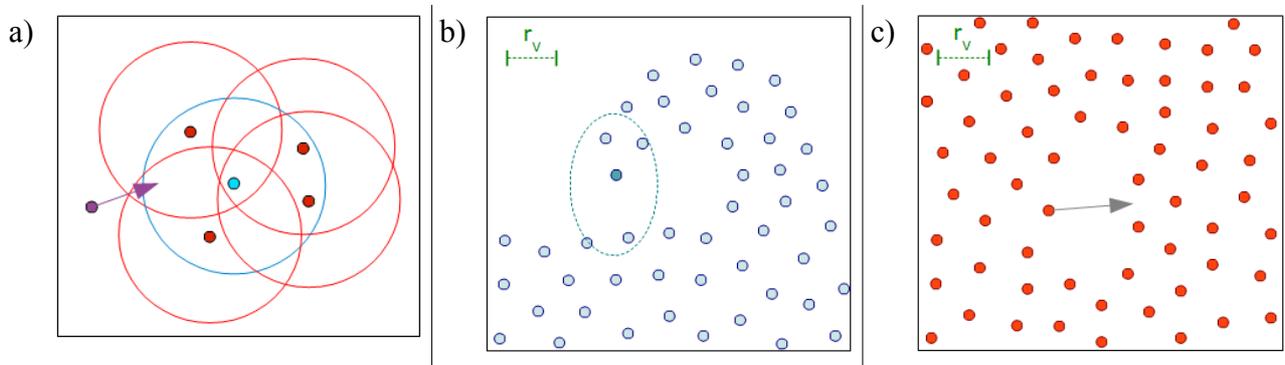


Figure 11 : a) Exemple d'une particule isolée (en mauve) pénétrant dans la sphère de Verlet d'une particule (en bleu clair) : n'étant "vue" par aucun atome du groupe, l'interaction liante ne sera pas prise en compte par l'algorithme lors de la réinitialisation des listes ; b) Exemple de déformation de surface : la pointe de la vague (atome foncé) ne détectera pas la présence de la surface si elle s'en approche ; c) Déformation importante au sein d'un milieu poreux : si la particule désignée subit le déplacement marqué par la flèche grise, elle ne pourra pas interagir avec les particules situées de l'autre côté du trou.

À l'inverse, afin d'éviter que des interactions liantes ne soient oubliées, il est nécessaire que chaque atome i soit entouré d'un nombre de voisins suffisamment important et bien réparti pour que leurs listes permettent de couvrir le volume de la sphère de rayon r_V centrée sur i (voir l'exemple de la particule isolée – figure 11a). La méthode des fleurs ne doit donc pas être appliquée sur des systèmes discontinus (adsorption, bombardement...), ni dans le cadre de déformations importantes de surface (figure 11b) ou au sein d'un système poreux (figure 11c).

Nous nous sommes aperçu après coup qu'une méthode similaire avait été proposée par Glikman *et al.*^[104] sous le nom de *méthode relationnelle*, sans être particulièrement reprise par la suite, probablement en raison de son champ d'application limité.

En effet, lorsque les atomes du système ont un nombre peu élevé de voisins – dans le cas du silicium cristallin ou du verre par exemple, où le rayon de coupure limite les interactions aux premiers voisins (voir, notamment, le potentiel de Tersoff^[32,105]) –, l'efficacité relative de la méthode des fleurs comparée aux listes de cellules dépendra de la coordination et du choix de r_V . À l'opposé, nous avons mis en évidence que la liste des cellules était également la plus adaptée aux systèmes où le nombre de voisins par atome est important – pour les métaux par exemple, qui requièrent l'usage d'un rayon de coupure étendu aux voisins de rangs supérieurs.

Nous avons néanmoins trouvé deux manières d'améliorer la méthode des fleurs en l'optimisant pour ce dernier cas (nombre de voisins élevé par atome), comme nous allons le voir à présent.

II-2) Généralisations :

Lorsque l'on cherche à simuler le comportement des métaux en MD, il est généralement nécessaire d'étendre le rayon de coupure pour qu'il englobe les troisièmes, quatrièmes, voire cinquièmes voisins^[33] ; si l'on prend l'exemple d'un cristal cubique faces centrées (CFC), cela revient à considérer jusqu'à $\langle n_C \rangle = 78$ voisins par atome. Dans ces cas où $\langle n_C \rangle$ est largement supérieur à la coordination d'un atome, le défaut majeur de la méthode relationnelle réside dans le fait qu'un grand nombre de calculs pourrait être évité : en effet, une partie des calculs s'avère *inutile* – ceux qui impliquent les atomes les plus éloignés de la sphère de rayon $2.r_V$, bien plus grande que la sphère de rayon r_V –, tandis qu'une autre partie est *redondante* – plus un atome est proche de l'atome central i , plus il aura de chances d'apparaître dans les listes de Verlet des autres voisins de i .

Une première idée pour réduire le nombre de ces calculs inutiles ou redondants consiste à considérer uniquement les listes de Verlet des voisins les plus proches de i , c'est-à-dire ceux se trouvant à une distance de i inférieure à r_F , avec $r_F < r_V$ (voir figure 12a). Cette méthode sera désignée dans la suite sous le nom de méthode des fleurs A (FA).

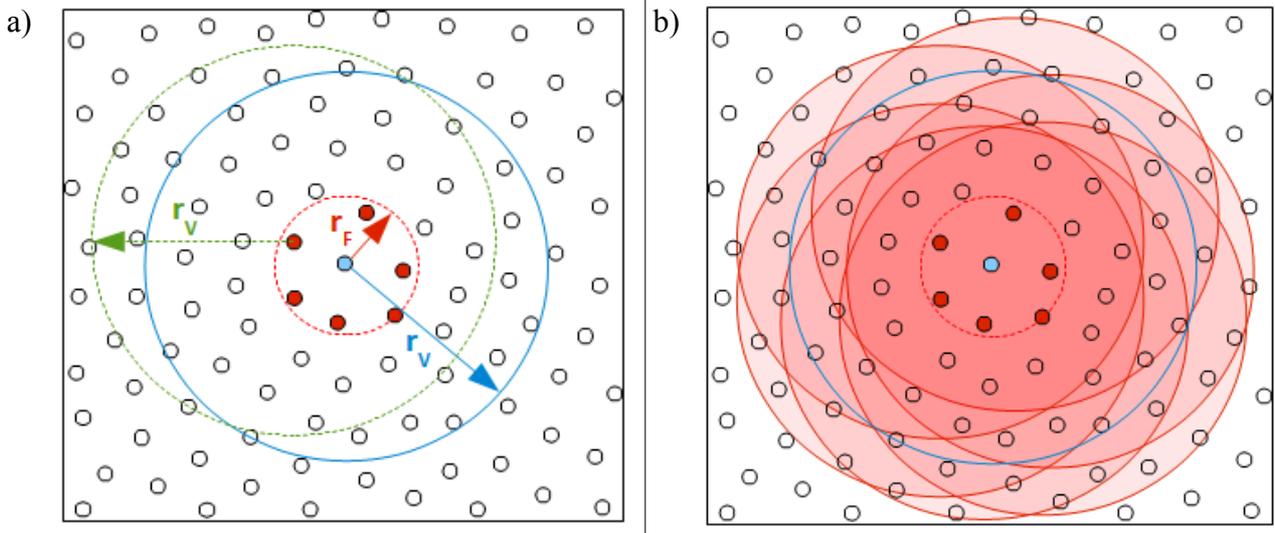


Figure 12 : a) Principe de la méthode FA, en 2D : au lieu de travailler avec la liste de tous les atomes situés dans le cercle bleu de rayon r_V centré sur l'atome i bleu, on ne garde que les listes des atomes rouges (un exemple est donné par le cercle en pointillés verts) ; b) Illustration du recouvrement des listes : plus la couleur rouge est marquée, plus le recouvrement des listes est important ; les atomes dans la zone la plus foncée apparaîtront ici 6 fois, les rouges 5 fois.

Ainsi, le volume parcouru par atome est contenu dans une sphère de rayon $r_F + r_V$, limitant les calculs superflus. De plus, un atome (hors i) se retrouvera cette fois, en moyenne, dans au plus

$\langle n_{FA} \rangle$ listes, avec $\langle n_{FA} \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot (r_F)^3 - 1$ (voir la figure 12b pour un exemple en 2D).

De même que pour les équations [2-4], le temps de calcul sur une période sera donc de la forme (en ignorant toujours l'initialisation du système) :

$$t_F = \frac{\langle N \rangle}{2} \cdot [c_{F1} \cdot \langle n_{FA} \rangle \cdot \langle n_V \rangle + c_{F2} \cdot \langle n_F' \rangle + c \cdot (\langle n_i \rangle - 1) \cdot \langle n_V \rangle] \text{ avec } \langle n_F' \rangle \leq \langle n_F \rangle ;$$

il est à noter que l'on a considéré pour simplifier que la relation de réciprocité entre voisins était encore vérifiée dans cette méthode, ce qui n'est plus toujours vrai : en effet, si k est un voisin de premier degré de l'atome j lui-même situé dans la liste des proches voisins ($r < r_F$) de l'atome central i , alors i

pourra ne pas être vu comme étant un voisin (de second degré) de k . Dans ces cas nécessitant uniquement des listes complètes, le terme $\langle n_{FA} \rangle$ de l'équation précédente devient un terme $2 \cdot \langle n_{FA} \rangle$, qui reste inférieur au $\langle n_V \rangle / 2$ de l'équation [2-4b] du 2.II.1 si r_F est suffisamment petit.

Pour gagner en efficacité, il est conseillé de diviser la liste de Verlet de chaque atome en deux listes : l'une comportant les atomes situés dans la sphère de rayon r_F , et l'autre avec les atomes dont l'éloignement est compris entre r_F et r_V ; ainsi, lors de la réinitialisation, on pourra ne faire appel qu'aux listes de Verlet des atomes de la première liste.

Afin de diminuer encore les redondances, une méthode avancée consiste à travailler avec trois listes par atome : la première avec les atomes dont l'éloignement est inférieur à r_F , la deuxième avec les atomes compris entre r_F et $r_V - r_F$, et la dernière avec les atomes compris entre $r_V - r_F$ et r_V ; il suffirait alors, au cours des mises à jour, de n'utiliser que les troisièmes listes des atomes situés dans la première liste de chaque atome i . Un critère à ajouter pour la réinitialisation des listes serait de vérifier que la somme des deux déplacements maxima des atomes depuis la précédente mise à jour n'excède pas r_F (i.e. $d_r = \min(r_F(i), r_S(i))$ dans l'équation [2-1] du 2.I.1).

La seconde méthode – la méthode des fleurs B (FB) – revient à suivre la démarche opposée à la méthode FA : il s'agit de ne considérer, cette fois, que les proches voisins des atomes les plus éloignés dans la liste de Verlet de l'atome i . Pour cela, on crée trois listes complémentaires de voisins pour chaque atome : la première avec les voisins dont la distance par rapport à i ne dépasse pas une valeur r_{F1} ; la deuxième avec les voisins dont la distance est comprise entre r_{F1} et r_{F2} (avec $r_{F1} \leq r_{F2} \leq r_V$); et la troisième, dont les distances sont comprises entre r_{F2} et r_V (voir figure 13a). Il suffit alors, lors de la réinitialisation des listes, de vérifier l'écart par rapport à i des atomes de son ancienne liste de Verlet, ainsi que celui des atomes situés dans la première liste de chacun des atomes les plus éloignés de i (troisième liste), comme montré dans la figure 13b.

Le volume parcouru par la méthode FB, pour chaque atome, s'inscrit ainsi dans une sphère de rayon $r_V + r_{F1}$; le volume total de calcul de la méthode FB, en incluant les redondances, est ici de :

$$\langle V_{FB} \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{F2})^3 + \langle n_P \rangle \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{F1})^3 = \frac{4}{3} \pi \left[(r_{F2})^3 + \langle n_P \rangle \cdot (r_{F1})^3 \right], \text{ avec } \langle n_P \rangle \text{ le nombre}$$

moyen d'atomes se trouvant dans l'épaisseur de peau $r_P = r_V - r_{F2}$ de l'atome i .

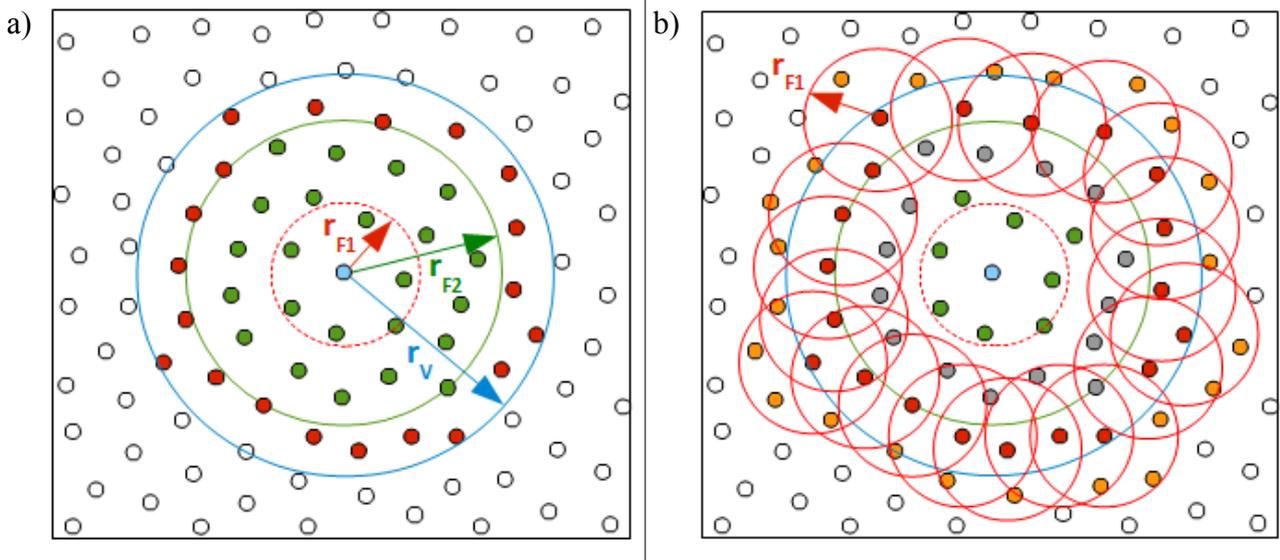


Figure 13 : a) Découpage des listes de voisins ; b) Principe de la méthode FB : pour mettre à jour la liste de l'atome central i (en bleu), seuls les atomes proches (i.e. distants de moins de r_{F1}) des atomes éloignés de i (atomes rouges) sont pris en compte, en plus des atomes déjà présents dans l'ancienne liste de Verlet de i . Les atomes verts sont ceux qui ne sont testés qu'une seule fois (étant dans l'ancienne liste de Verlet), les gris sont les atomes redondants de la liste de l'atome i , et les atomes orange sont les atomes qui se trouvaient hors de la liste lors de la précédente mise à jour.

Dans le cas d'un cristal par exemple, le nombre de voisins étant une fonction de la distance r par rapport à l'atome considéré, il est plus adapté d'utiliser la fonction de distribution radiale moyenne

$$\langle g(r) \rangle \quad \text{pour expliciter} \quad \langle n_p \rangle : \langle n_p \rangle = \int_{r=r_{F2}}^{r=r_V} \langle \rho(r) \rangle \cdot S(r) dr = \int_{r=r_{F2}}^{r=r_V} \rho \cdot \langle g(r) \rangle \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad , \quad \text{où}$$

$\langle \rho(r) \rangle$ est la densité locale moyennée dans le temps pour un r donné et $S(r)$ représente la surface de la sphère de rayon r . Avec cette définition, on peut établir que la méthode des fleurs B (mais nous aurions pu obtenir également une expression de $\langle V_{FA} \rangle$ pour un test sur la méthode FA) doit être privilégiée par rapport aux listes de cellules si on a $\langle V_{FB} \rangle < \langle V_{LC} \rangle$.

Par exemple, si on prend le cas d'un cristal CFC de paramètre de maille a_0 à 0 K (voir figure 14),

$$\text{avec} \quad r_{F1} = \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{\sqrt{2}} + a_0 \right) = \frac{1 + \sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \cdot a_0 \quad , \quad r_{F2} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} \cdot a_0 + \frac{\sqrt{10}}{2} a_0 \right) = \frac{2\sqrt{2} + \sqrt{10}}{4} \cdot a_0 \quad \text{et}$$

$$r_V = \frac{1}{2} \left(\sqrt{3} \cdot a_0 + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} \cdot a_0 \right) = \frac{\sqrt{6} + \sqrt{7}}{2\sqrt{2}} \cdot a_0 \quad \text{de manière à avoir les 1}^{\text{ers}} \text{ voisins dans la première liste et}$$

les 5^{ème} et 6^{ème} voisins dans la troisième liste (afin d'assurer une couverture correcte de l'enveloppe),

on aura un nombre moyen de voisins considérés par atome égal à :

$$\begin{aligned} \langle n_{CFC-FB} \rangle &= \langle n_{CFC}(r < r_V) \rangle + \langle n_{CFC}(r_{F2} < r < r_V) \rangle \cdot \langle n_{CFC}(r < r_{F1}) \rangle \\ &= 86 + 32 * 12 \\ &= 470 \end{aligned} \quad [2-5]$$

tandis qu'en appliquant des listes de cellules de côté r_V , on obtient :

$$\langle n_{CFC-LC} \rangle = 27 \cdot \rho \cdot (r_V)^3 \approx 631 \quad [2-6]$$

Il est à noter que la valeur de $\langle n_{CFC-FB} \rangle$ a été calculée dans le cadre d'un algorithme non optimisé (notamment sur les redondances) pour la méthode FB ; on observe néanmoins que la méthode FB a permis de diviser par un facteur 1,34 le nombre moyen de tests par atome.

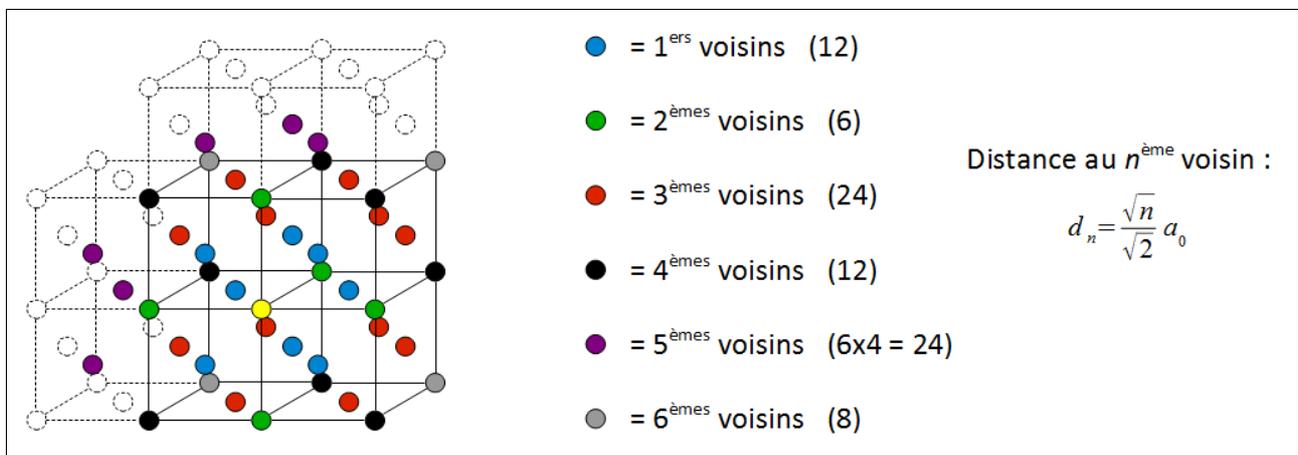


Figure 14 : Position, nombre et distances des six premiers voisins d'un atome (jaune) donné, dans un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille a_0 .

Les méthodes FA et FB présentent principalement deux avantages par rapport aux listes de cellules :

- le volume parcouru par atome tend vers une sphère lorsque le nombre de voisins augmente, contrairement aux volumes cubiques des listes de cellules, ce qui permet d'envisager pour un algorithme optimisé une meilleure convergence possible vers le volume de la valeur seuil (voir l'introduction du 2.I) à $\langle n_V \rangle$ élevé ;
- les méthodes FA et FB peuvent être adaptées (en jouant sur les $r_F(i)$ et $r_{F1/F2}(i)$) aux cas de systèmes dont les rayons de coupure varient d'une particule à l'autre, tandis que les listes de cellules perdent en efficacité pour de tels systèmes.

III) La méthode des ondes régressives :

III-1) À $\langle n_t \rangle$ fixé :

Lorsqu'une liste de Verlet est créée en fixant à l'avance le nombre d'incrément temporels $\langle n_t \rangle$ entre deux réinitialisations, il peut être contraignant de trouver la valeur de $\langle n_t \rangle$ (et, donc, de r_V) qui minimise le temps de calcul tout en gardant l'énergie du système isolé constante – surtout lorsque cette valeur peut changer au cours de la simulation, en jouant sur la température du système par exemple –, c'est pourquoi nous nous proposons d'exposer maintenant un schéma de principe permettant d'optimiser la détermination des voisins réalisée dans ce cadre.

Notons pour commencer que pendant un incrément temporel Δt , une particule du système se déplacera au maximum d'une distance $d_{max} = v_{max} \cdot \Delta t$ où v_{max} est la vitesse de la particule la plus rapide du système considéré. Si, à l'instant $t = t_0$ de la mise à jour de la liste de l'atome central i , on a bien cerné d'une sphère de rayon r_V tous les atomes pouvant interagir avec i au cours des $\langle n_t \rangle$ incréments suivants, on peut déjà remarquer qu'à l'instant $t = t_0 + \Delta t$ certains atomes de la liste sont devenus superflus : en effet, en supposant que v_{max} est constante entre deux réinitialisations, les particules se trouvant hors de la sphère de rayon $r_V - 2 \cdot d_{max}$ n'auront plus la possibilité d'interagir avec i avant la prochaine mise à jour. On peut ainsi réduire progressivement la taille de la liste de Verlet au cours du temps en se limitant à un volume sphérique de rayon $r_V - 2 \cdot n \cdot d_{max}$, n étant le nombre d'incrémentations depuis la précédente réinitialisation de la liste (voir figure 15). Dans la mesure où ce schéma ressemble à la propagation d'un front d'onde sphérique subissant un retournement temporel, nous avons choisi pour cette procédure le nom de méthode des ondes régressives (OR). Tandis que la méthode des fleurs agissait sur la partie en $O(N^2)$ (réinitialisation) de l'algorithme de Verlet, la méthode des OR permet donc cette fois d'améliorer la partie linéaire en N du temps de calcul (voir équation [2-2a] du 2.I.1) ; il est également intéressant de noter que, contrairement à la méthode des fleurs, la méthode des OR peut être appliquée à tout type de système.

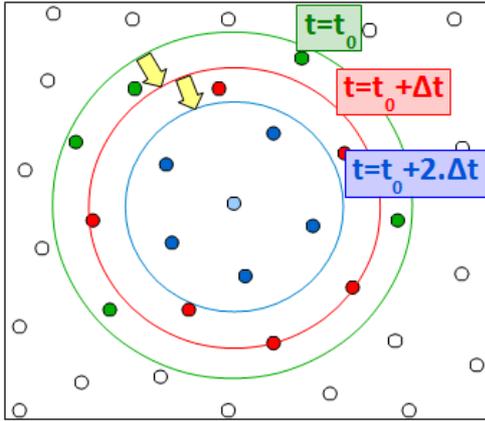


Figure 15 : Schéma de principe de la méthode des ondes régressives, en 2D : pendant la mise à jour ($t=t_0$), on construit la liste des voisins de l'atome central (bleu clair) à partir des atomes situés dans le cercle vert (de rayon r_V) ; à l'instant suivant ($t=t_0+\Delta t$), le rayon de la liste est diminué (cercle rouge), écartant de l'ancienne liste les atomes les plus éloignés (atomes verts), pour passer ensuite au cercle bleu à l'instant $t=t_0+2.\Delta t$, et ainsi de suite. Les flèches jaunes représentent la distance maximale parcourue par un atome pendant un incrément temporel Δt .

Dans l'exemple que nous venons de prendre pour expliquer la méthode, nous avons supposé que v_{max} était constante entre deux mises à jour ; on peut déterminer au choix v_{max} comme étant par exemple la vitesse de la particule la plus rapide au moment de la réinitialisation, la moyenne des vitesses maximales relevées entre la mise à jour précédente et l'instant t_0 , ou la vitesse maximale relevée depuis un instant antérieur à la mise à jour précédente, ce dernier critère étant le plus robuste.

Cette première façon de procéder, que nous appellerons dans la suite méthode des ORA, présente l'avantage de la simplicité et permet d'associer une valeur optimale de r_V en connaissant $\langle n_t \rangle$, par la relation $r_V(0)=r_C+2.\alpha_V.v_{max}.\Delta t.\langle n_t \rangle$ où α_V est un coefficient de sécurité s'il est supérieur à 1 et $(1-\alpha_V)$ est un indicateur de risque s'il est compris entre 0 et 1. On peut de même écrire le rayon de la liste considérée au $n_i^{ème}$ incrément depuis la précédente réinitialisation : $r_V(n_i)=r_V(0)-2.\alpha_{ORA}.v_{max}.\Delta t.n_i$ avec $(1-\alpha_{ORA})$ un coefficient de sécurité ($\alpha_{ORA} \leq \alpha_V$) fixé par l'expérimentateur et compris entre 0 et 1.

En prenant des valeurs neutres pour les coefficients ($\alpha_{ORA}=\alpha_V=1$), on peut néanmoins remarquer que cette méthode A est d'autant moins optimisée que la valeur de $\langle n_t \rangle$ est grande, car en réalité la valeur de la vitesse maximale des particules du système varie au cours du temps ; de plus, dans le cas critique où la moyenne des valeurs des $v_{max}(n_i)$ est supérieure à la valeur de v_{max} obtenue lors de la réinitialisation, cette méthode peut négliger définitivement des atomes dont la vitesse élevée leur aurait ensuite permis de revenir dans la liste des voisins à considérer.

Une seconde méthode, que nous nommerons méthode des ORB, consiste donc à travailler plutôt

avec un v_{max} non défini à l'avance, remis à jour à chaque incrément temporel : $v_{max}(n_i)$, permettant de gagner en robustesse. Ainsi, partant du rayon $r_V(0)$ de la liste lors de la réinitialisation, on aura $r_V(n_i) = r_V(0) - \sum_{i=1}^{n_i} 2 \cdot \alpha_{ORB} \cdot \Delta t \cdot v_{max}(i)$, où $(1 - \alpha_{ORB})$ est un coefficient de sécurité réglable par l'utilisateur et compris entre 0 et 1. La valeur de $r_V(0)$ peut être fixée par l'expérimentateur ou définie à l'aide de la relation donnée dans la méthode ORA (en gardant la condition $\alpha_V \geq \alpha_{ORB}$), qui fait intervenir v_{max} ; toutefois, puisque nous travaillerons avec des $v_{max}(n_i)$, il sera nécessaire de vérifier à chaque pas temporel que l'inégalité $r_V(n_i) \geq r_C$ est respectée, le cas contraire aboutissant à une mise à jour anticipée de la liste de Verlet.

Nous allons à présent comparer l'efficacité relative des méthodes des ORA et ORB par rapport à celle de Verlet, en examinant la différence entre les nombres de voisins testés dans chaque cas et en supposant que les paramètres choisis assurent de la robustesse de chaque méthode. Afin de faciliter la comparaison, on fixe la condition $r_V = r_V(0)$.

Dans le cas de la méthode A, on a la différence entre le rayon de la liste à t_0 et celui à l'incrément n_i :

$$d_{ORA}(n_i) = 2 \cdot \alpha_{ORA} \cdot v_{max} \cdot \Delta t \cdot n_i \quad [2-7]$$

d'où, pour un n_i donné, une économie moyenne en terme de nombre de calculs égale à :

$$\langle \Delta n_{ORA}(n_i) \rangle = \langle n_V \rangle - \langle n_{ORA}(n_i) \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot \left[(r_V)^3 - (r_V - d_{ORA}(n_i))^3 \right] \quad [2-8a]$$

$$= \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot \left[3 \cdot (r_V)^2 \cdot d_{ORA}(n_i) + 3 \cdot r_V \cdot (d_{ORA}(n_i))^2 - (d_{ORA}(n_i))^3 \right] \quad [2-8b]$$

ce qui fait, en prenant $\langle n_t \rangle$ incréments entre deux mises à jour, un gain cumulé moyen de :

$$\langle \Delta n_{ORA-Total} \rangle = 4 \pi \cdot \rho \cdot \left[(r_V)^2 \cdot \beta_{ORA}^{(1)} + r_V \cdot \beta_{ORA}^{(2)} - \frac{\beta_{ORA}^{(3)}}{3} \right] , \quad [2-9]$$

$$\text{avec } \beta_{ORA}^{(X)} = \sum_{n_i=0}^{\langle n_t \rangle} (d_{ORA}(n_i))^X = (2 \cdot \alpha_{ORA} \cdot v_{max} \cdot \Delta t)^X \cdot \sum_{n_i=0}^{\langle n_t \rangle} (n_i)^X , \quad X = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad [2-10]$$

soit, d'après la formule de Faulhaber sur les sommes de puissances :

$$\beta_{ORA}^{(1)} = \alpha_{ORA} \cdot v_{max} \cdot \Delta t \cdot \langle n_t \rangle \cdot (\langle n_t \rangle + 1) , \quad \beta_{ORA}^{(2)} = \frac{2}{3} (\alpha_{ORA} \cdot v_{max} \cdot \Delta t)^2 \cdot \langle n_t \rangle \cdot (2 \langle n_t \rangle^2 + 3 \langle n_t \rangle + 1) \quad \text{et}$$

$$\beta_{ORA}^{(3)} = 2 \cdot (\alpha_{ORA} \cdot v_{max} \cdot \Delta t)^3 \cdot \langle n_t \rangle^2 \cdot (\langle n_t \rangle^2 + 2 \langle n_t \rangle + 1) \quad [2 - 11]$$

De la même manière, pour la méthode B, on commence par poser :

$$d_{ORB}(n_i) = \sum_{i=1}^{n_i} 2 \cdot \alpha_{ORB} \cdot v_{max}(i) \cdot \Delta t \quad \text{avec } n_i > 0 \quad [2 - 12]$$

d'où

$$\langle \Delta n_{ORB}(n_i) \rangle = \langle n_V \rangle - \langle n_{ORB}(n_i) \rangle = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho \cdot [3 \cdot (r_V)^2 \cdot d_{ORB}(n_i) + 3 \cdot r_V \cdot (d_{ORB}(n_i))^2 - (d_{ORB}(n_i))^3] \quad [2 - 13]$$

et, donc, un gain cumulé moyen entre deux réinitialisations séparées par $\langle n_t \rangle$ incrémentations :

$$\langle \Delta n_{ORB-Total} \rangle = 4 \pi \cdot \rho \cdot \left[(r_V)^2 \cdot \beta_{ORB}^{(1)} + r_V \cdot \beta_{ORB}^{(2)} - \frac{\beta_{ORB}^{(3)}}{3} \right] , \quad [2 - 14]$$

$$\text{avec } \beta_{ORB}^{(X)} = \sum_{n_i=1}^{\langle n_t \rangle} (d_{ORB}(n_i))^X = (2 \cdot \alpha_{ORB} \cdot \Delta t)^X \cdot \sum_{n_i=1}^{\langle n_t \rangle} \sum_{i=1}^{n_i} (v_{max}(i))^X \quad [2 - 15a]$$

$$= (2 \cdot \alpha_{ORB} \cdot \Delta t)^X \cdot \sum_{i=1}^{\langle n_t \rangle} (n_t - i + 1) \cdot (v_{max}(i))^X \quad (X = 1, 2 \text{ ou } 3) \quad [2 - 15b]$$

Comme on pouvait s'y attendre, le gain en temps apporté par les méthodes des ORA et ORB va donc croître avec la distance maximale parcourue par une particule (donc avec la température pour un système en équilibre thermodynamique) ou la densité, et diminuer avec l'augmentation du coefficient de sécurité et de la fréquence de réinitialisation des listes de Verlet.

III-2) Avec un critère de réinitialisation :

Nous avons vu, dans la partie 2.I.1, que l'utilisation des listes de Verlet à $\langle n_t \rangle$ fixé – qui constituent des cas d'école en raison de leur simplicité – est souvent laissée de côté au profit des critères de réinitialisation, qui optimisent la méthode de Verlet. Nous allons donc nous intéresser à présent à une extension de la méthode des OR pour les algorithmes dans lesquels $\langle n_t \rangle$ n'est pas connu à l'avance.

Pour cela, nous reprenons un schéma similaire à la méthode ORB pour construire les listes aux instants t_0 , $t_0 + \Delta t$ et $t_0 + 2 \cdot \Delta t$, mais en créant cette fois trois listes distinctes et

complémentaires : la première, définie à t_0 , est analogue à la liste de Verlet au moment de la réinitialisation ; à $t_0 + \Delta t$, les atomes de la première liste situés à une distance de l'atome i comprise entre $r_V(0)$ et $r_V(1)$ sont transférés dans la deuxième liste, auparavant vide ; de même, à $t_0 + 2 \cdot \Delta t$, la troisième liste est remplie avec les atomes dont l'éloignement par rapport à i est compris entre $r_V(1)$ et $r_V(2)$, tandis que sont placés dans les première et deuxième listes les atomes dont la distance à i est inférieure à $r_V(2)$ ou supérieure à $r_V(1)$, respectivement. Dans la suite, nous désignerons ces listes par un chiffre en allant de la couche extérieure à la couche intérieure, faisant de la première liste la liste 3, de la deuxième la liste 1 et de la troisième la liste 2 (voir figure 16a). Cette manière de procéder en trois listes peut rappeler les méthodes FA ou FB (2.II.2), à ceci près que les listes sont ici complémentaires dans l'espace et dans le temps, au lieu de n'avoir qu'une complémentarité spatiale.

On note $r_{V1}(n_i)$, $r_{V2}(n_i)$ et $r_{V3}(n_i)$ les rayons des listes 1, 2 et 3 à l'incrément n_i , respectivement. Pendant les n instants suivant $t_0 + 2 \cdot \Delta t$ (n étant un entier fixé par l'utilisateur), le rayon de la liste 3 va être rétréci de $2 \cdot \alpha_{ORB} \cdot v_{max}(n_i) \cdot \Delta t$ à chaque incrément, tandis que les deux autres listes restent inchangées ; si, au $n_i^{ème}$ incrément, le critère donné par l'inégalité [2-1] du 2.I.1 n'est pas satisfait avec $d_r = \min_i (r_{V3}(i) - r_C(i))$, alors on se limite aux atomes de la liste 3 pour calculer les interactions, et on passe à l'incrément suivant (figure 16b).

Lorsque l'on arrive au $n^{ème}$ incrément et que le critère précédent n'est toujours pas respecté, la liste 1 récupère les atomes de la liste 2, cette dernière reprenant les atomes de la liste 3 qui, elle, disparaît – ou, plutôt, se confond avec la liste 2 (figure 16c). Puis, pendant les n instants suivants, le processus décrit dans le paragraphe précédent est réitéré, et ainsi de suite (figure 16d).

Dès que le critère est atteint, la liste 3 devient obsolète ; le critère est alors analysé en prenant cette fois $d_r = \min_i (r_{V2}(i) - r_C(i))$. Si ce nouveau critère n'est pas vérifié, les atomes de la liste 3 sont transférés dans la liste 2 (figure 16e), cette dernière étant par ailleurs remise à jour à l'aide d'un test de distances incluant également les atomes de la liste 1 ; l'algorithme revient alors à une étape semblable à celle de la figure 16c (ou de l'instant $t_0 + \Delta t$, si le $n^{ème}$ incrément n'avait pas été atteint). En revanche, si le critère est encore satisfait, l'ancienne valeur de d_r est remplacée par $d_r = \min_i (r_{V1}(i) - r_C(i))$; si ce critère plus large n'est pas validé, on retombe à l'étape $t = t_0$, mais s'il continue d'être vérifié la liste des voisins doit être réinitialisée.

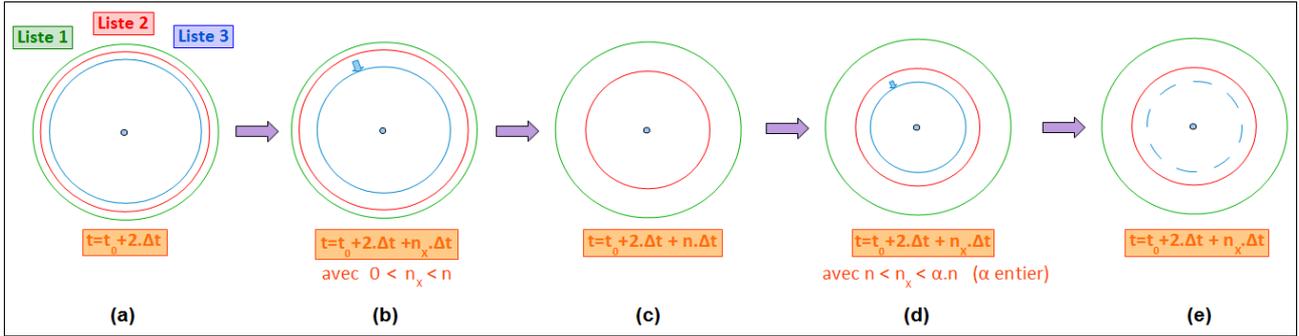


Figure 16 : Principe de la méthode des OR avec un critère de réinitialisation : a) Construction des listes à t_0 , $t_0+\Delta t$ et $t_0+2\Delta t$; b) Diminution du rayon de la liste 3 à chaque incrément ; c) Cas du $n^{\text{ème}}$ incrément : sauvegarde de la liste 3 dans la liste 2, et mise à jour de la liste 2 ; d) Diminution du rayon de la liste 3 à partir du rayon de la liste 2 ; e) Cas où la liste 3 respecte le critère de réinitialisation : absorption de la liste 3 par la liste 2.

Dans cette méthode, que nous définirons comme étant la méthode C, la liste 3 est donc celle qui reprend le rôle des listes uniques données dans les méthodes A et B. La liste 2, elle, correspond à une liste de sécurité renouvelée tous les n incréments, qui intervient lorsque la liste 3 valide le critère. La liste 1, enfin, constitue la dernière garantie d'une mise à jour non prématurée des listes de Verlet ; en effet, si nous n'avions utilisé – comme dans la méthode B – que la liste 3, la fréquence de renouvellement des listes pourrait être plus importante que dans le cas d'une simple liste de Verlet de rayon $r_V(0)$ associée à un critère de réinitialisation, rendant discutable l'optimisation de l'algorithme ainsi créé.

Mentionnons toutefois que la valeur de $r_V(0)$ peut être choisie supérieure à la valeur de r_V pour un système donné, ce qui aura pour effet de diminuer la fréquence de mise à jour des listes bien qu'augmentant le nombre moyen de voisins testés à t_0 . Une limite supérieure pour la valeur de $r_V(0)$ peut être obtenue en comparant le volume moyen par atome $\langle V_{LC} \rangle$ parcouru dans le cas d'une réinitialisation par liste de cellules au plus grand volume moyen par atome $\langle V_{rV0} \rangle$ testé avec les ORC pour le critère ; en supposant pour simplifier que le nombre moyen de voisins est proportionnel au volume parcouru par les listes, la condition $\frac{4}{3}\pi \cdot (r_V(0))^3 < 27(r_V)^3$ aboutit au critère approché $r_V(0) \leq 1,86 r_V$.

Lorsque les ressources en mémoire sont limitées, la méthode des ORC peut être transformée en une méthode à deux listes par atome, en choisissant de ne garder que la liste 1 – si le but principal

est d'éviter les mises à jour trop fréquentes – ou la liste 2 (accompagnée d'une valeur de n) – si l'on préfère une méthode adaptative –, et la liste 3.

Signalons pour terminer que les algorithmes de recherche de voisins que nous venons de développer dans les parties 2.II et 2.III ne sont pas spécifiques à la MD et peuvent être appliqués aux autres méthodes de simulation particulaire (Smoothed Particle Hydrodynamics, Dissipative Particle Dynamics...), avec les précautions mentionnées précédemment (par exemple, la nécessité de travailler sur un réseau simplement connecté, pour la méthode des fleurs).

IV) Résultats obtenus sur un exemple simple :

IV-1) Cadre de l'étude :

Afin de vérifier les propriétés (linéarisation de la méthode de Verlet, efficacité...) des méthodes présentées dans les parties 2.II et 2.III, nous les avons implémentées dans des programmes maison basiques de dynamique moléculaire, ne différant entre eux que par leur manière de traiter les listes de voisins au cours de la simulation, soit :

- méthode brute (en $N \cdot (N - 1)/2$),
- listes de cellules,
- listes de Verlet,
- méthode hybride mélangeant les listes de Verlet et celles des cellules,
- méthode des fleurs (A et B),
- méthode des ondes régressives (A et B), et
- association de la méthode des fleurs B et de la méthode des ondes régressives B.

Nous avons ensuite testé ces programmes en prenant le cas d'un système cristallin CFC dont les forces interatomiques dérivent d'un potentiel de Lennard-Jones^[28] :

$$\vec{F}_{iLJ} = -\vec{\nabla}_i \cdot V_{LJ} = -24 \varepsilon \frac{\vec{r}_{ij}}{\|\vec{r}_{ij}\|^2} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_{ij}\|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_{ij}\|} \right)^6 \right] = -\vec{F}_{jLJ} \quad [2 - 16]$$

pour un couple d'atomes $i-j$ donné, \vec{r}_{ij} étant le vecteur d'origine i liant i à j .

Les paramètres choisis sont ceux du cuivre, à savoir $\sigma=2,315 \text{ \AA}$ et $\varepsilon=0,167 \text{ eV/atome}$; des CPL ont en outre été ajoutées au système afin d'éviter les effets de surface. À l'instant $t=0$, le système est à l'équilibre à 0 K (longueur du paramètre de maille choisi : $a_0=1,1524 \cdot \sigma \cdot \sqrt{2} \text{ \AA}$) ; on apporte alors de l'énergie au système en imposant aux atomes qui le composent une distribution de Maxwell-Boltzmann à 300 K sur les vitesses (voir figure 17).

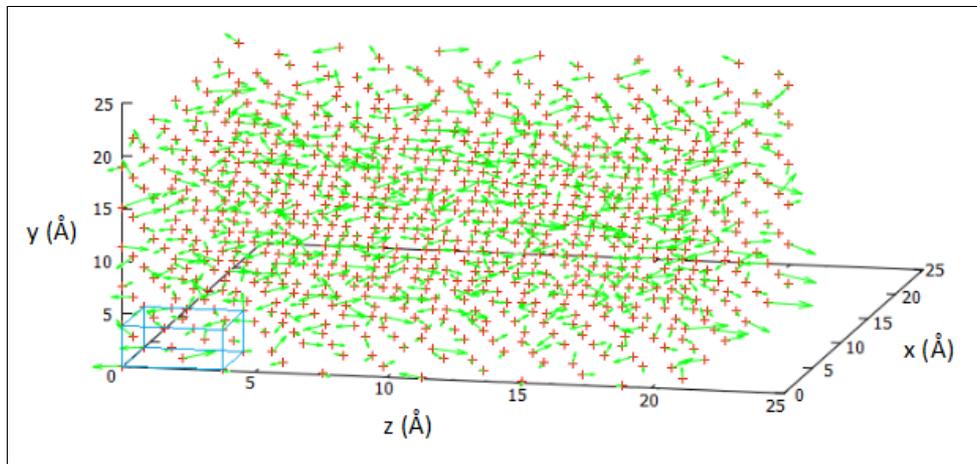


Figure 17 : Positions et distribution des vitesses à l'instant initial pour un système de 6x6x6 mailles ; le parallélépipède bleu situé dans le coin inférieur gauche représente la taille d'une maille du système.

La masse d'une particule est réglée à $m_i=63,546 \text{ u.m.a}$ et le pas temporel est fixé à $\Delta t=1,0 \text{ fs}$, ce qui est assez fin pour observer la thermalisation de la boîte en NVE pendant les 1000 incréments temporels de la simulation tout en évitant d'avoir des fluctuations trop importantes de l'énergie totale du système autour de sa valeur constante (voir figure 18).

Tous les calculs de cette section, non parallélisés, ont été lancés sur un Mac OS X Version 10.6.8, processeur Intel Core 2 Duo de 2 GHz et mémoire DDR2 SDRAM de 2GB à 667 MHz.

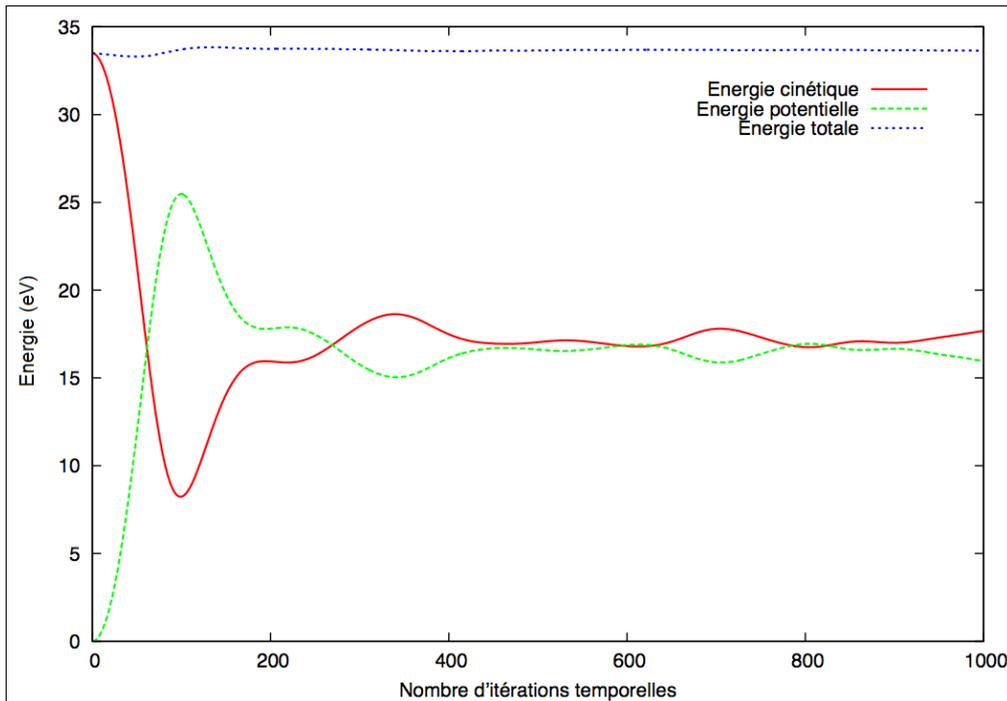


Figure 18 : Variation des énergies cinétique, potentielle et mécanique au cours du temps pour un système de 6x6x6 mailles ; après 450 itérations temporelles, les énergies cinétique et potentielle varient peu et fluctuent autour de la même valeur : l'équilibre thermodynamique est atteint. Le système présente alors une température de 150 K , due à l'équipartition des énergies cinétique à 300 K et potentielle à 0 K apportées à l'instant initial.

IV-2) Listes de Verlet et listes de cellules :

Nous avons commencé par implémenter dans notre programme les méthodes les plus connues de listes de voisins : les listes de Verlet^[18] et les listes de cellules^[94], ainsi que la méthode hybride^[101] rassemblant les points forts de ces deux algorithmes. L'évolution du temps de calcul en fonction de la taille du système est présentée, pour chacune de ces méthodes ainsi que pour la méthode brute, dans la figure 19. Afin d'être cohérents avec notre implémentation des listes de Verlet, nous avons choisi pour les listes de cellules de procéder par atome, en réalisant le test des distances sur les particules situées dans la cellule ou dans les cellules voisines de l'atome considéré (au lieu de travailler par groupes d'atomes situés dans des cellules voisines).

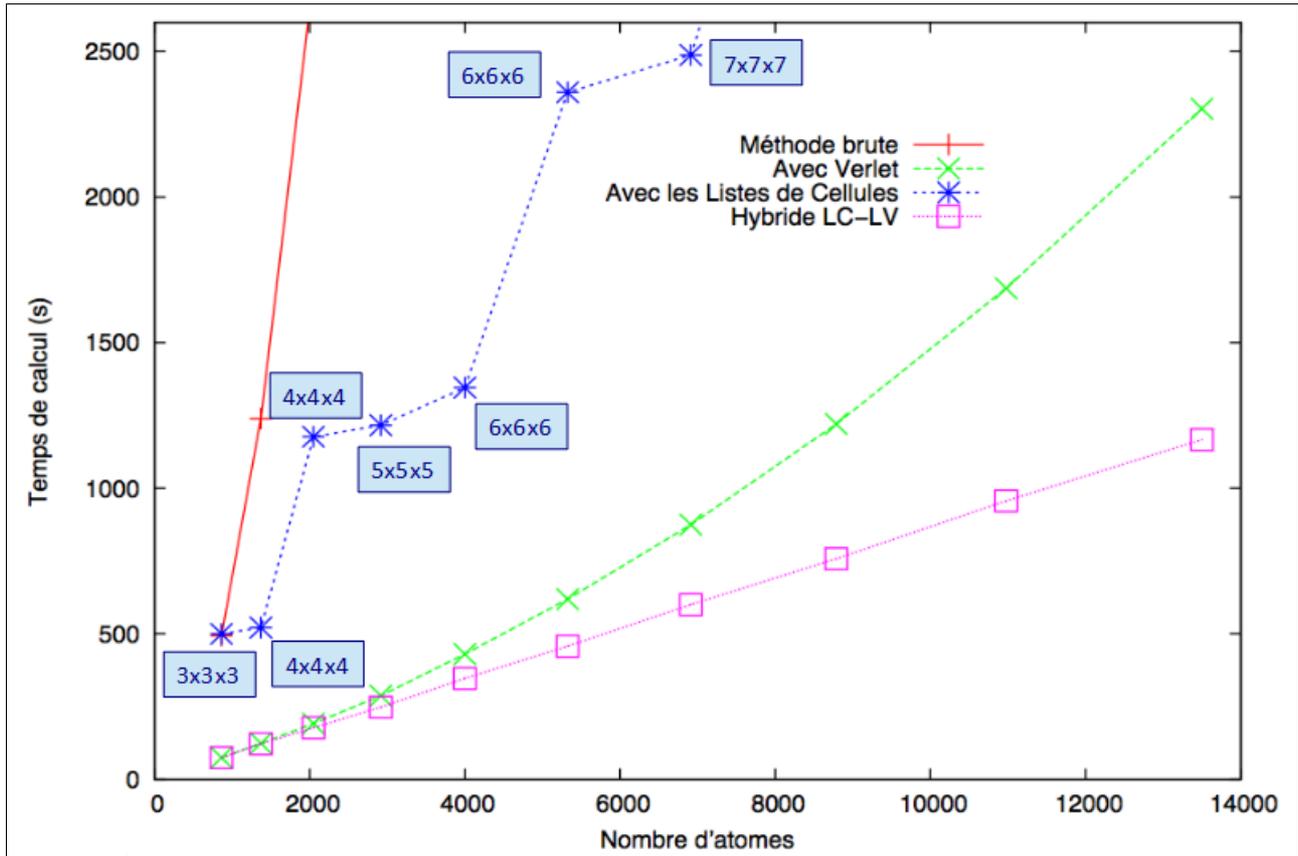


Figure 19 : Complexité temporelle des algorithmes brut, de Verlet, des listes de cellules et hybride implémentés dans notre programme de dynamique moléculaire. Pour la liste des cellules, sont indiqués dans un rectangle bleu les nombres de cellules délimitées dans les trois directions de l'espace pour une taille donnée du système.

Chaque point représente un incrément d'une maille dans les trois directions de l'espace, en partant d'un système de 6x6x6 mailles ; le rayon de coupure a été fixé à $r_c \approx 1,66 * a_0$, soit entre les cinquièmes et sixièmes voisins. Nous avons choisi de définir le rayon de Verlet par la relation

$$r_v = \frac{2,7}{2,5} * r_c \text{ afin de garder les proportions fréquemment utilisées dans le cadre du potentiel de}$$

LJ, ce qui revient – dans notre exemple – à intégrer en moyenne une couche supplémentaire de voisins au cours du temps. Pour les listes de cellules (LC), la longueur l_{LC} d'un côté de cellule cubique est définie selon l'inégalité $r_c \leq l_{LC} < 2 * r_c$ ($r_v \leq l_{LC-LV} < 2 * r_v$ pour la méthode hybride), avec la condition que l'assemblage des cellules constitue un pavage parfait de la boîte centrale.

Pour les (petites) tailles considérées ici, l'algorithme des listes de Verlet (LV), au profil

parabolique, reste plus intéressant que celui des LC en termes de temps de calcul. L'aspect en dents de scie de la complexité linéaire attendue pour la méthode des LC est dû au fait que le nombre de cellules dans chaque direction n'est pas parfaitement proportionnel à la longueur de la boîte ; on peut ainsi remarquer par exemple que, pour assurer un pavage parfait de l'espace tout en respectant les contraintes sur l_{LC} , le nombre de cellules pour un système de 7x7x7 ou 8x8x8 mailles est le même. Le nombre moyen d'atomes par cellule est alors d'environ 21 dans le premier cas contre 32 dans le second, ce qui explique le saut observé à cet endroit. Nous pouvons remarquer, enfin, que la méthode hybride permet de linéariser l'algorithme de Verlet, comme mentionné dans la partie 2.I.3.

IV-3) Méthodes des fleurs :

Les courbes de complexité temporelle des méthodes relationnelle, des fleurs A à deux listes par atome et des fleurs B à trois listes par atome (voir partie 2.II) sont présentées dans la figure 20, et comparées à celle de la méthode hybride LC-LV décrite précédemment.

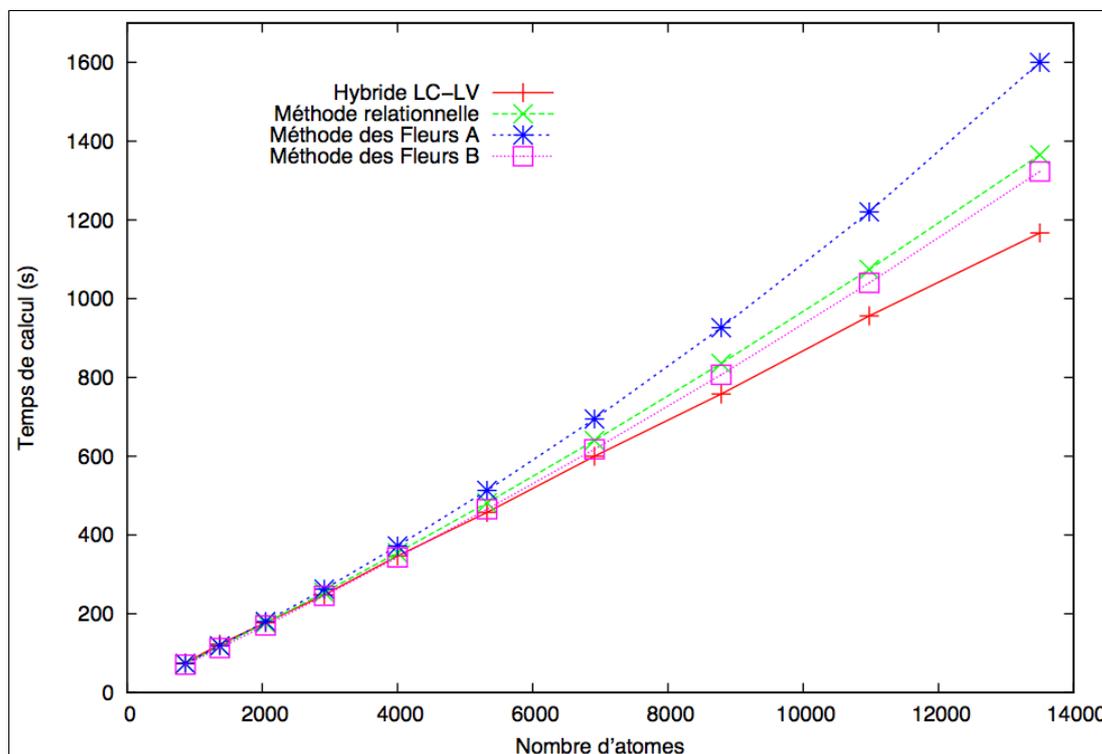


Figure 20 : Complexité temporelle des méthodes hybride LC-LV, relationnelle, FA et FB.

Les courbes de la figure 20 ont été obtenues en fixant $r_F \approx 0,854 * a_0$ pour la méthode FA (i.e.

entre les premiers et seconds voisins), ainsi que $r_{F1} \approx 0,854 * a_0$ et $r_{F2} = r_c$ pour la méthode FB. Par ailleurs, nous avons vérifié – pour la méthode FA – que l'énergie totale du système restait constante au cours du temps lorsque le test conditionnel $i > j$ était posé, i étant l'atome central et j son voisin de second degré ; de même, pour la méthode FB, nous avons posé la condition $i > j$ dans les cas où i est l'atome central et j son voisin de premier degré.

La complexité non linéaire observée est causée par la récursivité de la méthode des fleurs, qui nécessite de tester $N.(N-1)/2$ distances à $t=0$ afin d'initialiser les listes de voisins. La figure 21 montre ainsi la complexité temporelle des algorithmes de la figure 20, en ne considérant cette fois-ci que les $t > 2\Delta t$.

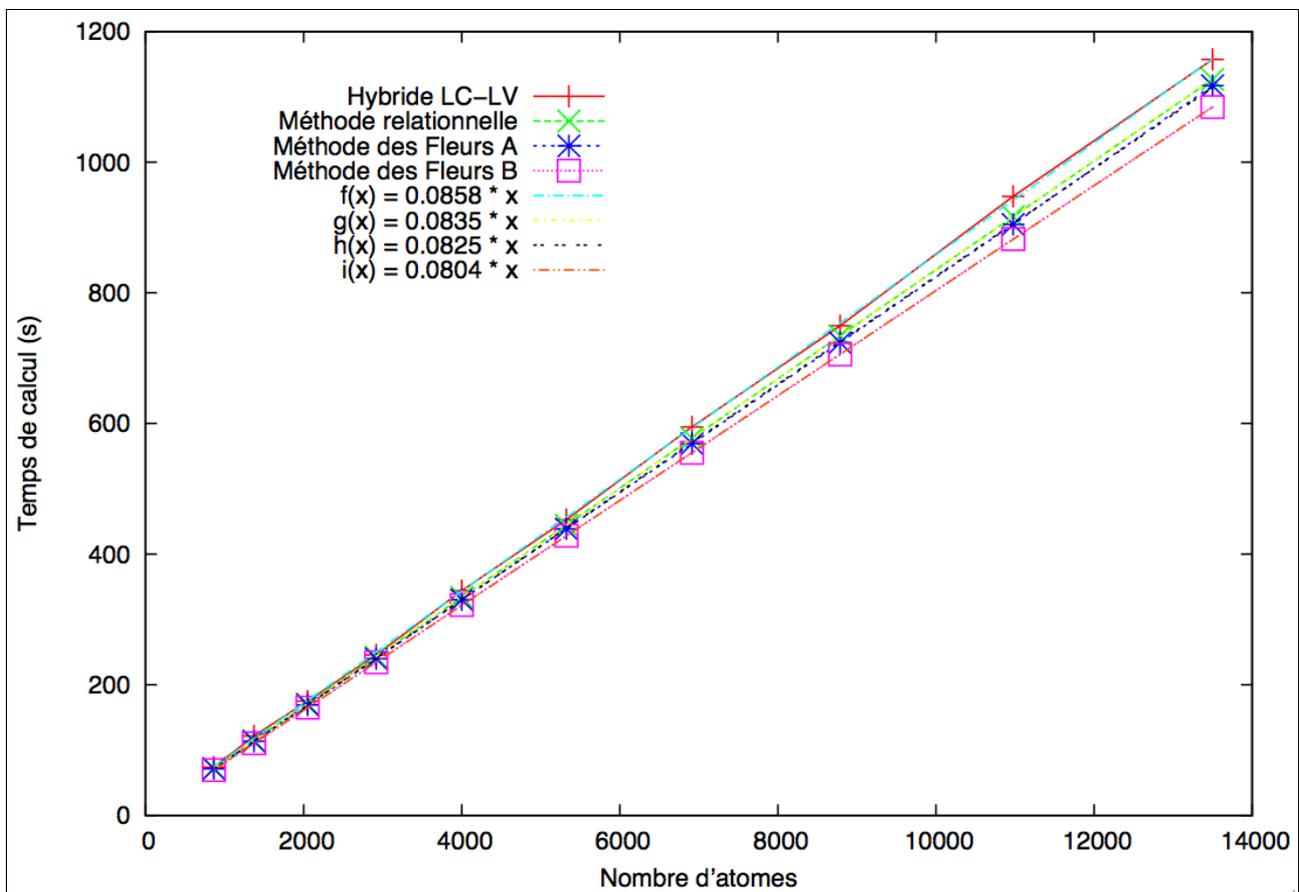


Figure 21 : Complexité temporelle des méthodes hybride LC-LV, relationnelle, FA et FB pour $t > 2\Delta t$, et courbes d'ajustement des fonctions linéaires obtenues.

Pour $t > 2\Delta t$, la méthode relationnelle permet ainsi de diviser par un facteur 1,028 le temps de calcul obtenu avec notre implémentation de la méthode hybride ; ce facteur passe à 1,04 pour la méthode des fleurs A à deux listes, et 1,067 pour la méthode des fleurs B à trois listes. Une

optimisation de l'algorithme consisterait donc à initialiser les listes à l'aide des LC, pour utiliser ensuite les fleurs B à trois listes à $t > 2\Delta t$.

IV-4) Méthodes des ondes régressives :

Afin de mesurer les effets de nos méthodes des ORA et ORB (voir partie 2.III) sur la complexité temporelle de la recherche des voisins, nous avons choisi de fixer le rayon de coupure à $r_c \approx 1,50 * a_0$ (i.e. entre les quatrièmes et cinquièmes voisins) tout en gardant le rapport

$$r_V(0) = \frac{2,7}{2,5} * r_c \text{ pour les simulations avec critère de réinitialisation, ce qui nous permet d'avoir en}$$

moyenne 24 atomes dans le volume de peau. Dans le cas des simulations à $\langle n_t \rangle$ fixé, le rayon de Verlet initial a été défini à l'aide de la relation $r_V(0) = r_c + 2 \cdot \alpha_V \cdot v_{max} \cdot \Delta t \cdot \langle n_t \rangle$.

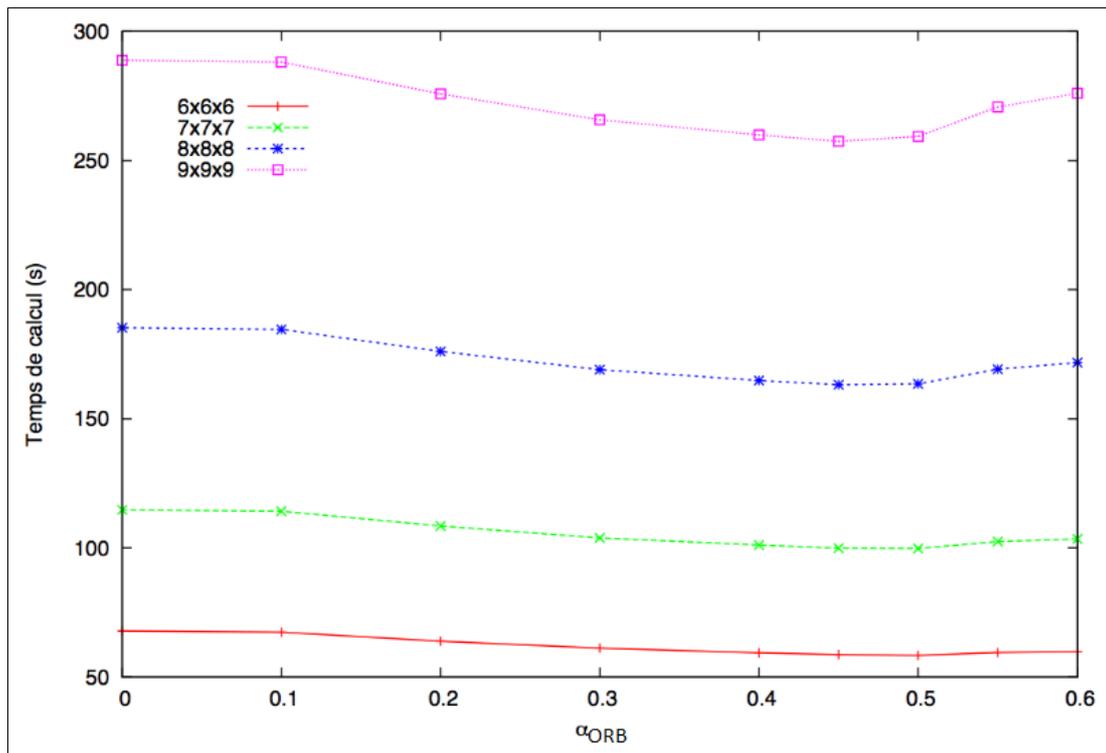


Figure 22 : Évolution du temps de calcul en fonction de α_{ORB} , pour des tailles données de système allant de 6^3 à 9^3 mailles. Lorsque α_{ORB} est trop petit, le rayon de la liste ne diminue pas assez rapidement au cours du temps, entre deux réinitialisations ; lorsque α_{ORB} est trop grand, le rayon de la liste décroît au contraire trop rapidement, ce qui aboutit à des réinitialisations anticipées par rapport au critère de Fincham et Ralston, causées par la condition $r_V(n_i) < r_c$.

La valeur des coefficients α_V et α_{ORA} a été choisie égale à 1, et celle de α_{ORB} à 0,5 après avoir vérifié l'influence de ce paramètre sur le temps de calcul (voir figure 22). Le nombre d'incrément temporels entre deux réinitialisations a été réglé à $\langle n_t \rangle = 29$, mais la réinitialisation peut être anticipée si le critère (de Fincham et Ralston^[90]) est satisfait ou si $r_V(n_i) < r_C$, ce qui nous assure de garder constante l'énergie du système au cours d'une simulation à $\langle n_t \rangle$ fixé.

Les résultats obtenus pour ces méthodes, comparés aux temps de calcul de notre implémentation de la liste de Verlet, ont été rassemblés dans la figure 23.

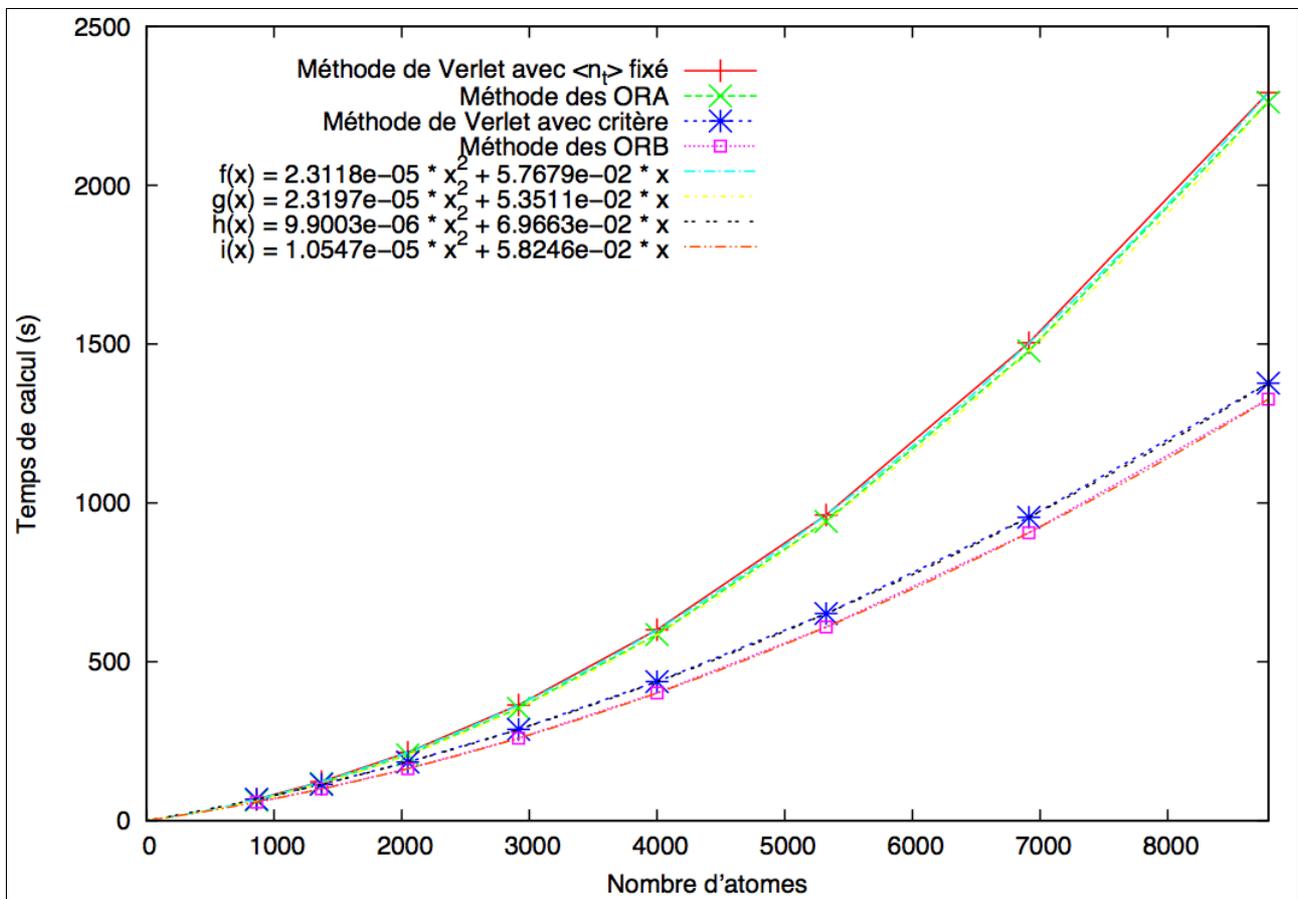


Figure 23 : Évolution du temps de calcul en fonction du nombre d'atomes (de 6^3 à 13^3 mailles) pour les méthodes de Verlet (à nombre d'incrément fixé, ou avec critère de réinitialisation), des ORA à nombre d'incrément fixé, et des ORB avec critère de réinitialisation. Les courbes d'ajustement quadratique ont été ajoutées pour chaque méthode ; l'erreur asymptotique maximale est de 0,25%.

Les équations des courbes d'ajustement permettent de se rendre compte que la méthode des OR agit principalement sur la partie linéaire du temps de calcul, comme avancé au 2.III ; dans le cas

d'un $\langle n_t \rangle$ fixé, la méthode des ORA divise par 1,078 le facteur du terme linéaire, tandis qu'avec un critère de réinitialisation la méthode des ORB atteint un gain d'un facteur 1,196. Cette différence s'explique par le fait que, dans le cas des ORA, nous avons défini la valeur de $r_V(0)$ en fonction de v_{max} : si, au début de la simulation ($t < 30\Delta t$), les $r_V(0)$ utilisés à $\langle n_t \rangle$ fixé ou avec le critère sont équivalents et ont une valeur proche de $6,10 \text{ \AA}$, pour des temps plus élevés ($t > 450\Delta t$) la valeur de $r_V(0)$ à $\langle n_t \rangle$ fixé tombe à $5,90 \text{ \AA}$, ce qui n'inclut plus – avec ou sans les ORA – les cinquièmes voisins, situés en moyenne à $5,965 \text{ \AA}$ de l'atome considéré.

La variation du facteur du terme quadratique des courbes à $\langle n_t \rangle$ fixé ou avec critère est due à la fréquence de réinitialisation moins importante dans le second cas, dans lequel les listes se mettent à jour tous les 70 pas de temps en moyenne.

IV-5) Combinaison des méthodes des fleurs et des ondes régressives :

Nous avons, enfin, implémenté la combinaison de la méthode des FB à trois listes – intervenant lors de la mise à jour des listes de voisins – et de la méthode des ORB – utilisée entre deux réinitialisations –, et vérifié l'évolution du temps de calcul en fonction de la taille du système pour $t > 2 \cdot \Delta t$, en appliquant le critère de Fincham et Ralston^[90] (figure 24). Le rayon de coupure a été réglé à $r_C \approx 1,50 * a_0$ (entre les quatrièmes et cinquièmes voisins) et le rayon de Verlet initial a été

défini comme étant $r_V(0) = \frac{2,7}{2,5} * r_C$, afin d'exacerber l'effet des ORB. Précisons pour finir que, alors que dans la méthode des OR on pouvait se limiter à une seule liste de voisins par atome – se réduisant entre deux mises à jour –, il est nécessaire dans la méthode combinant les fleurs et les OR de garder la liste des voisins à $t = t_0$ afin de pouvoir appliquer la méthode des fleurs au cours de la réinitialisation suivante, ce qui multiplie *a priori* par 2 la complexité en espace de l'algorithme ; une amélioration peut cependant être apportée en utilisant des labels booléens ou en ajoutant seulement une liste de voisins partielle par atome, qui fera office de réservoir en contenant les atomes éliminés par la méthode des ORB depuis la mise à jour précédente.

Dans la mesure où les algorithmes des fleurs et des OR agissent sur deux portions distinctes du traitement des listes de voisins, on peut remarquer sur la figure 24 que le gain en temps apporté par la combinaison des FB et des ORB est égal à la somme des gains temporels de ces deux méthodes prises individuellement.

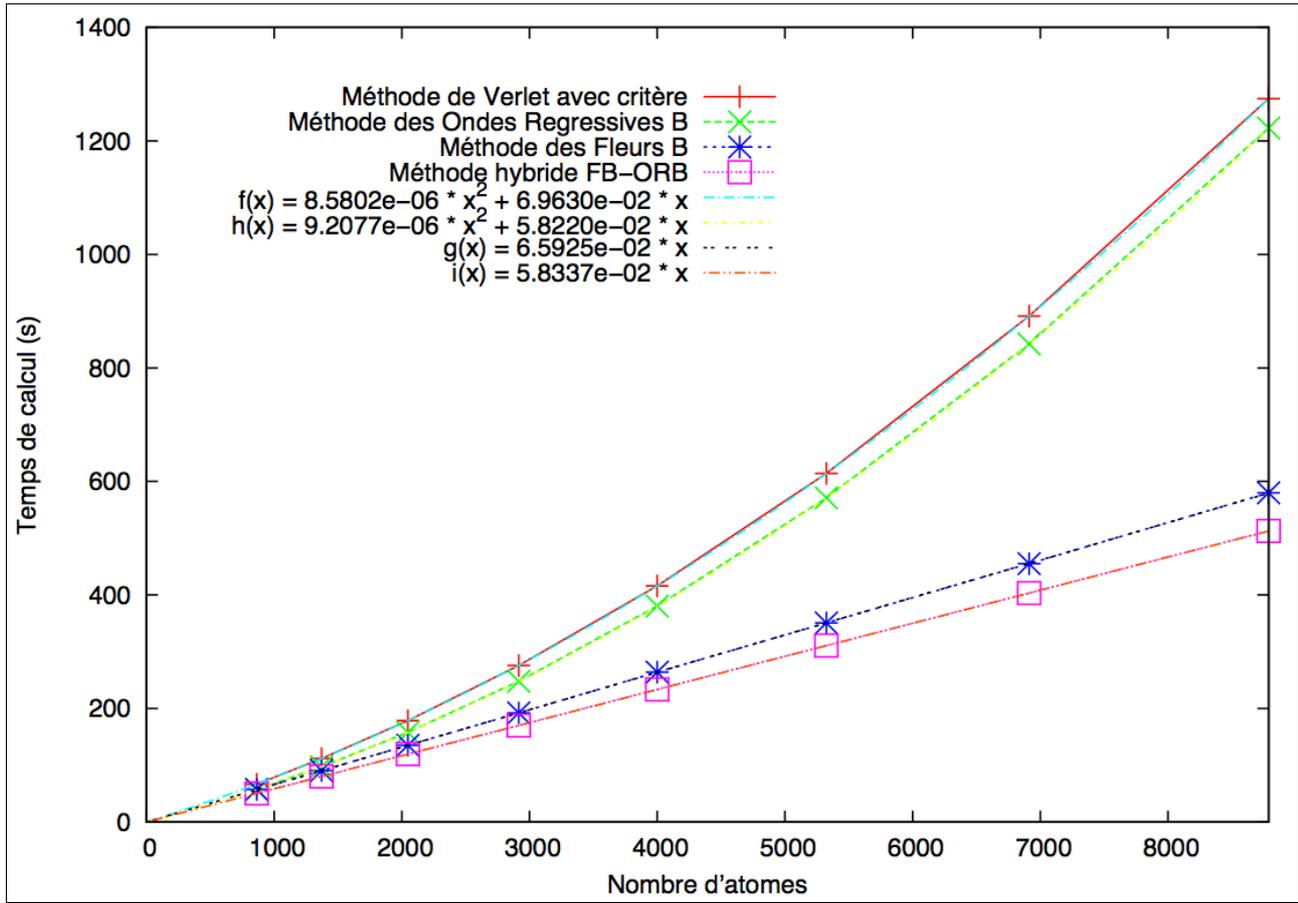


Figure 24 : Courbes de complexité temporelle (à $t > 2\Delta t$) des méthodes des listes de Verlet, des ORB, des FB et de la combinaison FB-ORB, avec application du critère de Fincham et Ralston. Des courbes d'ajustement quadratique accompagnent les méthodes en $O(N^2)$ (Verlet et ORB), tandis que les méthodes faisant intervenir les FB sont associées à des courbes d'ajustement linéaire ; la valeur maximale de l'erreur asymptotique standard sur un facteur d'ajustement est d'environ 0,09%.

Mentionnons, pour terminer, que nous avons également implémenté le critère proposé au 2.I.1, mais notre algorithme ne nous a pas permis de gagner en temps de calcul pour l'exemple que nous avons choisi de traiter dans la partie 2.IV. Son utilisation pourrait néanmoins s'avérer adaptée aux cas des fluides lorsque le système a une distribution étendue (en termes d'amplitude) et mélangée (dans l'espace) des vitesses de ses particules.

Chapitre 3 : Création et caractérisation de l'interface silice-silicium

Dans ce chapitre, nous présenterons le modèle d'interface que nous avons construit ainsi que sa caractérisation. Pour cela, après avoir exposé les principaux modèles existants pour l'interface $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$, nous expliquerons le choix du potentiel interatomique que nous avons utilisé dans nos simulations de MD. Nous détaillerons ensuite, dans une troisième partie, la méthode que nous nous sommes fixée pour construire nos systèmes, puis nous proposerons une manière de caractériser l'interface ainsi formée. Le calcul de la résistance thermique d'interface sera traité dans le chapitre 4.

La plupart des simulations en NVE et NVT de cette thèse (chapitres 3 et 4) ont été réalisées avec notre code maison *MoDyC* – *Molecular Dynamics Code*, un code mixte fortran/fortran90 développé par Évelyne Lampin et utilisant la méthode du Leap Frog^[61,62] comme algorithme d'intégration (voir la partie 1.VI) – ; les simulations en NPT et $N\sigma T$, elles, ont été menées à l'aide de la version 3 de *DL_Poly*^[106]. Par défaut, la valeur du pas temporel est réglée à 0,25 fs .

I) Les modèles de l'interface silice-silicium :

En raison de son importance capitale pour la microélectronique depuis son origine et – plus récemment – du potentiel offert par de nouveaux composants nanostructurés à base de silicium, l'interface $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$ a fait l'objet de nombreuses études expérimentales visant à mettre en évidence sa structure : microscopie électronique en transmission (TEM) ou à effet tunnel (*scanning tunneling microscopy*, STM), spectrométrie photoélectronique X (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), etc. (voir l'article de Himpsel *et al.*^[107] qui, en 1988, recensait déjà une douzaine de méthodes différentes employées pour étudier la géométrie, la rugosité ou l'épaisseur de l'interface silice-

silicium).

Les données recueillies ont ainsi abouti à des modèles d'interface plus ou moins abrupte, allant jusqu'à 8 Å d'épaisseur ; ces résultats peuvent dépendre de la technique de mesure aussi bien que du procédé expérimental suivi pour fabriquer l'échantillon testé. À notre connaissance – et malgré les efforts engagés durant les dernières décennies – la structure de cette interface n'a donc pas encore été complètement identifiée ; ce défaut de résultats expérimentaux s'explique également par la nature amorphe de la partie silice, et la difficulté d'obtenir des mesures sur des interfaces enterrées^[108].

Plusieurs modèles ont néanmoins été développés, en se basant notamment sur des résultats de simulations de MD ou de MC pour reproduire certaines données expérimentales. Tu et Tersoff^[109] se sont ainsi appuyés sur des considérations énergétiques en MC pour proposer un modèle d'interface sans défaut de coordination, dont la distribution des énergies est compatible avec les expériences de microscopie électronique ou de diffraction à rayons X. De même, Ourmazd *et al.*^[110] ont exploité des observations de TEM haute résolution (HRTEM) pour avancer l'idée d'une interface adoptant une forme cristalline du dioxyde de silicium, la tridymite (voir figure 25), permettant de lier le silicium cristallin à la silice amorphe, sur une épaisseur de 5 Å ; la présence d'une couche cristalline au niveau de l'interface *cSi-aSiO₂* (plaque de silicium monocristallin oxydée à 800°C dans une atmosphère N₂/O₂) a également été confirmée par les travaux de Donnadiou *et al.*^[111], liant HRTEM et diffraction électronique.

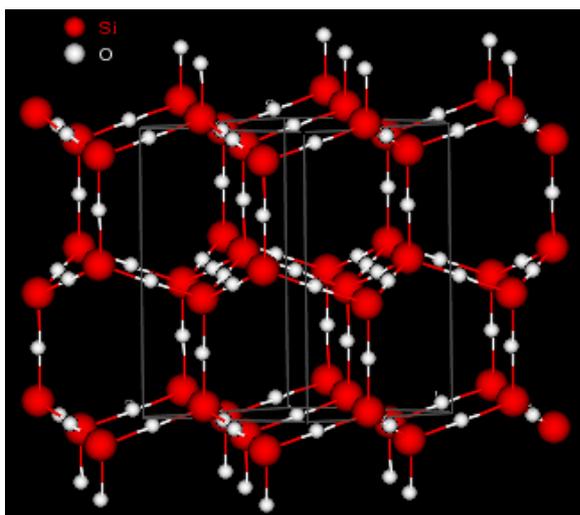


Figure 25 : Structure atomique de la tridymite, présente dans le modèle d'interface d'Ourmazd *et al.*^[110]

Les expériences de spectroscopie de photoémission (ou *photoelectron spectroscopy*, PES) ont,

elles, mis en évidence la présence d'atomes de silicium partiellement oxydés (Si^{+1} , Si^{+2} et Si^{+3} , présents en quantités comparables) au niveau de l'interface, pour une épaisseur de transition $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$ estimée entre 5 et 8 Å^[112]. Pasquarello *et al.*^[108] ont ainsi proposé plusieurs modèles d'interfaces prenant la forme d'un dioxyde de silicium amorphe, au niveau de la transition Si-SiO₂, rejetant l'idée d'une structure organisée^[113].

Une alternative consiste à modéliser le processus d'oxydation lui-même. L'oxydation des plaquettes de silicium est généralement réalisée à l'aide d'une oxydation thermique, en mettant la plaque de silicium monocristallin en présence de dioxygène (oxydation sèche) ou de vapeur d'eau (oxydation humide), à une température comprise entre 800 et 1200°C afin de favoriser la réaction de l'agent oxydant avec la surface de la plaque. Le processus d'oxydation correspondant est simplifié grâce à l'utilisation du modèle de Deal-Grove^[114] (voir la figure 26), qui suppose que l'oxydation se produit en trois étapes : l'espèce oxydante est d'abord diffusée du gaz jusqu'à la surface de l'échantillon, puis se diffuse à travers la couche d'oxyde (si elle existe) jusqu'à l'interface oxyde-substrat, avant de réagir avec le substrat.

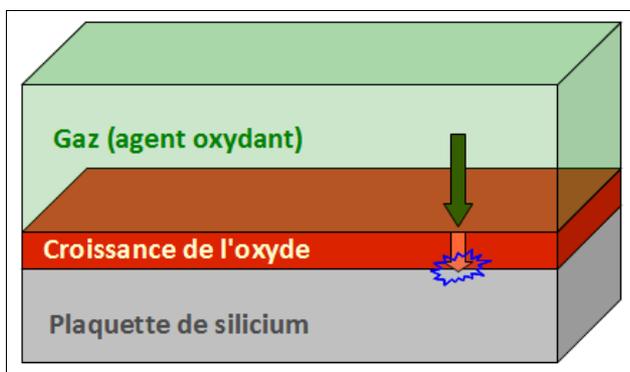


Figure 26 : Oxydation thermique et modèle de Deal-Grove^[114] : la flèche verte représente la première étape (diffusion dans le gaz), la flèche orange montre la deuxième étape (diffusion dans l'oxyde formé), et l'étoile bleue désigne la réaction avec la partie de la plaquette en contact direct avec l'oxyde.

L'idée d'une oxydation naissant à l'interface oxyde-substrat apparaît également dans des modèles d'oxydation utilisés en MC^[115] ou en MD, avec par exemple Watanabe et Ohdomari^[116], qui se basent sur une insertion aléatoire d'atomes d'oxygène venant casser des liaisons Si-Si à l'interface oxyde- $c\text{Si}$, pour former progressivement la couche de SiO₂. Cette manière de procéder, néanmoins, a tendance à augmenter les contraintes au sein de l'oxyde créé.

Le recours à l'*ab initio* permet de prendre en compte les effets quantiques qui entrent en jeu, mais se trouve limité à des systèmes ne comportant que quelques centaines d'atomes^[117]. Ces systèmes peuvent ensuite être utilisés dans des codes de Monte Carlo afin de simuler plus d'événements^[118].

Toutefois, la difficulté de ces approches est d'arriver à obtenir une couche à la fois épaisse et présentant une structure (distances radiales et angulaires, etc.) proche de la réalité.

Afin de garantir la structure de la silice amorphe, nous avons choisi de ne pas simuler l'oxydation du silicium, mais de former l'interface *a posteriori* par la mise en contact d'un bloc de *c*Si et d'un bloc de *a*SiO₂, comme nous le détaillerons dans la sous-partie 3.III.

II) Choix du potentiel interatomique :

II-1) Justification :

La taille de nos systèmes, comptant plusieurs centaines de milliers d'atomes, nous a conduits à privilégier l'utilisation de potentiels empiriques, dans le cadre de la MD classique. Si – comme nous l'avons vu dans la partie 1.III – le comportement d'un gaz rare à l'équilibre thermodynamique peut être simulé à l'aide d'un simple potentiel de Lennard-Jones (LJ)^[18], la structure diamant du silicium cristallin, elle, nécessite la présence de termes angulaires dans le potentiel. L'importance du silicium et de sa forme oxydée – la silice – dans l'électronique a favorisé l'émergence et la paramétrisation de plusieurs potentiels interatomiques visant à simuler le comportement de chacun de ces matériaux :

- pour le *c*Si, nous pouvons ainsi citer notamment les potentiels de Tersoff^[32], Stillinger-Weber (SW)^[29], Biswas-Hamann^[119], Lenosky *et al.*^[120] ou EDIP^[121,122] ;
- pour la silice, on peut trouver par exemple les potentiels de Tsuneyuki *et al.*^[123] ou Vashishta *et al.*^[124], mais le potentiel le plus couramment utilisé est celui de van Beest – Kramer – van Santen (BKS)^[125], par ailleurs validé à l'aide d'une approche mixte MD/ab initio^[126] ; des paramétrisations pour la silice de potentiels développés pour le silicium ont également vu le jour, comme celles de Watanabe *et al.*^[127] (à partir de Stillinger-Weber), d'Umeno *et al.*^[128] ou de Munetoh *et al.*^[105] (à partir de Tersoff)...

Dans le cas particulier de systèmes hétérogènes, il est important de recourir à des potentiels ayant une forme similaire pour tous les matériaux en contact, afin d'éviter les artefacts dus à un brusque

changement de potentiel au niveau de l'interface. Dans cette optique, il nous était impossible d'exploiter le potentiel BKS^[125], car il n'est pas – à notre connaissance – transférable au cas du *c*Si.

Par ailleurs, il a été montré^[129] que le potentiel de Tersoff reproduisait mieux le comportement du Si amorphe que le potentiel SW, ce qui nous a semblé être un avantage non négligeable pour la partie vitreuse de nos systèmes. De plus, le fait que Tersoff prenne en compte les différents états de liaison d'un atome le rend également intéressant pour l'étude des interfaces, qui présentent des changements localisés de coordination^[130]. Nous avons ainsi opté pour cette forme de potentiel.

Nous avons ensuite testé la paramétrisation de Umeno *et al.*^[128] ; la fonction de corrélation des paires (PCF) a alors mis en évidence, dans le cas d'une interface *c*Si-*a*SiO₂, la présence de pics anormaux à des distances inférieures à 1 Å (voir figure 27), après équilibration du système en NVT.

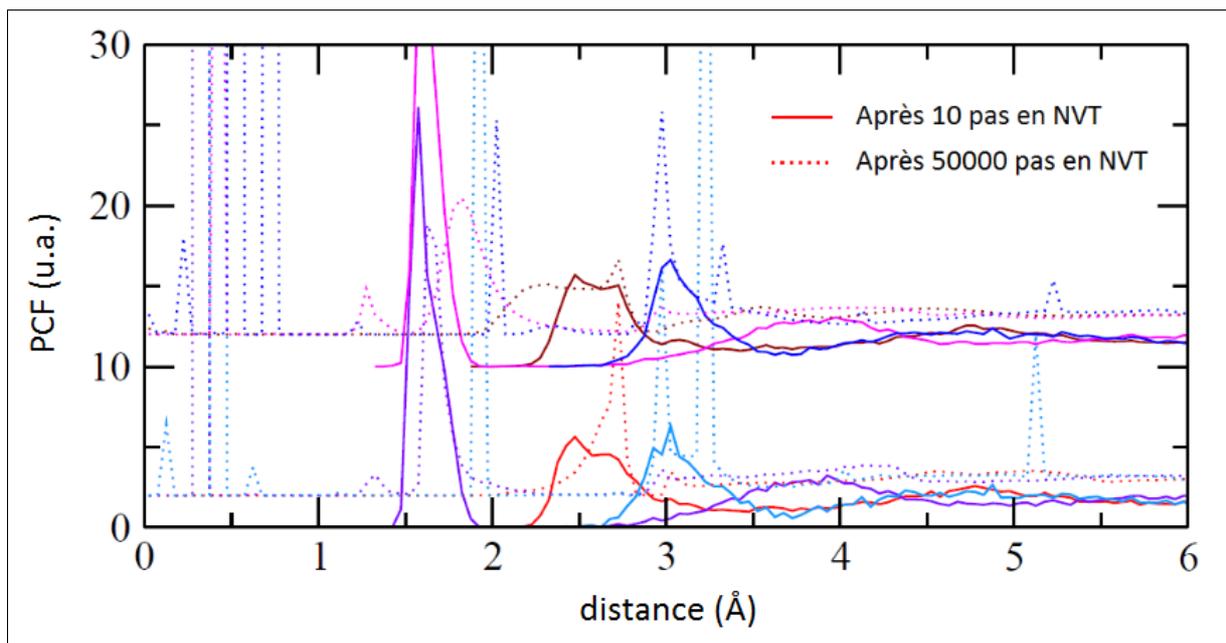


Figure 27 : Exemple de PCF obtenue au niveau d'une interface silice-silicium avec le potentiel d'Umeno *et al.* Les courbes en trait continu représentent les PCF partielles du système de départ, tandis que les pointillés correspondent aux PCF partielles après équilibration.

Le même test réalisé avec le potentiel de Munetoh *et al.*^[105] n'entraîne pas l'apparition de ces liaisons fortement répulsives, c'est pourquoi nous avons préféré travailler avec ce dernier potentiel pour l'étude de l'interface.

II-2) Forme du potentiel :

Le potentiel de Tersoff^[32] écrit l'énergie potentielle du système sous la forme :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad [3-1]$$

où l'énergie E du système est la somme des énergies atomiques E_i déduites des interactions V_{ij} de l'atome i avec chacun de ses voisins j .

V_{ij} est constitué d'un terme attractif $f_A(r_{ij})$ et d'un terme répulsif $f_R(r_{ij})$:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot f_A(r_{ij})] , \quad [3-2]$$

avec $f_R(r_{ij}) = A_{ij} \cdot \exp(-\lambda_{ij} \cdot r_{ij})$ et $f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \cdot \exp(-\mu_{ij} \cdot r_{ij})$, où r_{ij} est la distance entre les atomes i et j .

La fonction de coupure $f_C(r_{ij})$ permet de négliger les interactions à longue portée, elle est définie comme

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \cos\left(\pi \cdot \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right) & \text{pour } R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0 & \text{pour } r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad [3-3]$$

λ_{ij} , μ_{ij} , A_{ij} , B_{ij} , R_{ij} et S_{ij} sont des paramètres qui dépendent de la nature des atomes i et j selon une moyenne arithmétique ou géométrique des paramètres λ , μ , A , B , R et S :

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} ; \quad \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \quad [3-4a]$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i \cdot A_j} ; \quad B_{ij} = \sqrt{B_i \cdot B_j} \quad [3-4b]$$

$$R_{ij} = \sqrt{R_i \cdot R_j} ; \quad S_{ij} = \sqrt{S_i \cdot S_j} . \quad [3-4c]$$

Le terme b_{ij} qui apparaît dans [3-2] contient les interactions à trois corps du potentiel :

$$b_{ij} = \chi_{ij} \cdot \left(1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-\frac{1}{2 \cdot n_i}} \quad [3-5]$$

$$\text{avec } \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \cdot g(\theta_{ijk}) \quad , \quad [3-6]$$

où g , fonction de l'angle θ_{ijk} (de sommet i) formé par l'atome i avec ses voisins j et k , est donnée par :

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2} \quad [3-7]$$

Le terme χ_{ij} , déjà présent dans la modélisation des alliages Si-C ou Si-Ge par Tersoff^[131] et repris dans [3-5] par Munetoh *et al.* pour les systèmes Si-O, permet de prendre en compte les effets du transfert de charge entre des atomes de natures différentes ($\chi_{Oo} = \chi_{SiSi} = 1$).

Les paramètres sont ajustés sur les paramètres de maille à l'équilibre et les constantes élastiques à faible déformation ; les valeurs des différents paramètres pour un atome de silicium ou d'oxygène sont données dans le tableau 1.

Paramètre	Silicium	Oxygène
A	$1,8308 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$	$1,88255 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$
B	$4,7118 \cdot 10^2 \text{ eV}$	$2,18787 \cdot 10^2 \text{ eV}$
λ	$2,4799 \text{ \AA}^{-1}$	$4,17108 \text{ \AA}^{-1}$
μ	$1,7322 \text{ \AA}^{-1}$	$2,35692 \text{ \AA}^{-1}$
β	$1,1000 \cdot 10^{-6}$	$1,1632 \cdot 10^{-7}$
n	$7,8734 \cdot 10^{-1}$	1,04968
c	$1,0039 \cdot 10^5$	$6,46921 \cdot 10^4$
d	$1,6217 \cdot 10^1$	4,11127
h	$-5.9825 \cdot 10^{-1}$	$-8,45922 \cdot 10^{-1}$
R	2,7 \AA	1,7 \AA
S	2,8 \AA	2,0 \AA
$\chi_{Si-O} = 1,17945$		

Tableau 1 : Valeurs des différents paramètres du potentiel selon la nature des atomes considérés, d'après Tersoff^[32] et Munetoh *et al.*^[105]

Il est à noter que la paramétrisation proposée dans la publication de Munetoh *et al.* diminuait de 0,2 Å la valeur du paramètre R par rapport aux données initiales de Tersoff pour le Si. Cela nous a semblé être une modification non justifiée qui conduisait par ailleurs à changer la valeur de la conductivité thermique du silicium massif, c'est pourquoi nous avons préféré garder la valeur de Tersoff.

III) Méthode de création du système :

Pour former le système $c\text{Si-}a\text{SiO}_2$, nous avons donc d'abord construit de manière indépendante les blocs de silicium cristallin et de silice amorphe ; les simulations ont toutes été réalisées avec des conditions aux limites périodiques parallélépipédiques afin de se rapprocher du comportement des solides massifs.

La silice avait été formée antérieurement à cette thèse en utilisant le potentiel de BKS^[125] sur un bloc d'alpha-cristobalite à 0 K , soumis à un recuit à haute température ($T > 4000$ K) puis à une trempe afin de solidifier la structure désordonnée à température ambiante (les détails concernant la formation du bloc d'amorphe sont donnés dans la référence [132]). Dans la mesure où ce système avait été formé à l'aide d'un potentiel différent de celui que nous voulions utiliser, nous avons donc équilibré ce bloc de silice amorphe avec le potentiel paramétré par Munetoh *et al.* ; la figure 28 montre les caractéristiques de l'amorphe ainsi obtenu.

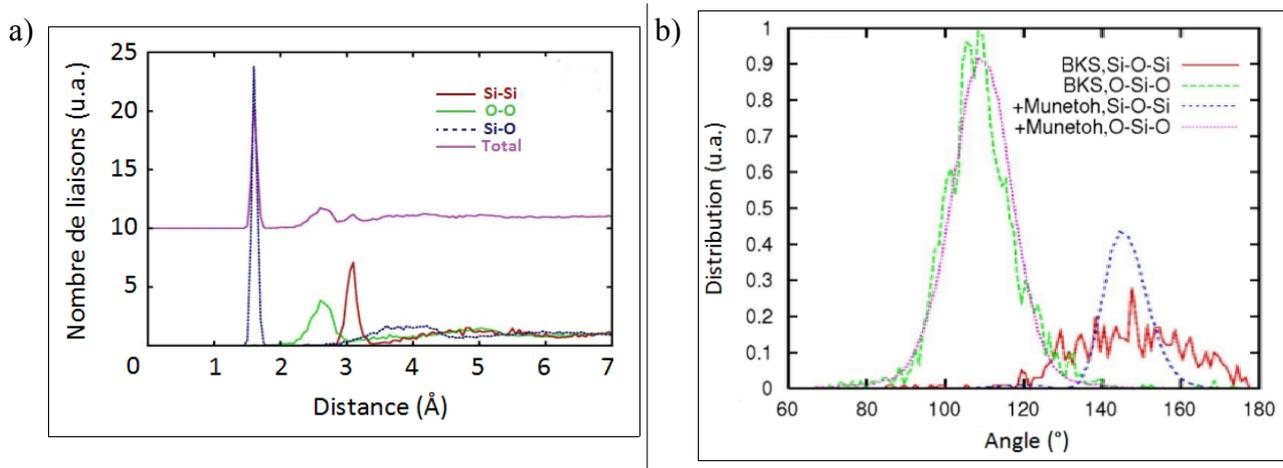


Figure 28 : Caractérisations structurales de la silice amorphe après équilibration avec le potentiel de Munetoh *et al.*^[105] : a) PCF et b) ADF du système après fusion puis trempe (500 K) ; l'ADF du système avant équilibration (i.e. équilibré avec le potentiel BKS) est également présentée dans la figure b.

Les fonctions de corrélation de paires (PCF) montrent un pic distinct de premiers voisins ; on note également sur les fonctions de distributions angulaires (ADF) un élargissement de 10 à 20° autour des valeurs angulaires de la silice cristalline (par exemple l'angle tétraédrique de 109,5° pour un atome central de silicium). Ces caractéristiques, attendues dans un matériau amorphe, sont donc bien présentes dans les systèmes équilibrés avec le potentiel de Tersoff paramétré par Munetoh, sans que les états de charge ne soient explicitement contenus dans ce potentiel. La figure 28 montre par ailleurs qu'il y a peu de différences entre les angles O-Si-O d'un amorphe modélisé par le potentiel de BKS et ceux de Munetoh, alors que la distribution des angles Si-O-Si est plus étroite avec ce dernier potentiel. Il semble difficile de prévoir quelle incidence peut avoir ce resserrement de la distribution angulaire, mais il convient de garder ce point à l'esprit lors de l'utilisation du modèle de silice amorphe.

Pour nos simulations de MD en thermique (voir chapitre 4), nous avons l'intention de créer plusieurs systèmes en jouant sur la section et l'épaisseur du bloc d'amorphe. Nous avons donc formé des systèmes dans lesquels le bloc de silice de départ^[132], un cube de 23 Å de côté obtenu à l'aide de CPL, était dupliqué m , n et p fois (m , n et p entiers) selon les directions x , y et z respectivement.

Le fait d'accoler des blocs formés en CPL permet ainsi d'éviter les effets d'interface lors de la mise en contact des blocs ; autrement dit, les grandeurs liées à la propagation de la chaleur – comme la densité, la capacité thermique à température donnée ou la conductivité en régime Fourier – restent constantes dans l'espace, y compris au niveau de la jonction entre les blocs. Bien que l'amorphe obtenu par cette méthode soit homogène, il est à noter que cette étape introduit une périodicité dans notre système, qui sera effacée lors du recuit.

Le bloc de $a\text{SiO}_2$ est ensuite étiré (resp. comprimé) dans la direction z et comprimé (resp. étiré) dans les directions x et y afin de lui donner la même taille de section que le bloc de $c\text{Si}$ (fixée par la valeur du paramètre de maille à la température à laquelle sera réalisée la simulation d'Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics – AEMD –, voir 4.III) auquel on veut l'accoler, tout en conservant son volume. Pour cela, nous avons défini la position des centres d'homothétie x_{fixe} , y_{fixe} et z_{fixe} , permettant d'obtenir les rapports r_x , r_y et r_z :

$$r_x = L_{x-c\text{Si}} / L_{x-a\text{SiO}_2} \quad [3 - 8a]$$

$$r_y = L_{y-cSi} / L_{y-aSiO_2} \quad [3 - 8b]$$

$$r_z = L_{z-cible} / L_{z-aSiO_2} \quad [3 - 8c]$$

où les L_{i-j} sont les dimensions du matériau j ($aSiO_2$ ou cSi) dans la direction i avant la transformation, et $L_{z-cible}$ est la longueur de l'amorphe à atteindre selon z pour conserver le volume d'amorphe V_{aSiO_2} avec les contraintes sur la section S_{xy} du cSi :

$$L_{z-cible} = V_{aSiO_2} / S_{xy} \quad [3 - 9]$$

Partant du vecteur position de départ $\vec{q}_D(x_D, y_D, z_D)$, les nouvelles positions $\vec{q}_A(x_A, y_A, z_A)$ sont alors données dans la direction i par la relation :

$$r_i = (i_A - i_{fixe}) / (i_D - i_{fixe}) \quad [3 - 10]$$

La partie silicium cristallin, de section identique à celle du bloc d'amorphe, a ensuite été accolée à une distance de 1,5 Å de chacune des deux faces du parallélépipède de $aSiO_2$ perpendiculaires à l'axe z portant l'orientation [001] du cristal ; cette distance permet ainsi de lier les deux blocs entre eux (afin d'éviter la dérive d'un bloc par rapport à l'autre) sans trop les contraindre au niveau de l'interface, perpendiculaire à l'axe z . Le système obtenu est ensuite équilibré en NVT à 500 K pendant 4000 pas de 0,25 fs puis relaxé en NσT (avec une pression nulle selon l'axe z) pendant 9 ps, avant d'être soumis à une rampe de température allant de 500 K à 2000 K puis retombant à 500 K par paliers de 100 K (voir figure 29). Chaque palier est équilibré en NσT pendant 20 ps ; dans ces simulations en NσT, nous avons annulé la pression dans la seule direction z afin de permettre au système d'arranger ses liaisons pour minimiser l'énergie au niveau de l'interface. Les températures les plus élevées de la rampe, en plus de favoriser les liaisons pour combler les vides au niveau de l'interface, diminuent également les effets induits par la périodicité que nous avons introduite dans notre amorphe pour obtenir des blocs de longueurs différentes selon z ; d'autre part, les étapes de NσT nous assurent que les contraintes orthogonales à la jonction entre les blocs sont minimisées pendant la formation de l'interface.

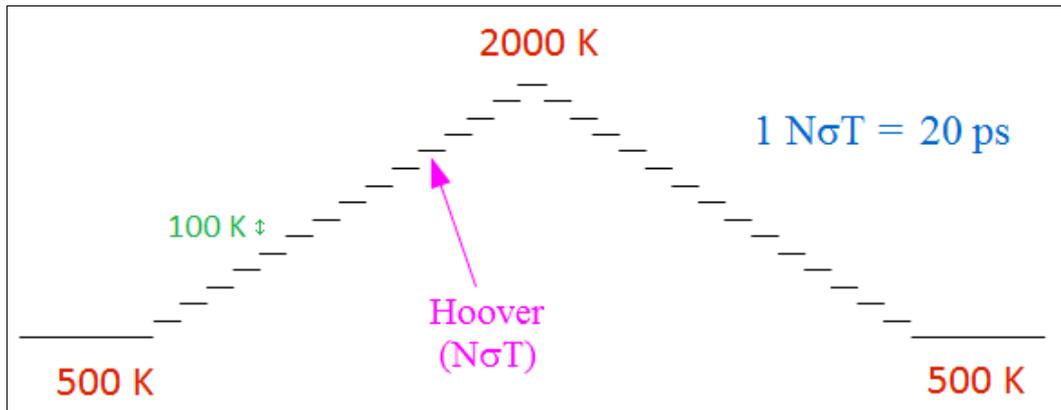


Figure 29 : Schéma des recuits thermiques par paliers pour la formation des interfaces cSi-aSiO₂.

L'exemple d'une interface obtenue dans le cas où $m=n=p=2$, avec une section de 8x8 mailles pour la partie cristalline, est montré dans la figure 30.

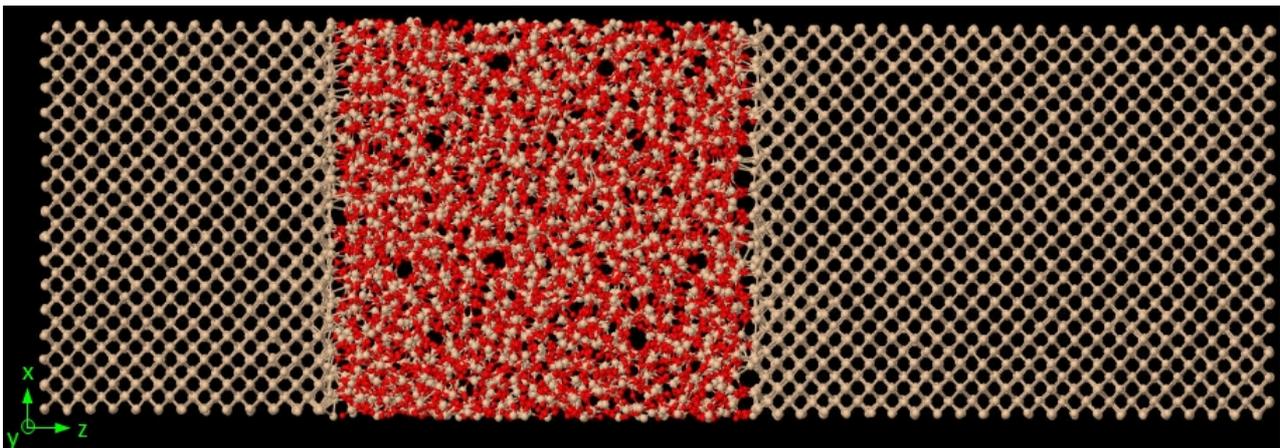


Figure 30 : Exemple de système cSi-aSiO₂ directement issu de la rampe de recuits. Les sphères beiges représentent les atomes de silicium, et les rouges matérialisent les atomes d'oxygène.

IV) Une caractérisation de l'interface : la représentation $E_p(z)$:

IV-1) Introduction et principe :

En MD classique, où l'on a directement accès aux positions des atomes qui composent le système, la caractérisation structurelle des matériaux homogènes se base généralement sur des fonctions

issues de l'espace direct (PCF ou RDF, ADF, statistique d'anneaux pour les amorphes^[133]) ou réciproque (facteur de structure). Nous avons ainsi cherché à caractériser l'interface en étudiant l'évolution selon z de plusieurs grandeurs, comme le nombre de liaisons pendantes, le nombre de liaisons normales ou parallèles à l'interface, ou les angles des triplets ; nous nous sommes également intéressés à la distribution des vides au niveau de l'interface, en calculant la distance avec l'atome le plus proche de points choisis de manière aléatoire (voir figure 31). Le système étudié pour tracer ces courbes se limite au dernier plan cristallin et aux atomes de la silice situés à une abscisse Δz de moins de 3 Å de ce plan, environ.

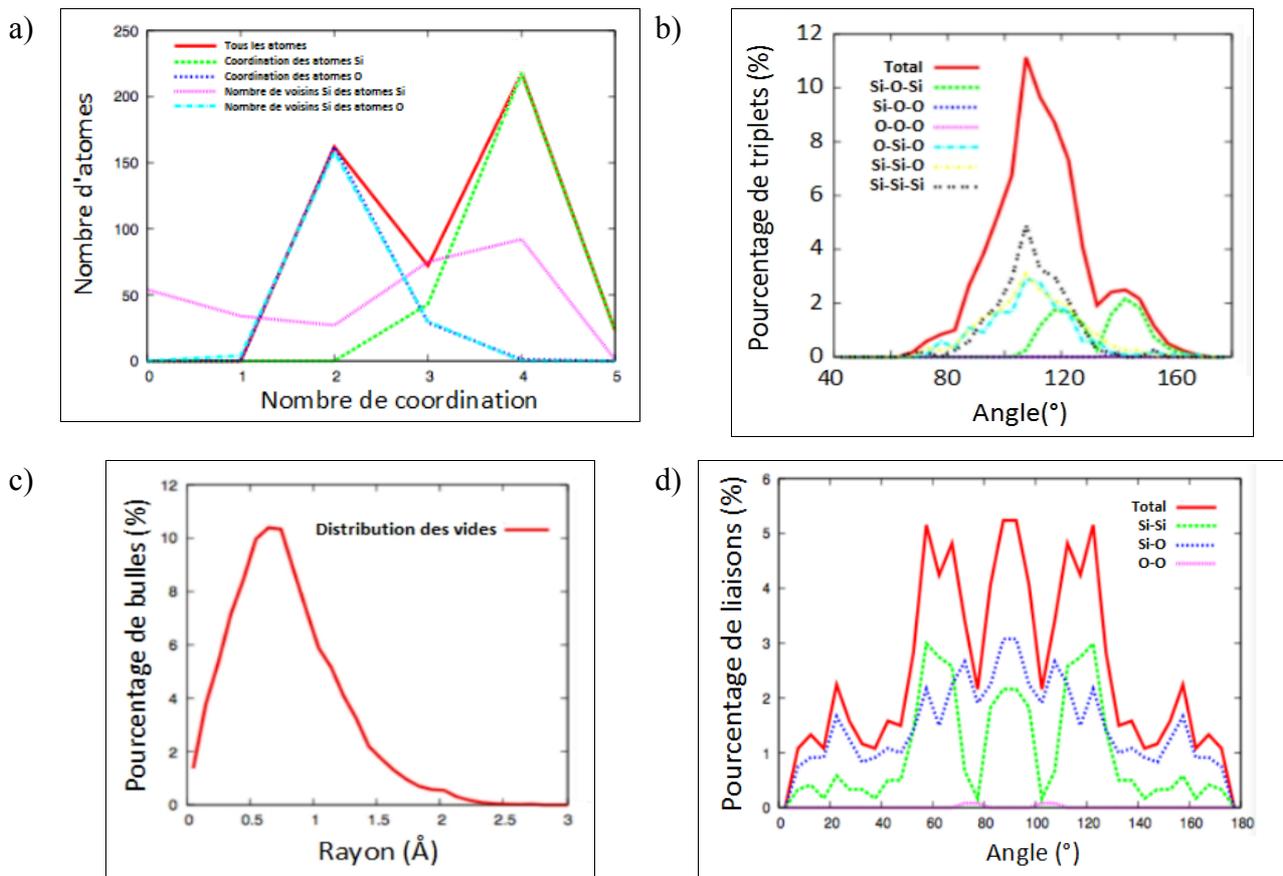


Figure 31 : Exemples de distributions obtenues, pour l'interface $aSiO_2$ - cSi de section $43,6\text{\AA} \times 43,6\text{\AA}$:
 a) Distribution de la coordination de tous les atomes (en rouge), des atomes de Si (en vert), O (en bleu foncé), des nombres de voisins Si d'atomes Si et des nombres de voisins Si d'atomes O ; b) Distributions totale (en rouge) et partielles des angles des triplets ; c) Distribution des vides, réalisée à partir de 10000 points-sonde ; d) Distribution des angles d'inclinaison des doublets par rapport à la direction normale à l'interface.

Nous nous sommes cependant rendu compte qu'il n'était pas évident de caractériser efficacement

une interface à l'aide de ces courbes, chacune d'entre elles ne contenant qu'une information très partielle sur sa structure. Nous avons donc préféré une autre représentation, plus complète, en reportant en ordonnée l'énergie potentielle E_P de chaque atome situé à la position z de la projection ; cette donnée concentre en effet à elle seule de nombreuses informations sur la structure des atomes, faisant entrer en jeu des grandeurs telles que les distances interatomiques, les angles des triplets ou la coordination.

Une étape préalable consiste à minimiser les fluctuations de l'énergie dues au mouvement brownien des atomes ; pour cela, nous sommes donc partis d'un système représentant l'état initial d'une simulation d'AEMD (voir figure 30), que nous avons amené à 0 K par la méthode du gradient conjugué (à volume constant). L'annulation des composantes des vitesses de chaque atome nous permet ainsi d'aboutir à une délimitation mieux marquée des différentes zones (voir 3.IV.3) de la courbe $E_P(z)$.

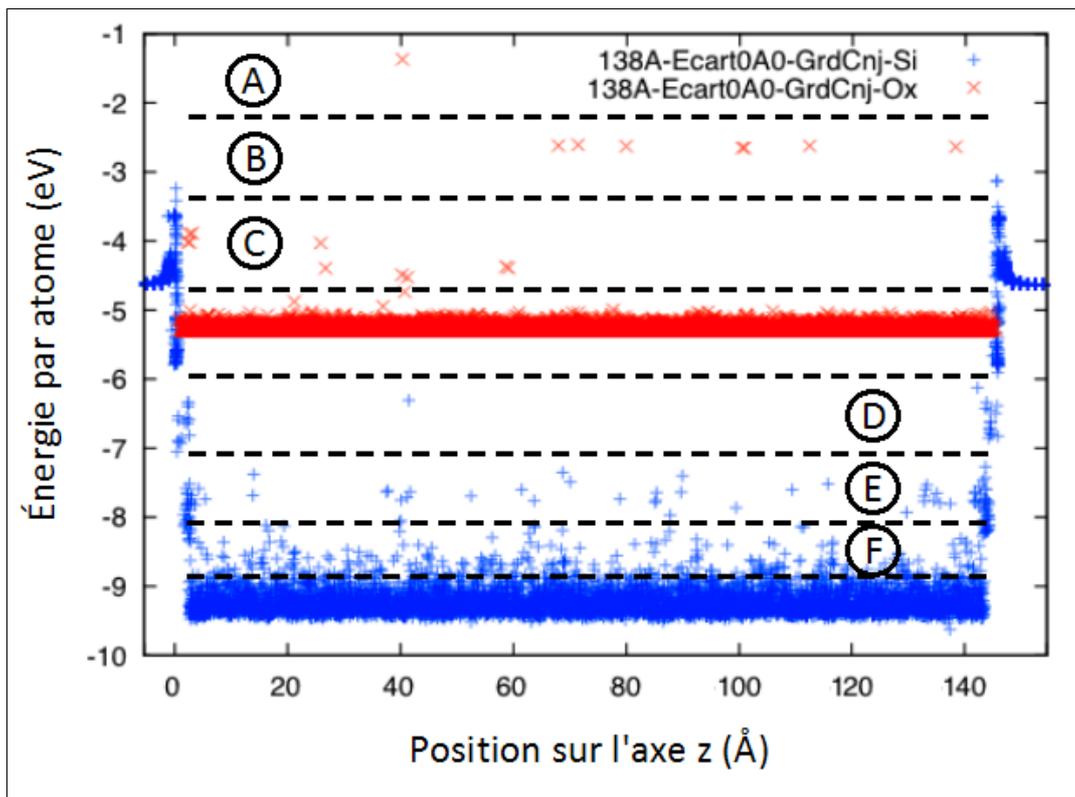


Figure 32 : $E_P(z)$ pour un bloc de silice de dimension $43,6\text{\AA} \times 43,6\text{\AA} \times 145,6\text{\AA}$. Les signes “+” (en bleu) représentent les atomes de silicium, tandis que les signes “x” (en rouge) désignent les atomes d'oxygène. Le saut énergétique ainsi que la séparation d'un à deux niveaux d'énergie principaux permet de repérer la position de chaque interface selon z , soit autour de 0\AA et 145\AA .

Lorsque l'équilibre est atteint, l'énergie atomique (ou énergie de liaison) est tracée en fonction de la position en z de l'atome. Un exemple de graphique obtenu dans le cas de paramètres initiaux $m=n=2$ et $p=6$ (voir partie 3.III) est montré dans la figure 32.

IV-2) Identification des niveaux d'énergie :

On peut ainsi observer, entre 0 Å et 145 Å, les niveaux d'énergie des atomes de silicium et d'oxygène composant le bloc de silice. Il est possible, à l'aide d'une approche semi-analytique, d'avoir une estimation des valeurs des niveaux d'énergie à l'équilibre mis en évidence sur la figure 32. Pour cela, il suffit d'utiliser l'expression du potentiel de Tersoff avec les paramètres de Munetoh *et al.* (voir 3.II.2) et de fixer la fonction de coupure à $f_c(r_{ij})=1$ pour des atomes i et j voisins (et 0 sinon), ce qui revient à considérer que tous les couples d'atomes liants se trouvent à une distance proche de leur distance d'équilibre, inférieure à la valeur du terme R_{ij} . En intégrant les valeurs de coordination et d'angle de triplet les plus probables pour chaque sorte d'atome, on peut alors en déduire la distance $r_{ij\text{éq}}$ ainsi que l'énergie E_i d'équilibre associées aux atomes de chaque type. Les résultats pour notre système $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$ ont été rassemblés dans le tableau 2.

Atome	Coordination	Triplet	Angle (°)	$r_{ij\text{éq}}$ (Å)	E_i (eV)
Si ($c\text{Si}$)	4	Si-Si-Si	109,5	2,35	- 4,63
Si ($a\text{SiO}_2$)	4	O-Si-O	109,5	1,65	- 9,48
O ($a\text{SiO}_2$)	2	Si-O-Si	147,8	1,62	- 5,31
			146,2	1,62	- 5,30

Tableau 2 : Calcul des distances $r_{ij\text{éq}}$ et énergies E_i d'équilibre de chaque type d'atome du système $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$, basé sur les nombres de coordination et angles de triplet les plus probables ; les données pour la silice sont tirées de la référence [105].

L'angle de 146,2° pour le triplet Si-O-Si correspond à l'angle le plus probable de la silice de Munetoh, tandis que l'angle de 147,8° est lié à l'angle le plus stable^[105]. Nous pouvons remarquer que ces deux valeurs d'angles donnent les mêmes énergies de liaison par atome.

IV-3) Énergies potentielles et configurations atomiques :

IV-3-a) *Exemple de l'amorphe :*

La figure 32, par ailleurs, nous permet de remarquer que la distribution des énergies de notre verre se fait de manière discrète aussi bien pour les atomes de silicium que d'oxygène. En laissant de côté les valeurs des niveaux d'énergie du $a\text{SiO}_2$ explicitées dans le tableau 2, il est ainsi possible de diviser l'espace en six zones (voir figure 32), chacune de ces zones représentant un ou plusieurs défaut(s) d'angle et/ou de coordination.

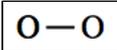
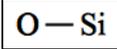
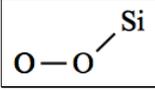
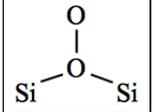
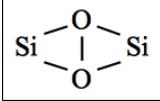
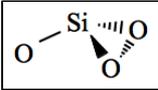
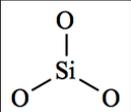
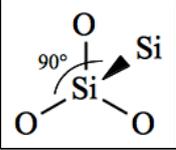
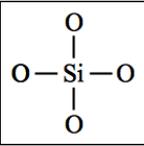
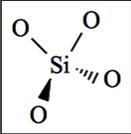
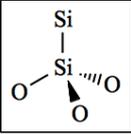
Zone	Structures observées et remarques
A	
B	
C	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  (plus hautes énergies), </div> <div style="text-align: center;">  (atomes situés autour de 26Å et 59Å), </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  (configuration de seulement 2 atomes d'oxygène) </div>
D	
E	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  (configuration majoritaire ; haute énergie, comme les atomes situés en $z = 134\text{Å}$ par exemple), </div> <div style="text-align: center;">  (configuration de seulement 2 atomes de silicium) </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  </div>
F	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: center;">  (configuration de la bande silicium du $a\text{SiO}_2$, avec une distorsion angulaire ; présent en large majorité) </div> <div style="text-align: center;">  (rare) </div> </div>

Tableau 3 : Corrélations entre les intervalles énergétiques et les configurations atomiques de la silice de la figure 32 ; l'intervalle à considérer en z a été fixé à $[3,5\text{Å} ; 138\text{Å}]$ pour les atomes de silicium, et $[1,5\text{Å} ; 140\text{Å}]$ pour les atomes d'oxygène. La représentation des configurations est inspirée des représentations de Cram pour les molécules.

Les zones **A** et **B** regroupent les atomes d'oxygène dont les énergies sont les plus élevées, autour de $-1,3$ eV et $-2,6$ eV respectivement. La zone **C** est composée des atomes d'oxygène d'énergie intermédiaire, supérieure à la valeur de l'énergie atomique dans le *cSi* ($-4,6$ eV). De la même manière, les zones **D**, **E** et **F** contiennent les atomes de silicium dont les énergies vont de la plus élevée à la plus faible ; les limites de ces zones ont été fixées à partir des sauts énergétiques des atomes de silicium au niveau des interfaces *cSi-aSiO₂*.

Afin d'associer chaque intervalle d'énergie à une configuration géométrique, nous avons isolé chaque zone et tracé les atomes qui les composent ainsi que leurs voisins ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Nous pouvons ainsi visualiser l'impact de différents types de défauts (coordination en excès ou en défaut, nature des atomes voisins, distorsion angulaire) sur les énergies atomiques ; il est à noter, cependant, que lorsque deux configurations distinctes ont des valeurs d'énergie proches les unes des autres, elles ne peuvent pas être facilement isolées par cette méthode.

Nous allons à présent appliquer une démarche similaire au niveau de l'interface *cSi-aSiO₂*.

IV-3-b) Exemple d'une interface :

Nous avons tracé, dans la figure 33, le détail du nuage de points $E_p(z)$ au voisinage de l'interface de gauche (voir figure 32). Pour $z < -2$ Å, la distribution discontinue d'énergie correspond au *cSi*, chaque ensemble de points représentant la position d'un plan cristallin perpendiculaire à l'axe z . La transition entre le bloc cristallin et l'amorphe est marquée par un saut en énergie assimilable à l'énergie interfaciale, tirant son origine du fait que les atomes de silicium se trouvent dans des états contraints (distorsion angulaire, degrés d'oxydation partielle, anomalies de coordination, etc.), comme nous allons l'explicitier dans cette partie. Nous pensons, sans avoir pu le démontrer, que les propriétés de transport à faible température associées à l'interface – comme la résistance de Kapitza – pourraient découler de cette distribution des énergies au niveau de l'interface.

La figure 33 donne un moyen de délimiter la largeur d'une interface, en intégrant à cette dernière les atomes dont l'énergie diffère de celle des trois niveaux identifiés dans le tableau 2. Pour l'interface que nous avons formée, nous obtenons ainsi une épaisseur variant de 4 à 10 Å, en fonction de la définition (écart d'énergie par rapport à celle du matériau massif) choisie. Cette échelle de longueur est comparable aux épaisseurs des modèles d'interface *cSi-aSiO₂* à transition

graduelle, déduits de la microscopie électronique en transmission^[109,110].

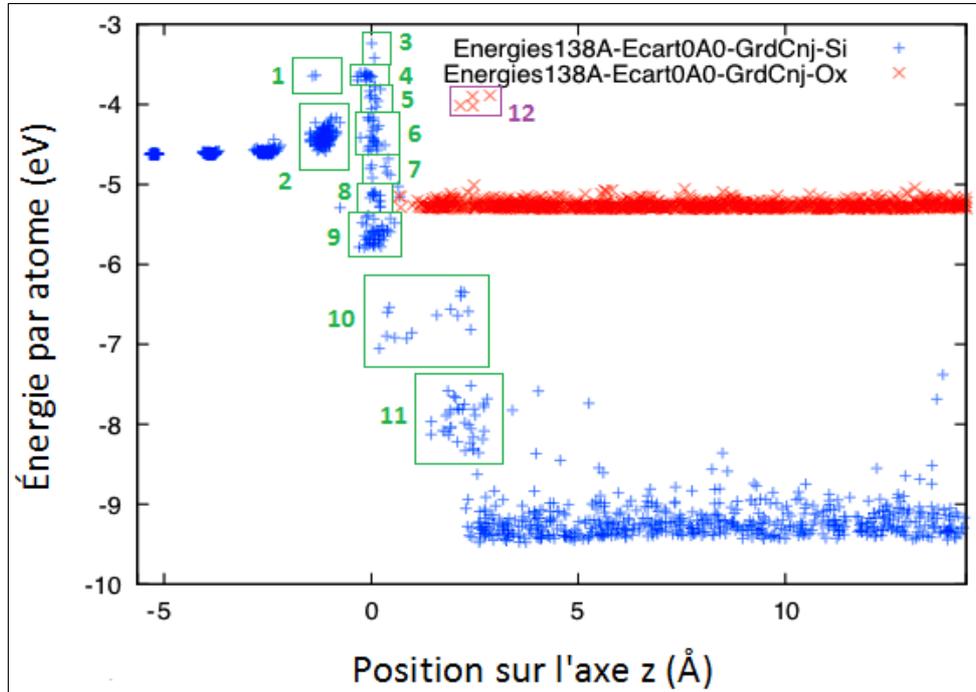


Figure 33 : Représentation $E_p(z)$ de l'interface de gauche de la figure 32 ; repérage des zones d'atomes ayant des valeurs voisines.

Par ailleurs, cette représentation nous permet d'identifier trois régions constitutives de cette interface. La première, localisée entre -2 et -0,7 Å, regroupe les atomes de *c*Si dont l'énergie est modifiée par la présence du bloc d'amorphe (apparition de défauts, avec les atomes d'énergie plus élevée que ceux du cristal massif), sans être en contact direct avec ce bloc. La deuxième, entre -1 et 1 Å avec des énergies atomiques supérieures à -7,2 eV, se rapporte aux atomes du *c*Si du dernier plan cristallin, dont les énergies se retrouvent fortement affectées par leurs voisins appartenant au *a*SiO₂. Ces deux premières régions forment ce que nous pourrions appeler la partie *c*Si (même si elle n'est évidemment plus cristalline) de l'interface.

La dernière région, rassemblant les atomes de la zone 11 ainsi que ceux de la moitié droite de la zone 10, correspond aux atomes de silicium de la partie « vitreuse » de l'interface ; cette région peut également être étendue aux atomes d'oxygène de la zone 12, mais il est intéressant de remarquer que la variation d'énergie à proximité de l'interface est principalement causée par des défauts sur les atomes de silicium.

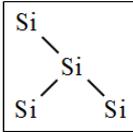
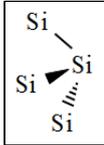
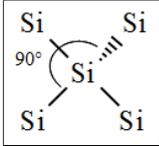
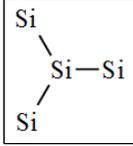
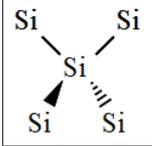
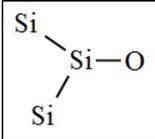
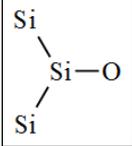
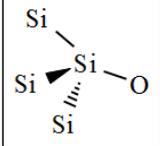
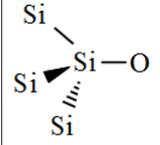
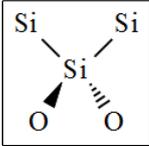
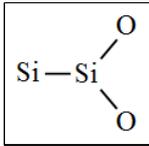
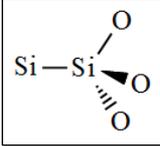
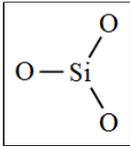
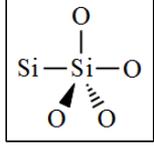
Zones	Configurations observées et remarques	
3		
1 et 4		
5		et 
2 et 6		
7		
8		et 
9		
10	 (majoritaire)	et 
11	 (en large majorité)	et  

Tableau 4 : Configurations relevées dans les zones identifiées à proximité de l'interface dans la figure 33 ; les zones sont rangées par ordre décroissant d'énergie.

Ces régions elles-mêmes peuvent être décomposées en zones dans lesquelles des atomes

d'abscisses proches ont des valeurs d'énergie voisines les unes des autres (voir la figure 33, avec les zones 1 à 11). En nous intéressant aux atomes de chaque zone et à leurs voisins, il devient possible d'associer à chaque zone les configurations géométriques qu'elle abrite, comme montré dans le tableau 4.

Les zones mentionnées dans ce tableau ont été classées par ordre d'énergies décroissantes. Les zones 1 à 6, de plus haute énergie, ne font intervenir que des voisins Si pour un atome central de silicium ; les zones 7 à 11, dont l'énergie est inférieure à l'énergie par atome dans le *cSi*, comptent toutes des liaisons oxygène avec un atome central de silicium.

On peut ainsi remarquer que le fait de remplacer une liaison Si-Si par une liaison Si-O diminue l'énergie de l'atome central de silicium d'environ 1,5 eV (différence entre les zones 6 et 9, ou 10 et 11 par exemple) ; les défauts de coordination, eux, ont une influence de l'ordre de l'électron-volt (transition entre les zones 1 et 2), tandis que la dispersion angulaire introduit une variation de l'énergie d'environ 0,4 eV (par comparaison entre les énergies des zones 5 et 6, 7 et 8, ou 8 et 9). Nous n'avons pas étudié l'influence de défauts dans les distances des liaisons.

Nous pouvons en outre noter que la plupart des atomes de silicium dans des états d'oxydation intermédiaire sont situés entre -1 et 3 Å, ce qui est comparable à l'épaisseur d'interface obtenue par Himpsel *et al.* à l'aide de la *core-level spectroscopy*^[107].

Ainsi, en analysant les densités de population des zones se trouvant sur un seul graphique $E_p(z)$, il est possible de déduire des données sur la géométrie du système étudié. Une validation de notre approche consisterait à étudier l'évolution de la statistique sur les énergies en fonction de la section du système, par exemple.

IV-4) Dispersion énergétique :

Pour terminer, nous pouvons remarquer que dans la silice les atomes d'oxygène ont une dispersion énergétique moindre que celle des atomes de silicium (voir les figures 34, a et b).

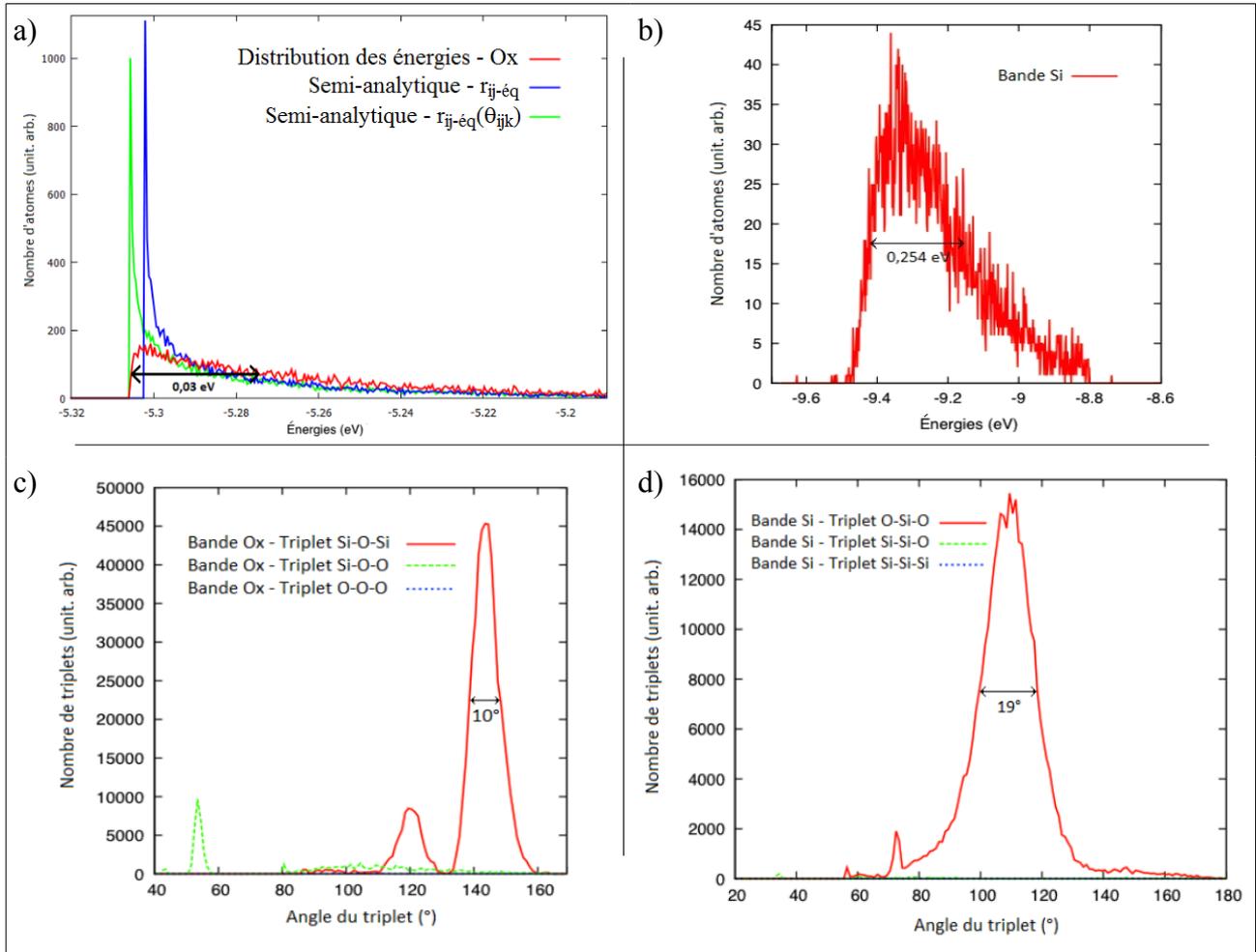


Figure 34 : Distribution des énergies atomiques pour les niveaux de l'oxygène (a, courbe rouge) et du silicium (b) dans le verre ; fonctions de distributions angulaires correspondantes, pour le niveau Ox (c) et Si (d).

Cette variation de l'énergie est notamment liée au fait que la dispersion angulaire est plus importante pour les triplets avec un atome central de silicium, par rapport à ceux portant un O au centre (voir les figures 34, c et d). De plus, la coordination plus élevée du silicium engendre en moyenne 3 angles de triplets indépendants par atome de Si contre seulement 1 angle pour les atomes d'oxygène, ce qui favorise également la dispersion énergétique.

Nous avons utilisé l'approche semi-analytique pour déduire la distribution de l'énergie résultant de la dispersion angulaire des triplets Si-O-Si uniquement (notre approche n'est plus forcément adaptée pour le cas des atomes de silicium, en raison de leur coordination 4), en considérant dans un premier temps que chaque couple d'atomes (Si-O) se trouve à sa distance d'équilibre $r_{ij\acute{e}q}$ donnée dans le tableau 2. En remarquant que $f_c(r_{ij\acute{e}q})=1$ et en prenant une coordination de 2 pour

l'atome d'oxygène, on a directement $\zeta_{ij} = g(\theta_{ijk})$, où θ_{ijk} est l'angle d'un triplet ayant un atome d'oxygène pour atome central. On peut ainsi remonter à la distribution des $E_i(r_{ij\acute{e}q}, \theta_{ijk})$, qui apparaît sous la forme d'une courbe bleue dans la figure 34a.

Au-delà d'une certaine valeur ($E > -5,29$ eV), la distribution des $E_i(r_{ij\acute{e}q}, \theta_{ijk})$ est sensiblement la même que celle des énergies extraites du système (courbe rouge). Les simplifications réalisées mènent à une densité de population accrue dans les faibles énergies, ainsi qu'à une augmentation de l'énergie atomique minimale.

Il est possible d'améliorer ce dernier point en considérant que la distance d'équilibre n'est pas constante pour tous les couples Si-O. En cherchant, pour un angle θ_{ijk} donné, la distance

$r_{ij\acute{e}q}(\theta_{ijk})$ qui permet de minimiser l'énergie, c'est-à-dire telle que $\frac{\partial E_i}{\partial r_{ij}} = 0$, on peut déduire de

la forme du potentiel (voir 3.II.2) que :

$$r_{ij\acute{e}q}(\theta_{ijk}) = -\frac{\ln(\mu_{ij} * B_{ij} * b_{ij}(\theta_{ijk})) - \ln(\lambda_{ij} * A_{ij})}{\lambda_{ij} - \mu_{ij}} \quad [3 - 11]$$

La distribution des $E_i(r_{ij\acute{e}q}(\theta_{ijk}), \theta_{ijk})$ obtenue par cette approche a été représentée sous la forme d'une courbe verte dans la figure 34a. Bien que notre simplification ($\zeta_{ij} = g(\theta_{ijk})$) implique toujours un pic aux faibles énergies, la courbe des $E_i(r_{ij\acute{e}q}(\theta_{ijk}), \theta_{ijk})$ atteint cette fois la même valeur d'énergie minimale que la distribution des énergies directement déduites du système.

Ces différentes observations permettent de valider notre hypothèse selon laquelle la dispersion énergétique des atomes d'oxygène est directement liée à la dispersion angulaire des triplets Si-O-Si.

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre une méthode pour construire l'interface $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$, en privilégiant une structure réaliste pour un *bloc* de silice amorphe ; l'interface est ainsi formée *a posteriori*, après mise en contact d'un bloc de $c\text{Si}$ et d'un bloc de $a\text{SiO}_2$. Nous avons ensuite caractérisé l'interface à l'aide d'un profil $E_P(z)$ et trouvé certains accords avec des résultats expérimentaux.

Nous allons à présent utiliser ce modèle d'interface pour calculer la résistance thermique de l'interface $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$.

Chapitre 4 : Calcul de la résistance thermique d'une interface $c\text{Si}(100)-a\text{SiO}_2$

À présent que nous avons rappelé le cadre d'étude de la dynamique moléculaire classique (chapitre 1) et que nous avons construit et caractérisé une structure d'interface $c\text{Si}-a\text{SiO}_2$ (chapitre 3), nous allons pouvoir passer au cœur du problème de cette thèse, à savoir la détermination par MD de la conductance thermique d'une interface silicium-verre.

Deux modèles continus sont principalement utilisés pour schématiser le comportement thermique d'une interface entre deux blocs dont l'un au moins est un isolant électrique :

- l'acoustic mismatch model (AMM), qui suppose que l'interface est parfaite et que le transport des phonons se fait de manière élastique, comme s'il s'agissait d'une onde se propageant dans un milieu continu – ce modèle est plutôt réaliste dans le cas de faibles températures (en dessous de 1 K) ;
- et – à l'opposé – le diffuse mismatch model (DMM), qui suppose que les phonons sont diffusés au niveau de l'interface, ce qui est notamment adapté au cas des interfaces rugueuses à température élevée.

Chacun de ces modèles – basés sur la distribution des phonons dans un matériau – constitue un extrême ; les valeurs de résistance thermique d'interface déduites de l'AMM (limite supérieure) et de la DMM (limite inférieure) vont ainsi permettre de borner les valeurs possibles de la résistance que l'on cherche à calculer^[134].

Une autre approche consiste à utiliser la MD pour étudier le comportement thermique d'un système donné ; cette méthode de simulation particulière présente en effet l'avantage de tenir compte de la diffusion inélastique des phonons et, donc, se révèle plus réaliste que l'AMM ou le

DMM^[135]. De même que pour les expériences, il existe plusieurs manières d'extraire les propriétés thermiques d'un système en MD, à choisir en fonction du type de système à étudier ; les deux approches principales sont contenues dans l'Equilibrium Molecular Dynamics et la Non-Equilibrium Molecular Dynamics, auxquelles nous consacrerons les parties 4.I et 4.II de ce chapitre, respectivement. Nous présenterons ensuite, dans le 4.III, une méthode que nous avons développée pour pallier aux limitations des méthodes précédentes : l'Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics.

I) En Equilibrium Molecular Dynamics :

Comme son nom l'indique, l'Equilibrium Molecular Dynamics (EMD) désigne la famille des simulations de MD effectuées sur un système à l'équilibre (ici, thermodynamique). Dans ces conditions, les forces imposées pouvant entraîner une dérive du système (flux) sont nulles en moyenne au cours du temps, ce qui permet de rester dans le régime de réponse linéaire du système. Il est alors possible d'utiliser le théorème de fluctuation-dissipation^[136] pour obtenir la formule de Green-Kubo^[137,138], qui relie la conductivité thermique aux fluctuations d'énergie contenues dans la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur (*Heat Current AutoCorrelation Function*, HCACF) :

$$\kappa_{\alpha\beta}(\tau_m) = \frac{1}{k_B \cdot T^2 \cdot V} \int_0^{\tau_m} \langle J_\alpha(\tau) \cdot J_\beta(0) \rangle d\tau \quad [4-1]$$

où $\kappa_{\alpha\beta}(\tau_m)$ représente un élément du tenseur de conductivité thermique calculé sur une durée τ_m , $J_\alpha(\tau)$ étant la composante α du vecteur flux de chaleur J à l'instant τ ; pour un système isotrope, en prenant le cas simple d'axes orientés selon les directions [100], [010] et [001] d'un cristal cubique, les éléments diagonaux du tenseur sont égaux et les autres sont nuls, de sorte que l'on a :

$$\kappa = \frac{1}{3 \cdot k_B \cdot T^2 \cdot V} \int_0^{\infty} \langle \vec{J}(t) \cdot \vec{J}(0) \rangle dt \quad [4-2]$$

Cette méthode, dite de Green-Kubo, donne une définition précise de la contribution de l'énergie

d'une particule i pour l'évaluation du flux de chaleur :

$$\vec{J}(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i(t) \cdot \varepsilon_i(t) \quad [4-3]$$

avec $\vec{r}_i(t)$ le vecteur position et $\varepsilon_i(t)$ l'énergie de la particule i à l'instant t , que l'on peut expliciter par l'équation [4-4] :

$$\varepsilon_i(t) = \frac{1}{2} m_i \cdot (\vec{v}_i(t))^2 + \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}(t) \quad [4-4]$$

On obtient donc, pour un potentiel interatomique décomposable par paires :

$$\vec{J}(t) = \sum_i \vec{v}_i(t) \cdot \varepsilon_i(t) + \frac{1}{2} \sum_{ij, j \neq i} \vec{r}_{ij}(t) \cdot (\vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{v}_i(t)) \quad [4-5]$$

Dans le cas d'un potentiel incluant – comme celui de Tersoff – des termes à deux et trois corps, la décomposition du potentiel en somme d'énergies localisées n'est pas unique, mais la valeur de κ varie peu en fonction de la définition choisie^[139]. On peut ainsi écrire :

$$\vec{J}(t) = \sum_i \vec{v}_i(t) \cdot \varepsilon_i(t) + \frac{1}{2} \sum_{ij, j \neq i} \vec{r}_{ij}(t) \cdot (\vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{v}_i(t)) + \frac{1}{6} \sum_{ijk, k \neq j \neq i} (\vec{r}_{ij}(t) + \vec{r}_{ik}(t)) \cdot (\vec{F}_{ijk}(t) \cdot \vec{v}_i(t)) \quad [4-6]$$

avec $\vec{F}_{ij}(t) = -\frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}$ et $\vec{F}_{ijk}(t) = -\left(\frac{\partial V_{ijk}}{\partial \vec{r}_{ij}} + \frac{\partial V_{ijk}}{\partial \vec{r}_{ik}} \right)$, avec V_{ijk} la partie à 3 corps du potentiel V .

La méthode de Green-Kubo, qui nécessite un temps de simulation relativement long afin de permettre la convergence de la HCACF, présente cependant l'avantage d'être efficace sur des systèmes de taille inférieure au libre parcours moyen des phonons dans le matériau considéré^[139,140].

Chen *et al.*^[141], par ailleurs, ont récemment proposé un moyen d'estimer la valeur de la troncature temporelle τ_c à considérer pour un système donné, en traçant la courbe de fluctuation relative de

la HCACF définie par $F(t) = \left| \frac{\sigma(\text{cor}(t))}{E(\text{cor}(t))} \right|$ avec σ la déviation standard et E la valeur

moyenne de la HCACF sur un intervalle de temps $[t; t+\delta t]$; τ_c est alors le temps à partir duquel $F(t) > 1$. Dans le même article, les auteurs proposent également d'ajuster la HCACF sur une bi-exponentielle avec une ordonnée à l'origine (contrairement aux ajustements mono- ou bi-exponentiels sans ordonnée à l'origine), afin d'obtenir des valeurs de conductivité thermique plus cohérentes avec l'expérience.

Bien que la méthode de Green-Kubo permette de remonter directement au tenseur de conductivité thermique en utilisant la forme générale donnée par l'équation [4-1] , le formalisme de Green-Kubo suppose que les variations du flux appliqué soient équivalentes aux variations spatiales du gradient de température, ce qui n'est vérifié avec certitude que dans des systèmes homogènes^[139].

Dans la mesure où nous cherchons à calculer la valeur d'une résistance thermique d'interface, nous allons donc passer à un autre type de simulations, capable de traiter le cas des systèmes inhomogènes : la Non-Equilibrium Molecular Dynamics.

II) En Non-Equilibrium Molecular Dynamics :

II-1) Principe :

L'autre méthode généralement utilisée pour les calculs de conductivité thermique en MD est la *méthode directe*^[139], développée dans le cadre de la Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD). Le système est alors partagé en 'tranches' (ou couches) d'épaisseur δz , avec $\delta z \ll L_z$ où L_z est la longueur du système dans la direction z selon laquelle on cherche à caractériser le flux thermique ; il est ensuite maintenu hors équilibre en ajoutant, à intervalles réguliers, une énergie $\Delta \varepsilon$ dans une plaque désignée comme *chaude*, tandis que la même valeur d'énergie est retirée à une plaque qualifiée de *froide* (les plaques chaude et froide ne changent pas au cours de la simulation), comme montré sur la figure 35a. Dans le cas de systèmes périodiques, il est d'usage de prendre une valeur identique pour les distances (ou, plutôt, pour les chemins thermiques – par analogie avec la notion de chemin en optique) séparant les plaques chaude et froide dans le sens des z croissants ou décroissants, ce qui permettra ensuite de calculer deux valeurs de la conductivité avec une seule simulation, et d'estimer plus rapidement la précision statistique de

l'expérience numérique^[139].

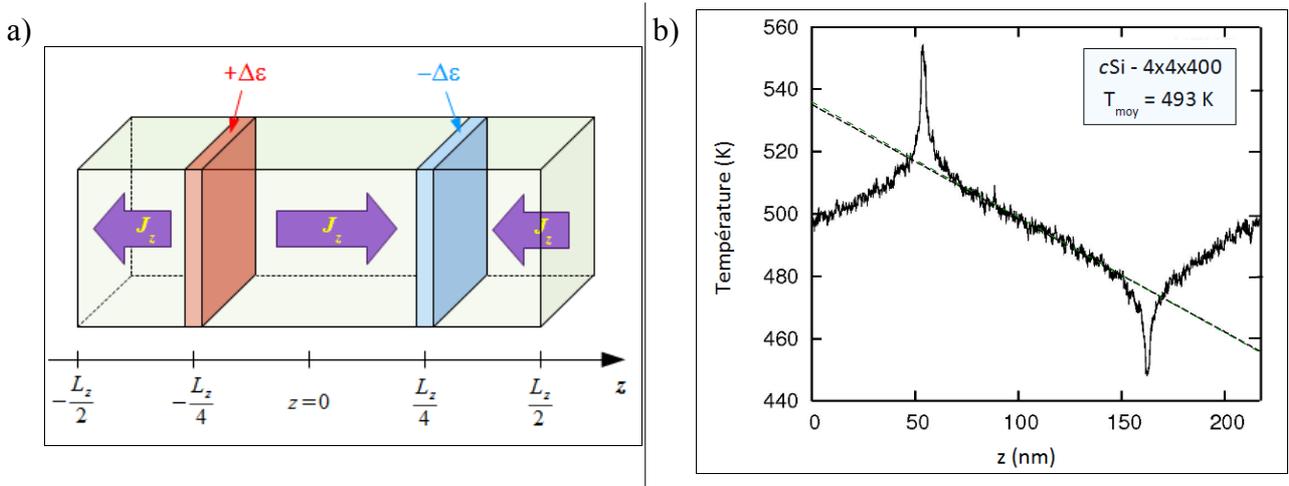


Figure 35 : a) Schéma de principe de la méthode directe : positions des plaques chaude (en rouge) et froide (en bleu), et flux thermiques engendrés par la différence de température entre les deux plaques (flèches violettes). b) Profil en température (selon z) d'une simulation de NEMD, pour une boîte de silicium cristallin de $4 \times 4 \times 400$ mailles simulée à l'aide du potentiel de Tersoff ; l'ajustement linéaire (courbe en pointillés verts) de la partie affine de la courbe – entre $z=75$ nm et $z=140$ nm – permet de remonter à une conductivité de $(61,2 \pm 0,5) \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Bien que l'action sur les énergies de ces plaques se fasse seulement sur leur partie cinétique via un *velocity scaling* sur les particules qui les composent, on suppose qu'au cours d'une période de vibration (inférieure à la picoseconde) les énergies cinétique et potentielle ont le temps d'atteindre l'équilibration^[139], c'est-à-dire que la température cinétique de la plaque est représentative de sa température canonique. La différence de température entre les deux plaques va alors entraîner l'apparition d'un flux de chaleur J dans le milieu intermédiaire (voir figure 35a).

Une fois que le système est stabilisé (i.e. pour un temps t suffisamment grand), la densité du flux

thermique selon z est donnée par la relation $J_z = \frac{\Delta \varepsilon}{2 \cdot S \cdot \Delta t}$, S étant la section du système dans le plan perpendiculaire à z et Δt la valeur de l'incrément temporel. Dans le cas d'un régime diffusif, on peut alors utiliser la loi de Fourier :

$$J_z = -\kappa_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad [4 - 7]$$

et la conductivité thermique κ_z du matériau dans la direction z est obtenue en extrayant la

valeur de la pente de la partie affine du profil en température $T(z)$ (voir figure 35b). Dans cette méthode, de forts gradients en température sont appliqués au système (de l'ordre de 10^9 K.m⁻¹, soit bien au-delà de ce qui a été atteint expérimentalement jusqu'à présent) ; un test pour s'assurer que la valeur de κ_z calculée est bien représentative de la conductivité consiste à vérifier que cette valeur ne dépend pas fortement de $\Delta\varepsilon$ (une valeur trop faible de $\Delta\varepsilon$ mène à une différence de température entre les plaques chaude et froide de l'ordre du bruit statistique ce qui augmente l'incertitude sur κ_z , tandis qu'une valeur trop importante de $\Delta\varepsilon$ va favoriser la réponse non linéaire du système).

Mentionnons toutefois que la contrainte thermique opérée sur les plaques chaude et froide va agir sur les phonons dont le libre parcours moyen (LPM) est supérieur à la distance entre ces plaques, soumettant le système au régime limite de Casimir. Il est néanmoins possible de s'affranchir de ces effets de taille finie (propagation balistique des phonons à grand LPM) en extrapolant à l'infini les résultats obtenus pour différentes longueurs du système^[139] supérieures au plus grand LPM des phonons participant au transport thermique^[142].

Lorsque la portion de l'espace comprise entre les plaques chaude et froide comporte une interface, on observe expérimentalement un saut en température au niveau de cette interface ; Kapitza^[143] a assimilé la présence de ce saut ΔT à une résistance thermique d'interface – nommée depuis résistance de Kapitza –^[134], due à la discontinuité entre les spectres de phonons des deux matériaux situés de part et d'autre de l'interface, et pouvant être déduite de la formule :

$$R_{int} = \frac{\Delta T}{J} \quad [4-8]$$

Ce comportement se retrouve dans les simulations issues de la méthode directe, comme illustré dans la figure 36, ce qui permet de remonter à une mesure de la résistance d'interface.

Bien que déjà largement utilisée pour la détermination des conductivités thermiques et résistances de Kapitza à l'aide de la MD, la méthode directe continue de se développer pour gagner en efficacité, avec les travaux récents d'Howell^[145-147], notamment.

Une alternative consiste à utiliser la méthode de Müller-Plathe^[148] (*reverse method*) ; contrairement à la méthode directe, proche des expériences réalisées pour calculer la conductivité thermique d'un matériau, il s'agit ici d'inverser l'effet et la cause en fixant le flux (par un échange

entre les vitesses des particules les plus rapides de la plaque froide et celles des particules les moins rapides de la plaque chaude) pour déduire κ à partir du gradient en température engendré, la convergence en temps de calcul de ce dernier étant plus rapide que celle du flux.

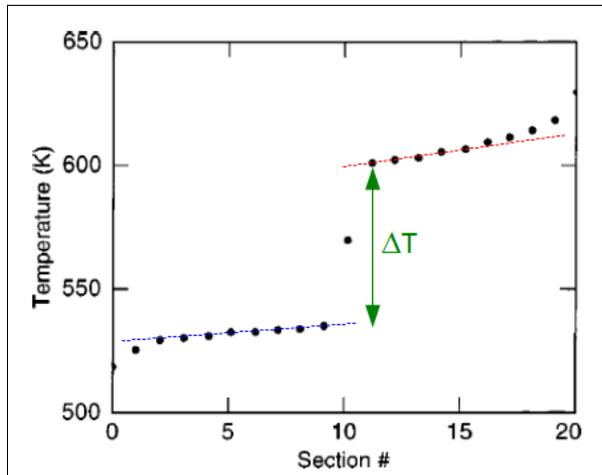


Figure 36 : Profil stabilisé en température dans le cas d'une macle (twin boundary) de cSi avec $\Sigma=13$, d'après [144]. Chaque équation d'ajustement linéaire (pointillés rouges ou bleus) permet de calculer la conductivité d'un bloc cristallin dans la direction du flux associé ; on observe, au niveau de l'interface (section n°10), le saut brutal en température ΔT .

II-2) Application au cas d'une interface silicium-silice :

Pour appliquer la méthode directe, un système cSi(100)-aSiO₂ – long de 98 nm , ce qui représente environ 114 000 atomes – est divisé en tranches perpendiculaires à z, d'épaisseur 2 Å . L'épaisseur de chacune des deux plaques est réglée à 22 Å ; la plaque chaude, dont la température est fixée à 550 K en velocity scaling, est placée au milieu du cristal, et la plaque froide, à 450 K , est située au centre de l'amorphe, soit un gradient en température de $2,14 \cdot 10^9 \text{ K.m}^{-1}$.

Après un temps de 100 ps pendant lequel le gradient se stabilise, le profil en température $T(z)$ est relevé pendant 1 ns et moyenné, ce qui nous assure d'une bonne convergence pour nos mesures. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure 37^[149].

Comme attendu, le profil en température du système présente une certaine symétrie par rapport aux positions des plaques chaude et froide. La pente est plus importante pour la silice car cette dernière a une conductivité plus faible que le silicium cristallin ; il a en effet été mesuré que $\kappa_{cSi}(500K) \approx 80 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ^[150], tandis que l'on a seulement $\kappa_{aSiO_2}(500K) \approx 1,5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ^[151], soit une différence supérieure à un facteur 50.

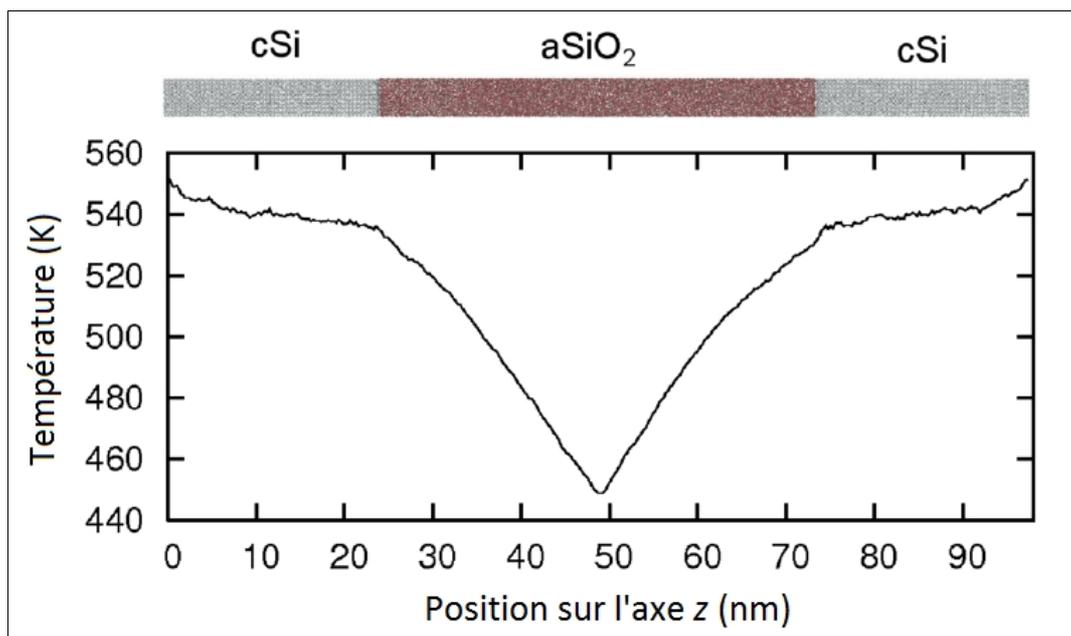


Figure 37 : Profil en température obtenu par la méthode NEMD pour un système cSi(100)-aSiO₂ à 500 K, sur lequel a été appliqué un gradient en température de $2,14.10^9 \text{ K.m}^{-1}$.

On peut cependant remarquer deux problèmes majeurs pour notre étude, concernant ce profil :

- d'une part, même si on s'éloigne des plaques chaude et froide, le profil reste non-linéaire dans le aSiO₂, comme on peut le voir sur l'intervalle [50;72] en z. Cette non-linéarité peut laisser à penser que le temps de 100 ps – après lequel nous avons considéré que le système s'était stabilisé – n'était en réalité pas suffisamment important pour permettre au flux thermique d'atteindre sa valeur constante en J_z lors de notre moyenne. Ce délai relativement long est dû à la valeur importante de la résistance thermique du verre, qui vient ralentir l'établissement du régime stationnaire du système.
- D'autre part, la résistance de Kapitza est ici masquée par la résistance thermique de la silice, rendant impossible l'estimation du saut en température qui apparaît au niveau des interfaces.

Mais, au-delà de la difficulté d'extraire une conductivité thermique précise pour de telles simulations – qui nécessitent des choix adaptés au système pour l'ajustement linéaire (ou non-linéaire^[145]) à réaliser, ainsi que pour le gradient (nécessairement élevé) en température –, la méthode directe présente deux autres inconvénients principaux :

- elle se base sur une définition très localisée de la température qui, bien que moyennée sur des temps longs (de l'ordre de la nanoseconde), est *a priori* incompatible avec la définition

de la température en physique statistique (moyenne de l'espace des phases, voir 1.IV) ;

- de plus, la détermination de la conductivité thermique associée au matériau massif nécessite le recours à l'extrapolation, afin de se dégager des effets de taille induits par la méthode.

Un autre défaut réside dans le fait que la valeur de la conductivité thermique peut dépendre également du thermostat choisi pour les plaques chaude et froide, cette variation n'étant donc pas liée à la nature du matériau étudié^[152].

Afin d'être plus complets, mentionnons qu'il existe une autre méthode – la méthode d'Evans^[153,154] –, qui combine des notions de NEMD et d'EMD pour proposer un algorithme rapide permettant de calculer la conductivité thermique d'un système. Néanmoins, tout comme Green-Kubo, cette méthode se révèle être plutôt adaptée au cas des systèmes homogènes, et repose sur une définition du flux qui est une fonction du potentiel interatomique ; l'algorithme doit donc être retravaillé à chaque fois que la forme du potentiel est changée^[139,145,155] (par exemple, lors du passage de l'équation [4–4] à la [4–5] pour des potentiels à 3 corps), contrairement à la méthode directe.

Ces différentes remarques et limitations des méthodes directe (NEMD) et de Green-Kubo (EMD) nous ont donc poussés à développer une autre méthode afin de calculer les conductivités thermiques et résistances de Kapitza à l'aide de la dynamique moléculaire : l'Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics.

III) Une autre démarche : l'Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics :

III-1) Principe de la méthode :

III-1-a) Mesure par laser flash :

Développée par Parker *et al.* en 1961^[156], la méthode *laser flash* permet de déterminer expérimentalement la diffusivité thermique $\alpha(T)$, la capacité thermique $C(T)$ et la

conductivité thermique $\kappa(T)$ d'un échantillon cylindrique dont le diamètre d est bien supérieur à son épaisseur e . Le disque, placé dans un four maintenu à température T constante, est chauffé de manière uniforme sur l'une de ses faces par l'impulsion d'un laser, tandis qu'un détecteur infrarouge mesure l'évolution temporelle de la température de l'autre face. La courbe de détection, qui prend la forme d'un pic suivi d'un retour à la température du bain, permet de déduire la diffusivité thermique $\alpha(T)$, liée au temps t mis pour retomber à la moitié de l'amplitude maximale du pic. Il est alors possible de remonter à la conductivité thermique par la relation :

$$\kappa(T) = \alpha(T) * \rho_d(T) * C(T) \quad [4 - 9]$$

avec $\rho_d(T)$ la densité du disque.

Des variantes de cette méthode continuent d'être utilisées afin d'étudier les propriétés thermiques de systèmes à l'échelle nanométrique^[157].

Plusieurs équipes, récemment, se sont ainsi basées sur le principe de la méthode laser flash pour mettre au point de nouvelles simulations de MD hors équilibre afin de pouvoir extraire la conductivité thermique d'un matériau ou la résistance d'une interface, en étudiant la relaxation en NVE d'un système soumis à une impulsion thermique^[135,158-160].

À notre connaissance, toutes ces méthodes exploitant l'approche à l'équilibre thermique d'un système étaient restreintes au cadre de l'approximation de la température continue (en anglais, *lumped capacitance approximation*), dans laquelle on suppose que la résistance thermique de l'interface domine les autres résistances du système. L'originalité de la méthode que nous allons maintenant présenter – l'AEMD – est notamment d'étendre cette étude aux cas où la résistance des autres blocs constituant le système est également prise en compte, en exploitant la forme de l'équation de la chaleur unidimensionnelle (4.III.2), ou à l'aide d'un modèle de résistances en série (4.III.3).

III-1-b) Présentation de la méthode AEMD :

Nous proposons ici une généralisation des simulations de retour à l'équilibre^[135,158-160] aux cas où le pulse est remplacé par une température constante sur une portion étendue du système, dans le cadre de ce que nous appellerons désormais l'*Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics* (AEMD).

De manière générale, lorsque l'on travaille en AEMD, le système se trouve hors équilibre à l'instant initial. L'étude du comportement du système pour atteindre l'équilibre dans un ensemble donné (par exemple, NVE) va ainsi permettre de dégager certaines propriétés intrinsèques de ce système.

Pour appliquer cette méthode au calcul d'une résistance thermique d'interface, nous allons imposer comme condition initiale une température constante à l'intérieur de chacun des deux blocs constituant le système (le cas d'un bloc de faible capacité thermique par rapport à l'autre correspond par exemple au cas de l'impulsion thermique de la référence [159], avec un rapport des capacités de 1/11). Pour cela, les deux blocs sont équilibrés en NVT à deux températures différentes T_1 (bloc 1) et T_2 (bloc 2), avec $T_1 > T_2$; à partir de $t=0$, on laisse le système évoluer dans l'ensemble microcanonique. Le bloc 1 va ainsi céder de la chaleur au bloc 2, jusqu'à ce que le système ait atteint une température uniforme. Afin de simplifier nos calculs, nous supposons que chaque bloc, parallélépipédique, est homogène (les blocs pouvant être de natures différentes), et que la surface de contact entre deux blocs est plane. Nous nous plaçons dans le cas où le système est soumis à des CPL (voir 1.V.2), en prenant un axe z perpendiculaire à la surface de contact (voir figure 38).

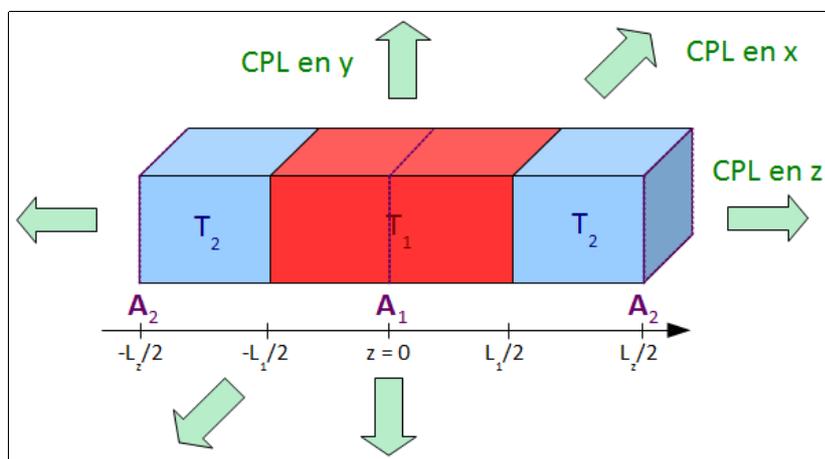


Figure 38 : Schéma du profil en température du système à l'instant initial : le bloc 1 se trouve à la température T_1 , et le bloc 2 à T_2 . Les interfaces sont localisées dans les plans d'abscisses $z = -L_1/2$ et $z = L_1/2$. Les flèches vertes représentent les CPL, imposées dans les 3 directions de l'espace.

Des exemples de courbes montrant l'évolution de la différence en température moyenne $\Delta T(t)$ entre les deux blocs au cours de la simulation en NVE sont montrés dans la figure 39, dans le cas d'un système uniquement composé de silicium cristallin.

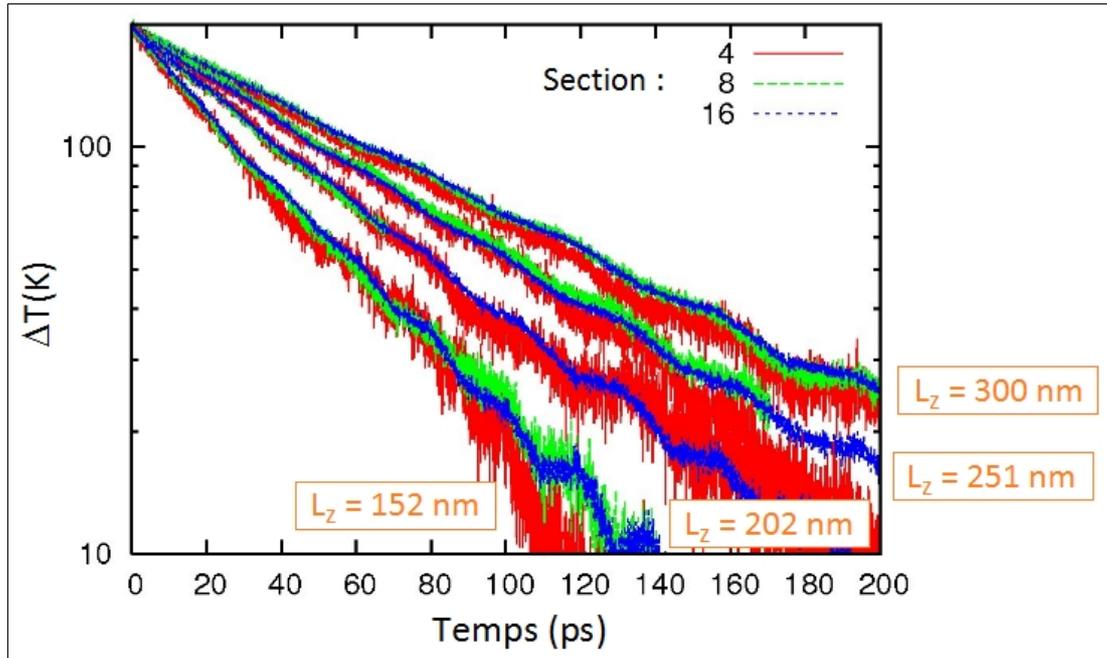


Figure 39 : Évolution de $\Delta T(t)$ au cours de simulations d'AEMD, à travers l'exemple d'un système tout cSi de paramètre de maille $a_0=5,45 \text{ \AA}$. Le système a été partagé en deux blocs de longueurs identiques selon l'axe z , avec comme conditions initiales $T_1(0)=600 \text{ K}$ pour le bloc 1 et $T_2(0)=400 \text{ K}$ pour le bloc 2. Les courbes en rouge, vert et bleu ont été obtenues pour des sections de côté $4*a_0$, $8*a_0$ et $16*a_0$ respectivement (i.e. de $21,8 \text{ \AA}$ à $87,2 \text{ \AA}$). Les quatre groupes de courbes représentent, eux, les résultats pour des tailles de boîte selon l'axe z (de longueur L_z) variables.

Cette figure nous permet de constater, d'une part, que le temps de retour à l'équilibre est d'autant plus grand que la longueur du système selon z est importante. D'autre part, nous pouvons remarquer que – pour une longueur L_z donnée – la taille de la section ne joue pas sur le temps de décroissance exponentielle de la courbe $\Delta T(t)$.

Dans la partie suivante (4.III.2), nous allons ainsi présenter une approche afin d'expliquer et de quantifier les observations que nous venons de faire sur la figure 39 dans le cas d'un matériau homogène, après avoir rappelé quelques relations fondamentales du transfert thermique en régime diffusif (partie 4.III.1.c).

III-1-c) Transfert thermique en régime diffusif :

⇒ Les variations d'énergie thermique Q_1 et Q_2 respectivement perçues par les blocs 1 et 2 au cours d'un transfert isochore entre $t - \Delta t/2$ et $t + \Delta t/2$ sont données par la définition de la chaleur :

$$\begin{cases} Q_1 = E_1\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - E_1\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = m_1 \cdot C_{m1} \cdot \left[T_1\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - T_1\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] & [4-10a] \\ Q_2 = E_2\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - E_2\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = m_2 \cdot C_{m2} \cdot \left[T_2\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - T_2\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] = -Q_1 & [4-10b] \end{cases}$$

où les $E_i(t)$ représentent l'énergie du bloc i à l'instant t , les C_{mi} désignent les capacités thermiques massiques à volume constant du bloc i de masse m_i , et les $T_i(t)$ sont les températures instantanées de chaque bloc i de longueur L_i selon z (compris entre les abscisses $z_{i,min}$ et $z_{i,max}$) à l'instant t :

$$T_i(t) = \frac{1}{L_i} \cdot \int_{z_{i,min}}^{z_{i,max}} T_i(z, t) \cdot dz \quad [4-11]$$

Les relations [4-10] permettent alors de définir le flux de chaleur¹ :

$$\phi = \frac{Q_2}{\Delta t} \quad [4-12]$$

⇒ D'autre part, en supposant que l'on se trouve en régime diffusif, on peut utiliser la loi de Fourier [4-7] entre deux points d'abscisses A et B :

$$\phi = \frac{T(z=A, t) - T(z=B, t)}{R_{AB}}, \quad [4-13]$$

avec R_{AB} la résistance thermique du milieu compris entre A et B.

Nous allons voir, à présent, comment ces relations peuvent nous aider à calculer la résistance globale du système. Dans le cas du milieu homogène que nous allons traiter maintenant, nous allons ainsi montrer comment la conductivité thermique d'un matériau peut être déduite d'une simulation

¹ Afin d'éviter toute incompréhension qui serait due à une erreur de traduction, nous précisons que le terme anglais de *heat current* correspond, en français, au flux de chaleur, tandis que le terme *heat flux* se révèle être lié au concept de densité de flux de chaleur.

d'AEMD.

III-2) Application au cas d'un système homogène – validation de la méthode :

III-2-a) Relation entre κ et τ en propagation 1D dans un milieu homogène :

⇒ Dans le cas simple d'un système isolé à section constante avec une propagation unidirectionnelle (selon l'axe z , par exemple) de l'énergie thermique uniquement transférée par conduction, l'équation de la chaleur peut être obtenue rapidement en égalisant la définition du flux [4-12] et la loi de Fourier [4-13] dans le volume V délimité par les plans coupant l'axe des abscisses en z et en $z+dz$:

$$\varphi(z, t) = -\frac{1}{S} \cdot \frac{\partial Q(T)}{\partial t} = -\kappa(z, T) \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} , \quad [4-14]$$

avec $\varphi(z, t)$ la densité de flux thermique dans la direction z .

La résolution de cette équation dans le cas d'un système homogène, présentée dans l'annexe A, aboutit à une différence de température $\Delta T(t)$ entre les blocs 1 et 2 prenant la forme d'une série :

$$\Delta T(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{8 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi^2 \cdot (2p+1)^2} \cdot \exp\left(- (2p+1)^2 \cdot \frac{t}{\tau_1}\right) \quad [4-15]$$

⇒ L'équation [4-15] montre que, pour les conditions initiales et conditions aux limites imposées, la courbe de la différence de température entre les deux blocs prendra la forme d'une somme d'exponentielles. Néanmoins, on peut remarquer que la contribution dominante sera apportée par le terme à $p=0$; le second terme, à $p=1$, aura un temps de relaxation bien plus court ($\tau_1 = \tau_0/9$) ainsi qu'une amplitude 9 fois plus faible, expliquant le fait que la courbe $\Delta T(t)$ tende vers une décroissance monoexponentielle pour des temps suffisamment longs.

Nous négligerons ainsi les contributions avec $p > 0$, plus importantes pendant le régime transitoire pour le passage d'un profil en créneaux à un profil sinusoïdal (la transition entre les deux profils sera illustrée à travers l'exemple du silicium cristallin, dans la figure 40 de la partie

4.III.2.b) ; de plus, c'est pendant ce régime transitoire que les effets non-linéaires sont les plus importants, en raison du fort gradient en température se trouvant au niveau de la frontière entre les deux blocs. La loi de Fourier, par exemple, n'est alors plus forcément vérifiée, faussant les solutions calculées. C'est pourquoi, pour calculer κ à partir de τ par la relation (voir l'équation [A-12] de l'annexe A) :

$$\kappa = \left(\frac{L_z \cdot C}{4\pi^2 \cdot S} \right) \cdot \frac{1}{\tau} \quad (\text{avec } C \text{ la capacité thermique du système}), \quad [4-16]$$

nous ne traiterons que les valeurs à $\Delta T(t > t_c)$, où t_c est le temps mis par le système pour atteindre un $\Delta T(t_c) = \Delta T(0)/2$.

III-2-b) Exemple : calcul de la conductivité du cSi massif :

Nous allons à présent appliquer la méthode que nous venons de présenter, permettant de calculer la conductivité κ à partir de la courbe $\Delta T(t)$ de deux blocs chauffés à des températures différentes, dans le cas du silicium^[161].

Le potentiel utilisé est celui de Tersoff^[32] ; dans la mesure où nous travaillons en MD classique les effets quantiques ne sont pas décrits, ce qui signifie que l'on doit se placer à une température suffisamment élevée, la température de référence étant la température de Debye de chacun des matériaux considérés (voir 1.IV.2). Le système initial est créé en chauffant le bloc à 600 K pendant 100 ps en velocity scaling (volume constant), et le bloc 2 à 400 K – soit une température moyenne de 500 K, proche de la température de Debye de 645 K pour le cSi^[162].

Plusieurs tailles de section ont été testées : $4a_0 \times 4a_0$, $8a_0 \times 8a_0$ et $16a_0 \times 16a_0$ (voir figure 39). Nous avons ainsi pu vérifier que le fait d'augmenter la section permet de diminuer le bruit – et, donc, l'incertitude sur la mesure –, mais ne change pas la valeur de la conductivité κ du cSi déduite par AEMD. Les résultats que nous allons présenter ont été obtenus pour une section de $16a_0 \times 16a_0$.

La figure 40 montre l'évolution du profil en température au début de la simulation ($t \leq 200$ ps), pour une boîte périodisée de 2 252 800 atomes et de dimensions $(16 \times 16 \times 1100) \cdot a_0^3 = 87 \times 87 \times 5993 \text{ \AA}^3$ avec $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$ le paramètre de maille du cSi à 500 K (dédit d'une simulation en NPT avec $P = 0 \text{ N.m}^{-2}$ et $T = 500 \text{ K}$).

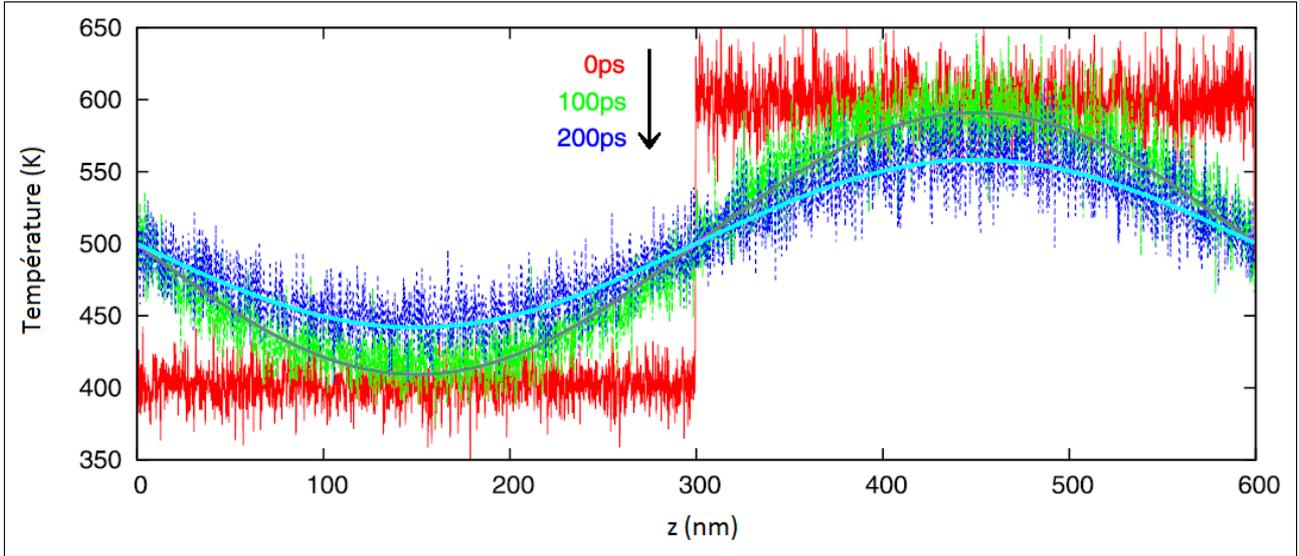


Figure 40 : Profils en température du système de cSi à $16 \times 16 \times 1100$ mailles avec un $\Delta T(t=0) = 200$ K autour de 500 K, à $t=0$ (en rouge), 100 (en vert) et 200 ps (en bleu). Les courbes d'ajustement sinusoïdal ont été ajoutées pour 100 et 200 ps.

À 100 ps, le profil a pris une forme sinusoïdale, dont l'amplitude décroît au cours du temps ; la courbe $\Delta T(t)$ est tracée dans la figure 41, ainsi que son ajustement bi-exponentiel $\Delta T_{fit}(t) = A \cdot \exp(-t/\tau_{Long}) + B \cdot \exp(-t/\tau_{Trans})$.

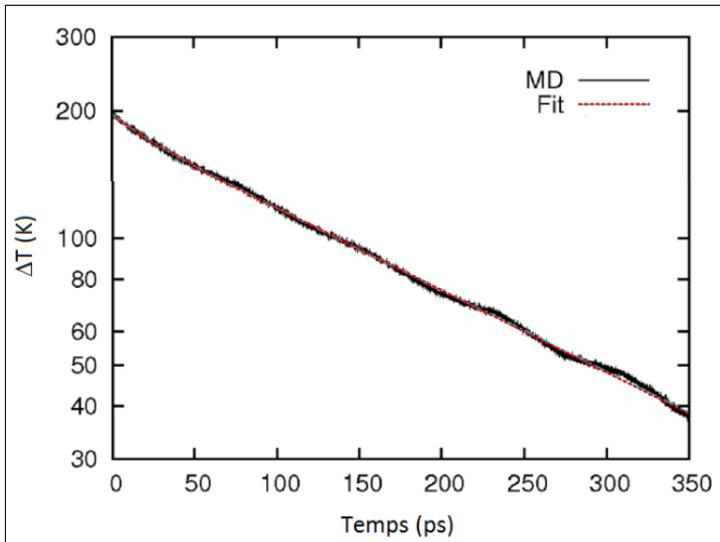


Figure 41 : Évolution semi-logarithmique de la courbe $\Delta T(t)$ pour le cSi à $16 \times 16 \times 1100$ mailles avec un $\Delta T(t=0) = 200$ K autour de 500 K, et courbe d'ajustement bi-exponentiel.

Les paramètres d'ajustement calculés donnent $A = 183$ K, $B = 14$ K, $\tau_{Long} = 225$ ps et $\tau_{Trans} = 23$ ps. Comme avancé dans le 4.III.2.a, le fait que $A/B \approx 13$ montre que τ_{Long} est un mode dominant permettant de tendre vers une mono-exponentielle, tandis que τ_{Trans} se

rapprochera d'un temps caractéristique du régime transitoire ; le rapport $\tau_{Long}/\tau_{Trans}=9,8$ est d'ailleurs comparable au rapport $\tau_0/\tau_1=9$ mis en évidence par [4-15] .

Afin de vérifier la pertinence de l'intervalle considéré pour calculer $\tau \equiv \tau_{Long}$, plusieurs ajustements mono-exponentiels sont réalisés pour chaque courbe, en jouant sur l'intervalle $[t_0 ; t_{fin}[$ des ajustements (t_0 est le paramètre variable de l'intervalle tel que $0,5 * \Delta T(0) \leq \Delta T(t_0) \leq 0,75 * \Delta T(0)$, et t_{fin} est un temps suffisamment long pour que l'on ait $\Delta T(t_{fin})=0$). Après nous être assurés que la valeur de τ ne varie pas de manière monotone avec la longueur de l'intervalle, la valeur finale de τ est calculée en prenant la moyenne sur les résultats des ajustements effectués.

Une fois que le temps de relaxation τ du système est connu, nous pouvons remonter à κ en utilisant la relation [4-16] . La valeur de C pour notre cSi à 500 K est obtenue en suivant l'approche de McGaughey et Kaviany^[147,163], i.e. en calculant l'énergie totale E d'un bloc cubique de $8 \times 8 \times 8$ mailles en NVT avec $T = 490, 495, 500, 505$ et 510 K, moyennée pendant 60 ps pour 10 distributions initiales des vitesses différentes. L'ajustement linéaire de la courbe $E(T)$ conduit à la capacité thermique par degré de liberté $C/(3 \cdot N \cdot k_B)$, qui vaut ici $1,014 \pm 0,013$.

Nous avons ainsi calculé l'évolution de κ en fonction de la longueur L_z du système (jusqu'à $L_z=1,2 \mu m$) ; la courbe obtenue, liant l'inverse de ces deux grandeurs, est montrée dans la figure 42.

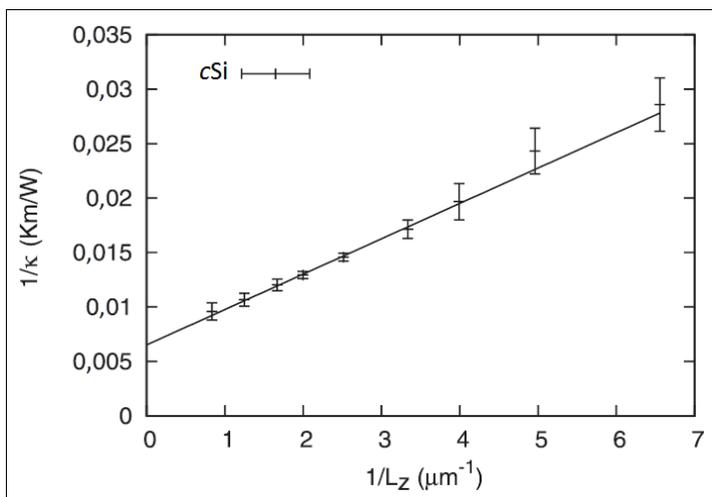


Figure 42 : Évolution de $1/\kappa$ en fonction de $1/L_z$ pour le silicium à 500 K ; l'ajustement linéaire est basé sur l'équation [4-17] . L'incertitude pour chaque point a été déterminée par la méthode de Zhou et al.^[164].

Tout comme en NEMD^[139,142], les conditions imposées au système lors de l'AEMD introduisent une dépendance de κ avec la taille du système, mais l'origine de cette dépendance diffère entre ces deux méthodes de simulation. En effet, tandis qu'avec la méthode directe le thermostat semble induire une diffusion forcée des phonons dont le LPM est supérieur à la distance entre les plaques chaude et froide (voir 4.II.1), nous pensons qu'en AEMD les CPL vont favoriser le transport balistique des phonons dont le LPM est supérieur aux dimensions de la boîte, ces phonons étant normalement en régime diffusif dans le solide étendu dont on cherche à simuler le comportement.

Cette différence – due à la taille finie de la simulation – va se répercuter sur la valeur de la conductivité, si les phonons dont le comportement est modifié participent de manière importante au transport thermique dans le solide ; en appliquant la démarche reprise par Sellan *et al.*^[142], on peut extrapoler la valeur de la conductivité pour un matériau massif à l'aide de la relation liant $1/\kappa$ à $1/L_z$ grâce à un développement au premier ordre :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_\infty} \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{L_z} \right), \quad [4-17]$$

où λ est une longueur caractéristique liée au LPM des phonons.

Les valeurs obtenues grâce à [4-17] et aux résultats de la figure 42 donnent les valeurs de $\kappa_\infty = 154 \pm 6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ et $\lambda = 502 \pm 34 \text{ nm}$. Volz et Chen^[165], qui ont utilisé le potentiel de SW, ont obtenu à $T=500 \text{ K}$ une valeur de $\kappa_\infty = 130 \pm 25 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ en EMD, tandis que Schelling *et al.*^[139] ont trouvé $\kappa_\infty = 119 \pm 40 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ en NEMD avec le même potentiel. Abs Da Cruz *et al.*^[166] ont, eux, exploité le potentiel de Tersoff et ont calculé que $\kappa_\infty = 125 \pm 6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ en NEMD ; Howell^[147], également, a mené une étude rigoureuse pour calculer la conductivité thermique du silicium en comparant plusieurs potentiels dont celui de Tersoff ($\kappa_\infty = 155 \pm 4 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ en NEMD avec Tersoff, mais aussi $\kappa_\infty = 200 \pm 4 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ avec SW en NEMD, et $\kappa_\infty = 206 \pm 8 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ avec SW en Green-Kubo).

Bien que ses résultats soient nettement supérieurs à ceux de ses prédécesseurs, Howell a expliqué en quoi les autres travaux avaient pu sous-estimer la valeur de κ_∞ : ainsi, Volz et Chen auraient utilisé une durée de simulation trop courte associée à un simple ajustement mono-exponentiel pour la HCACF, tandis que Abs Da Cruz *et al.* et Schelling *et al.* auraient sous-estimé la valeur de leurs barres d'incertitude.

Le fait que notre valeur de κ_{∞} soit comparable à celle d'Howell avec le même potentiel à 500 K permet ainsi de valider l'utilisation de la méthode AEMD pour le calcul de la conductivité thermique d'un matériau massif.

Nous pouvons cependant remarquer que tous les résultats mentionnés pour κ_{∞} correspondent à une valeur de conductivité thermique supérieure à la valeur obtenue expérimentalement ($\kappa_{\infty}=80 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, dans la référence [150]). Plusieurs explications sont possibles pour expliquer cet écart : ainsi, en MD on travaille généralement avec un silicium parfaitement cristallin, tandis que le cSi réel comporte des défauts, des impuretés, des joints de grain, des isotopes, etc. qui auront tendance à diminuer la valeur de κ .

Mais cette surestimation de κ_{∞} peut également être liée au potentiel choisi pour reproduire le comportement thermique du silicium. En effet, même si Tersoff comme SW comprennent un terme anharmonique (i.e. d'ordre 3 et supérieur, voir 3.II), l'ajustement de leurs paramètres est basé sur la réponse élastique linéaire à faible déformation, c'est pourquoi la sensibilité obtenue pour les paramètres anharmoniques peut ne pas être suffisante pour simuler correctement les interactions phonon-phonon et - par conséquent - la conductivité thermique du cSi à une température donnée^[147]. Le potentiel de Tersoff reste néanmoins une bonne alternative en thermique^[167], étant peu coûteux en temps de calcul pour des systèmes à nombre de particules élevé.

Le développement de potentiels interatomiques à la fois légers (simples à implémenter, et peu coûteux en termes de calculs) et capables de reproduire les propriétés thermiques des matériaux reste un sujet d'actualité, avec par exemple le potentiel de Monteverde *et al.*^[168] restituant jusqu'aux paramètres de Grüneisen du cSi.

III-3) Cas d'un système présentant des interfaces – Analogie électrique :

Dans le cas où le système n'est plus homogène, l'équation de la chaleur [A-2] n'est pas valable au niveau de l'interface, car on doit alors prendre en compte la variation spatiale de $\alpha(z)$. Il devient donc nécessaire d'introduire de nouvelles hypothèses dans le calcul (continuité du flux à l'interface, par exemple) afin de pouvoir appliquer la démarche que nous avons adoptée dans l'annexe A (voir 4.III.2.a). Nous avons cependant préféré utiliser une autre approche, toujours dans le but d'obtenir une formule simple et exploitable afin de relier le temps de décroissance τ de la

fonction $\Delta T(t)$ à la conductivité κ du système : l'analogie thermique-électrique.

Pour commencer, on repère par A_1 et A_2 les abscisses des plans coupant respectivement les blocs 1 et 2 (voir partie 4.III.1.b) en leur milieu ; on peut ainsi schématiser le transfert thermique entre les blocs 1 et 2 en se plaçant dans un sous-système représentant le cas simple d'un transfert de chaleur pour un système non périodique (voir figure 43).

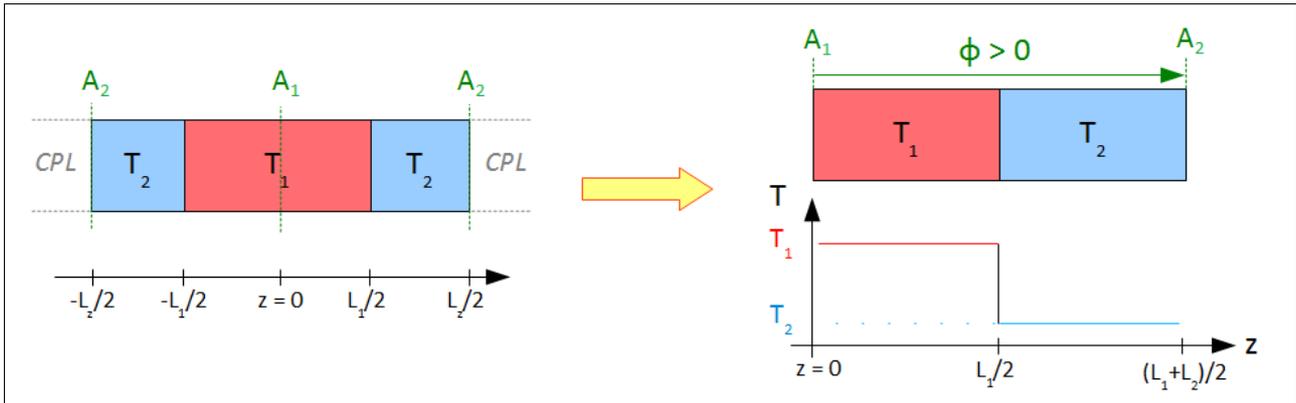


Figure 43 : Profil initial en température, et décomposition du système périodique (à gauche) en deux sous-systèmes (le sous-système $A_1 \rightarrow A_2$ est donné sur la partie de droite) n'échangeant – en moyenne – pas d'énergie entre eux au cours du temps. À $t > 0$ ps, le flux Φ est dirigé de A_1 vers A_2 dans chacun des deux sous-systèmes.

Le transfert thermique entre les blocs dans le sous-système – isolé – compris entre A_1 et A_2 peut être schématisé par un circuit d'électrocinétique équivalent ; nous avons choisi un modèle RC en série en raison des conditions initiales que nous avons imposées sur la température (le modèle en parallèle étant, lui, adapté aux cas où le flux imposé est constant), comme le montre la figure 44.

Dans ce modèle, les R_j et les C_j représentent respectivement la résistance et la capacité thermique du bloc j ; R_{int} est la résistance associée à l'interface, que nous avons supposée suffisamment fine pour avoir une capacité négligeable. La masse permet d'identifier directement la charge initiale du condensateur comme étant la température initiale du bloc j correspondant ($E_{thj} = 3 \cdot N_j \cdot k_B \cdot T_j$ à l'équilibre thermodynamique, à rapprocher de $q_j = C_j \cdot U_{Cj}$, q_j et U_{Cj} étant respectivement la charge et la différence de potentiel aux bornes du condensateur C_j) .

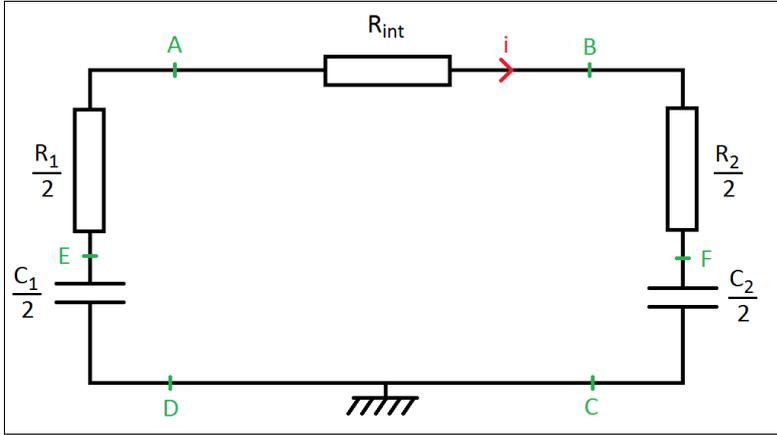
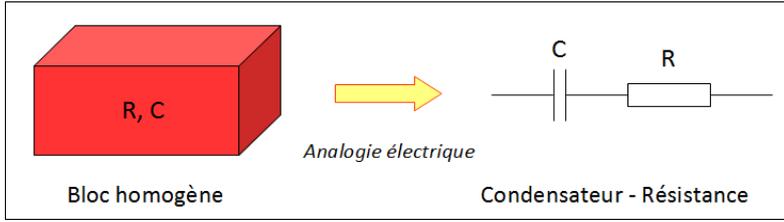


Figure 44 : Partie supérieure : Analogie électrique pour un bloc homogène de résistance thermique R et de capacité thermique C .

Partie inférieure : application de l'analogie électrique pour le transfert thermique dans le système hétérogène A_1A_2 .

De plus, la relation [4-14] montre que $\phi(t) = C_2 \cdot \frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = -C_1 \cdot \frac{\partial T_1(t)}{\partial t}$ et, puisque le

courant $i(t)$ est le pendant électrique du flux thermique, on identifie $\frac{\partial T_1(t)}{\partial t} = -\frac{i(t)}{C_1/2} = \frac{\partial U_{ED}(t)}{\partial t}$

et $\frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = \frac{i(t)}{C_2/2} = \frac{\partial U_{FC}(t)}{\partial t}$. En supposant qu'à chaque instant t le flux thermique est le même

entre tous les dipôles du circuit – condition dictée par l'analogie électrique –, on a donc :

$$\frac{\partial \Delta T(t)}{\partial t} = \frac{\partial T_1(t)}{\partial t} - \frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = \frac{\partial U_{EF}(t)}{\partial t} = -\frac{i(t)}{C_1/2} - \frac{i(t)}{C_2/2} = -\frac{U_{EF}}{R_1/2 + R_{int} + R_2/2} \cdot \left(\frac{2}{C_1} + \frac{2}{C_2} \right) \quad [4-18]$$

Ce résultat montre que la courbe $\Delta T(t)$ sera de la forme $\Delta T_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$, avec :

$$\tau = \frac{R_1 + 2 \cdot R_{int} + R_2}{2} \cdot \frac{C_1 \cdot C_2}{2 \cdot (C_1 + C_2)} = \frac{R_{eq} \cdot C_{eq}}{4} \quad [4-19]$$

Ainsi, à partir du temps de relaxation τ , on peut remonter à la résistance $R_{eq} = R_1 + 2 \cdot R_{int} + R_2$ du système étudié ; en combinant les résultats obtenus pour différents

systèmes (en jouant sur la longueur d'un bloc, par exemple), nous pouvons ensuite extraire chaque contribution de R_{eq} , et notamment – pour le cas qui nous intéresse ici – R_{int} .

Par conséquent, si on fait varier la longueur L_i du bloc i en se plaçant dans le régime diffusif, on aura une variation linéaire de R_i et de C_i , et la valeur de R_{int} pourra être déduite graphiquement à partir de l'évolution du temps de relaxation τ , comme nous allons le voir à travers l'exemple donné dans la partie 4.IV.

IV) Étude de l'interface cSi-aSiO₂ à l'aide de l'AEMD :

IV-1) Retour à l'équilibre thermodynamique :

Comme dans l'exemple de la partie 4.III.2.b, nous avons choisi de travailler avec une température initiale de 600 K pour le bloc 1 (cSi, avec $T_{Debye}^{\circ} = 645$ K [162]) et de 400 K pour le bloc 2 (aSiO₂, avec $T_{Debye}^{\circ} \approx 511$ K [169]); nous supposons que l'on se trouve alors dans la limite classique pour le calcul de la capacité thermique $C_V(T)$, de manière à avoir $C_V(T) = 3 \cdot N \cdot k_B$ (loi de Dulong-Petit, à $T \gg T_{Debye}^{\circ}$).

On laisse ensuite le système s'équilibrer en NVE, pour tendre vers une température uniforme explicitée par les équations [4–10] appliquées au cas d'un transfert thermique entre $t=0$ ps et $t \rightarrow \infty$:

$$T(t \rightarrow \infty) = \frac{m_1 \cdot C_{m1} \cdot T_1 + m_2 \cdot C_{m2} \cdot T_2}{m_1 \cdot C_{m1} + m_2 \cdot C_{m2}} \quad [4 - 20]$$

Un exemple de courbes $T_i(t)$ pour chaque bloc i est donné dans la figure 45a ; la courbe $\Delta T(t) = T_{cSi}(t) - T_{aSiO_2}(t)$ correspondante est montrée dans les figures 45b et 45c dans le cas d'un ajustement exponentiel en échelle linéaire et d'un ajustement linéaire en échelle exponentielle, respectivement.

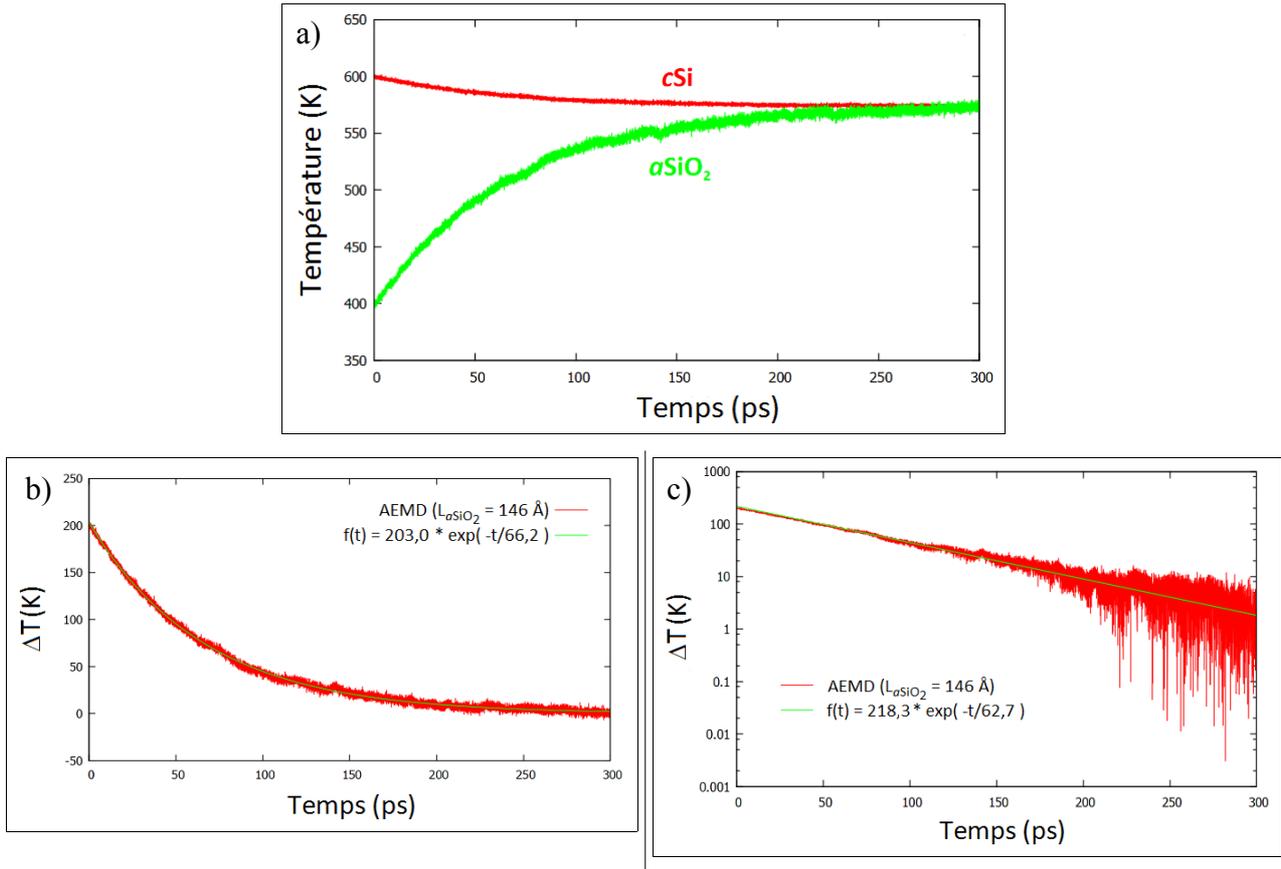


Figure 45 : a) Évolution de la température des blocs de silice et de silicium cristallin au cours de la simulation, pour un bloc de silice d'épaisseur $L_{aSiO_2} = 146 \text{ \AA}$; b) Évolution de $\Delta T(t) = T_{cSi}(t) - T_{aSiO_2}(t)$ au cours du retour à l'équilibre pour le même système, et courbe d'ajustement exponentiel ; c) Évolution de la même courbe en échelle semi-logarithmique, avec un ajustement linéaire de $\ln(\Delta T(t))$.

Les figures 45 b et c montrent qu'un ajustement de $\Delta T(t)$ sur une base mono-exponentielle semble pertinent. La différence sur les valeurs de τ obtenues (avec une erreur asymptotique standard de 0,0519% dans le graphique b, contre 0,2219% dans le cas c) est due au fait que la seconde méthode d'ajustement diminue l'écart relatif entre les hautes et basses valeurs de $\Delta T(t)$, favorisant ainsi les contributions aux temps longs (i.e. moins affectées par les conditions initiales imposées). Une telle situation peut sembler avantageuse dans notre cas, mais – dans la mesure où les valeurs quasi-nulles de $\Delta T(t)$ entraînent une divergence du logarithme – il devient alors nécessaire de se fixer un intervalle pour l'ajustement, dans lequel $\Delta T(t)$ restera supérieur à une valeur critique. Nous avons ainsi choisi de privilégier la première méthode d'ajustement, afin de minimiser le caractère empirique dû au choix d'un intervalle d'ajustement.

IV-2) Différence initiale de température et taille de section :

Nous avons également fait varier la valeur du ΔT initial, et observé les effets sur la courbe $\Delta T(t)$. Nous sommes ainsi allés jusqu'à $\Delta T(0)=300$ K tout en gardant la même valeur de température moyenne pour le système considéré.

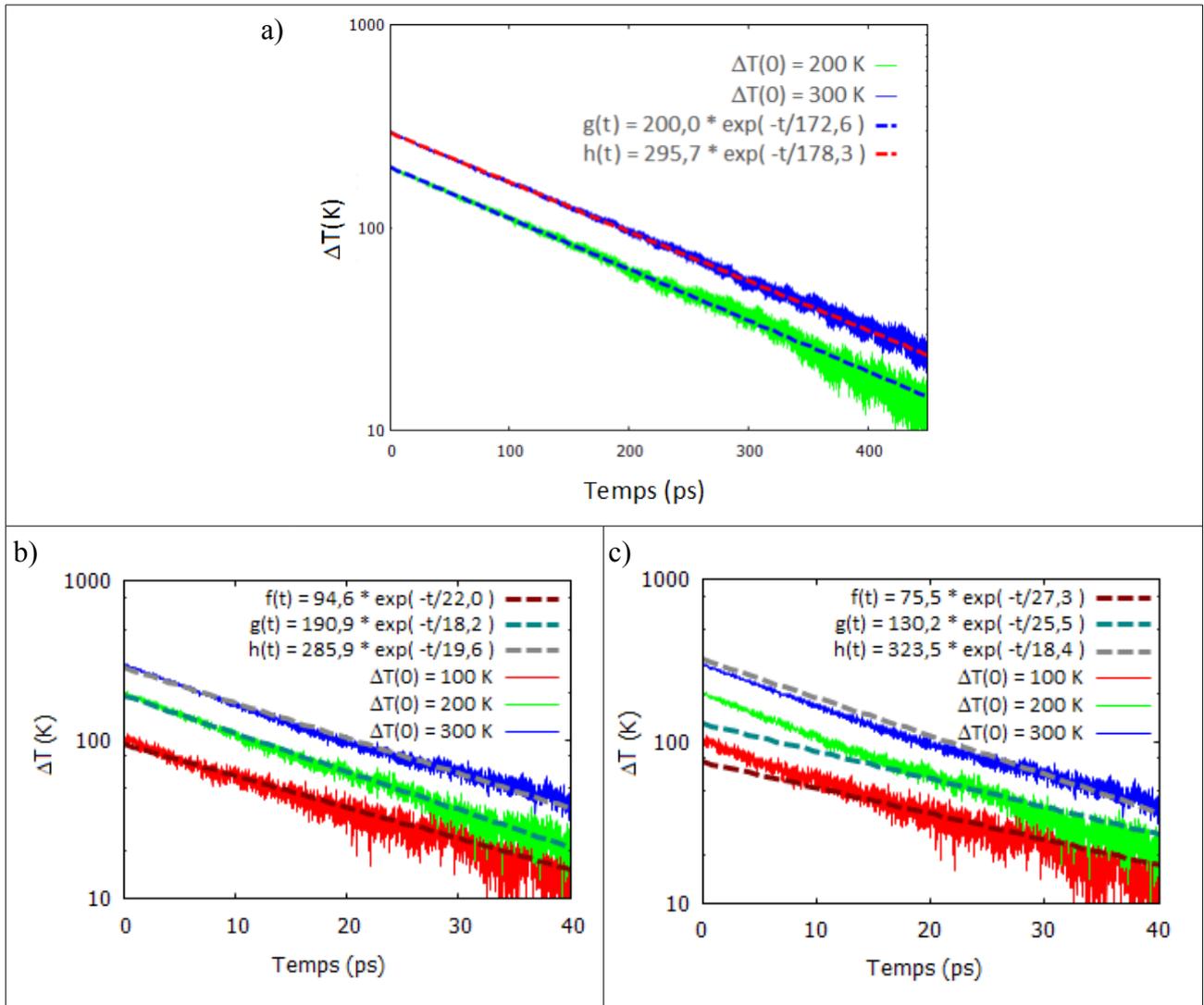


Figure 46 : Évolutions semi-logarithmiques de $\Delta T(t)$ pour des longueurs d'amorphe de : a) 290 Å avec un ajustement mono-exponentiel, b) 50 Å avec un ajustement mono-exponentiel, et c) 50 Å avec un ajustement en base logarithmique. Les courbes en traits pleins rouge, verte et bleue représentent l'évolution de $\Delta T(t)$ avec $\Delta T(0)=100$ K , 200 K et 300 K respectivement.

Pour des longueurs importantes d'amorphe (par exemple, $L_{aSiO_2}=290 \text{ \AA}$ dans la figure 46a), la courbe $\Delta T(t)$ conserve la forme d'une mono-exponentielle ; en revanche, lorsque la longueur de silice diminue et que $\Delta T(0)$ est suffisamment important (par exemple, $L_{aSiO_2}=50 \text{ \AA}$ et $\Delta T(0)=300 \text{ K}$ dans les figures 46 b et c), le gradient en température auquel est soumis le bloc de aSiO₂ est si fort que l'évolution de $\Delta T(t)$ devient multi-exponentielle. Nous avons en outre relevé que – dans le cas des systèmes à comportement mono-exponentiel – les temps de relaxation obtenus ne varient pas avec les $\Delta T(0)$, pour les échelles de valeurs que nous avons considérées.

La valeur de $\Delta T(0)$ que nous avons fixée pour nos simulations, égale à 200 K , permet ainsi d'imposer au système une forte perturbation par rapport à son état d'équilibre thermodynamique, tout en évitant de passer dans le régime multi-exponentiel – et, donc, d'observer des effets parasites lors du retour à l'équilibre – pour de petites tailles d'amorphe.

De même que pour le système entièrement cSi (voir figure 39 et partie 4.III.2.b), nous avons également vérifié que – pour des valeurs de L_{aSiO_2} importantes (par exemple, 386 \AA) – la valeur de τ restait identique pour $m=n=2$ ou $m=n=4$ (voir 3.III), nous assurant de la convergence de nos résultats pour la taille de section que nous nous sommes fixée pour la création de nos systèmes ($m=n=2$, i.e. $44 \text{ \AA} \times 44 \text{ \AA}$).

IV-3) Détermination de la résistance d'interface :

À température ambiante, le libre parcours moyen (LPM) des phonons dans le silicium cristallin a été estimé expérimentalement à 300 nm ^[170] ; des simulations de MD ont par ailleurs montré – en utilisant le potentiel SW – que les phonons de LPM supérieurs à 10 \mu m étaient responsables d'environ 30% de la conductivité thermique du cristal à 500 K ^[142]. D'un autre côté, dans la silice amorphe, le LPM est de l'ordre de 7 \AA ^[171], ce qui représente une différence considérable par rapport au cSi.

Afin d'optimiser le temps de calcul nécessaire pour obtenir la résistance de l'interface cSi-aSiO₂ sans exacerber le transport balistique des phonons, nous avons donc choisi d'étudier l'évolution de la résistance totale R_{sys} du système en fonction de l'épaisseur d'amorphe L_{aSiO_2} dans la direction z , en fixant $L_{cSi}=152 \text{ nm}$ et en prenant $L_{aSiO_2} \ll L_{cSi}$.

Nous avons reporté dans le tableau 5 les temps de relaxation τ que nous avons calculés pour différentes valeurs de L_{aSiO_2} .

Longueur d'amorphe (Å)	Tau (ps)	Incertitude (ps)
25,6	10,6	1,3
50,0	19,6	1,0
73,9	30,4	2,1
97,6	40,8	2,9
121,1	53,0	1,8
145,6	67,7	2,8
193,7	100,5	4,2
289,7	177,9	5,3
386,2	275,4	5,8

Tableau 5 : Valeurs du temps de relaxation τ en fonction de L_{aSiO_2} ; les incertitudes ont été déterminées en comparant six trajectoires de l'espace des phases pour chaque longueur d'amorphe.

Les valeurs d'incertitude ont été obtenues en réalisant, pour chaque système, six simulations différentes dans lesquelles les vitesses initiales (au moment de l'équilibration en NVT) ont été distribuées de manière aléatoire à 600 K et 400 K pour les blocs de cSi et d'amorphe, respectivement.

La courbe donnant l'évolution de la valeur de la résistance thermique surfacique $R_s = R_{syst} \cdot S = S / G_{syst} = 1 / G_s$ – déduite de τ grâce à la relation [4–19] – en fonction de l'épaisseur totale de l'amorphe dans la direction z , est montrée dans la figure 47 (G_{syst} et G_s sont les conductance et conductance surfacique du système, respectivement). La section S , fixée à $m = n = 2$ lors de la création du système, vaut $(43,584 \text{ Å})^2 \approx 19 \text{ nm}^2$.

Au-delà de $L_{aSiO_2} \approx 125 \text{ Å}$, la courbe présente une évolution linéaire de R_s avec L_{aSiO_2} , caractéristique du régime diffusif pour lequel on a la relation simple $R_s = L / \kappa$; en deçà de cette valeur, nos résultats montrent une non-linéarité qui reflète la transition vers un comportement progressivement serpente puis balistique des phonons dans l'amorphe à mesure que L_{aSiO_2} diminue (régime non-Fourier).

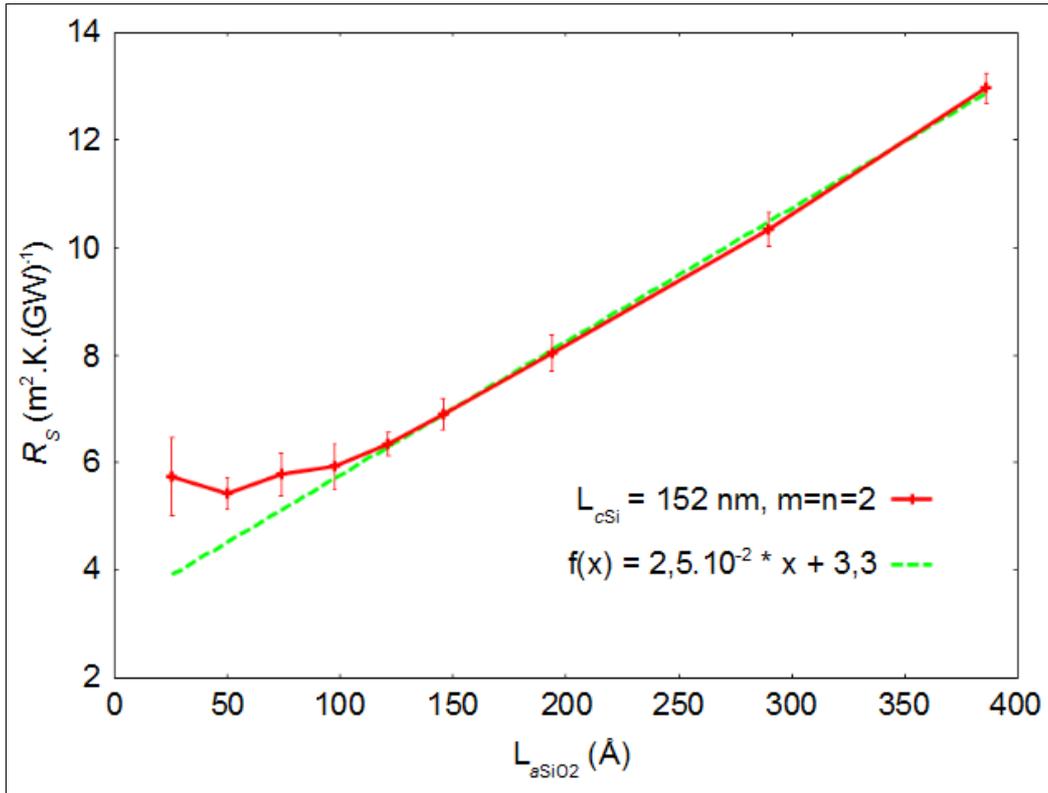


Figure 47 : Évolution de R_s en fonction de la longueur du bloc de silice, et droite d'ajustement de la portion linéaire de la courbe ; la longueur du bloc de silicium cristallin est fixée à $L_{cSi} = 152 \text{ nm}$.

Cette longueur de 125 Å est supérieure au LPM des phonons dans le verre, estimé par Kittel à $LPM_{aSiO_2} \approx 7 \text{ Å}$ à l'aide de la théorie cinétique^[171]. Néanmoins, dans la mesure où il faut en réalité considérer une *distribution* des LPM – qui dépendent de la nature des phonons – et non un LPM moyen pour tous les phonons, nous pouvons en déduire que le LPM des phonons dominants (i.e. responsables de la conductivité thermique) de notre silice se situe bien autour de 125 Å.

⇒ Pour obtenir la résistance d'interface, il suffit de réaliser une simulation supplémentaire dans laquelle la longueur d'amorphe est nulle. L'AEMD sur système homogène (4.III.2) nous permet en effet de déduire la valeur du terme $S * R_{cSi}$, qui vaut

$$L_{cSi} / (4\pi^2 \cdot \kappa_{cSi}) = 152 \cdot 10^{-9} \text{ m} * 0,028 \text{ K.m.W}^{-1} / 4\pi^2 = 1,078 \cdot 10^{-10} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1} \quad [4-21]$$

à 500 K d'après [161].

En croisant cette valeur avec celle de l'ajustement linéaire de la figure 47, on trouve alors

$$R_{int} = \frac{1}{2 \cdot S} \cdot (3,3 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot (\text{GW})^{-1} - 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}) = 8,4 \cdot 10^7 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1} , \quad [4 - 22]$$

soit une valeur de résistance 15 fois plus élevée que celle du bloc de silicium. Cette valeur de R_{int} est en revanche souvent négligée (et négligeable) par rapport à la résistance du bloc d'amorphe.

On peut cependant remarquer que, lorsque le bloc de aSiO₂ atteint une taille aussi fine que 20 nm par exemple, on a alors :

$$\begin{aligned} R_{aSiO_2}(20\text{nm}) &\approx R_{\text{sys}}(L_{aSiO_2}=20\text{nm}) - R_{cSi}(152\text{nm}) \approx \frac{8,0 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{GW}^{-1} - 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{GW}^{-1}}{19 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2} \\ &= 4,2 \cdot 10^8 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1} \end{aligned} \quad [4 - 23]$$

d'après la figure 47 et le résultat de la relation [4-21] . On a donc seulement

$R_{aSiO_2}(20\text{nm}) = 5 * R_{int}$, ce qui montre l'importance de considérer l'influence de la résistance de l'interface cSi-aSiO₂ lorsque les systèmes dont on cherche à optimiser les performances thermiques atteignent des tailles nanométriques.

Nous mentionnerons – pour finir sur cette partie – que nous avons également cherché à former différentes interfaces en ajoutant entre les deux blocs, lors de la création des systèmes (voir partie 3.III), des couches de vide d'épaisseur variable allant de 0 Å à 1 Å (une épaisseur trop importante empêche les liaisons entre les blocs, qui se retrouvent à dériver l'un vers l'autre et à former des liaisons de manière incontrôlée). Néanmoins, nous nous sommes aperçu que les étapes NPT de création de nos systèmes avaient tendance à refermer ces vides, et que les valeurs de R_{int} obtenues se retrouvaient dans le bruit statistique des valeurs de R_{int} sans ajout de vide.

Nous avons remarqué, après coup, que Chen *et al.*^[172] avaient appliqué une méthode similaire afin d'étudier l'interface cSi-aSiO₂ en NEMD, sans recourir à du NPT ; ils aboutirent à une valeur de résistance d'interface à fort couplage (i.e. sans vide) de $0,83 \pm 0,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, légèrement inférieure à la valeur de $R_{int} \cdot S = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ que nous avons obtenue pour nos systèmes cSi-aSiO₂ à l'aide de l'AEMD.

La valeur de résistance de Kapitza que nous avons calculée est environ deux fois supérieure à celle de l'interface cSi-aSi que nous avons déterminée à l'aide de la même méthode de simulation^[149], ce qui peut illustrer l'influence des paramètres tels que la variation de la chimie (cristal/amorphe) ou de la nature du bloc (Si/SiO₂) sur la résistance d'interface.

V) La notion de température hors équilibre :

Comme évoqué dans la partie 1.I, les transistors atteignent des tailles de plus en plus réduites, poussant la simulation numérique à étudier des systèmes de plus en plus petits. La notion de température, alors, peut différer de la définition classique utilisée pour les **matériaux massifs** au-delà de leur température de Debye (voir 1.IV.2).

De même, afin d'être une grandeur représentative de l'état d'un système, la température doit également être moyennée sur un intervalle de **temps suffisamment long** (pouvant être d'autant plus court que la moyenne d'espace sera grande), bien que la notion de température instantanée soit souvent utilisée pour caractériser l'évolution d'un système.

Enfin, le recours à la température cinétique (voir 1.IV.2) – courant dans les simulations de MD – n'est pertinent que lorsque le système considéré se trouve à l'**équilibre thermodynamique** ; il n'est pas forcé, en effet, que la température cinétique reste liée à la température du système lorsque ce dernier est hors équilibre, i.e. que l'équipartition de l'énergie n'est pas assurée et que la distribution des vitesses ne correspond pas à celle de Maxwell-Boltzmann.

Si l'intérêt de la méthode AEMD – par rapport à la NEMD, par exemple – est de minimiser les effets de taille en considérant la température d'un bloc et non pas celle d'une plaque, elle ne permet pas en revanche de travailler avec d'aussi longues moyennes temporelles de la température, dont elle étudie en outre l'évolution hors équilibre.

Nous nous sommes donc demandé si l'utilisation de la température cinétique était toujours pertinente pour les simulations d'AEMD qui nous ont permis d'extraire la résistance de l'interface cSi-aSiO₂ de nos systèmes. Pour le vérifier, nous avons implémenté des définitions alternatives pour la température (température configurationnelle, température globale) puis nous avons étudié l'influence de ces grandeurs sur les propriétés thermiques des systèmes (conductivité, résistance d'interface), comme nous allons le voir à présent.

Précisons que les réflexions que nous allons mener dans cette partie sont uniquement adaptées au cas simple d'un potentiel harmonique, pour lequel le théorème d'équipartition mène à l'équivalence entre les moyennes des énergies cinétique et potentielle du système à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, dans la mesure où nous cherchons à appliquer les différentes définitions de la

température au cas d'un transfert de chaleur, nous aurons recours à un potentiel anharmonique ; nous garderons donc en tête cette remarque comme source possible de divergence avec le cas idéal.

V-1) Lien entre entropie et température :

⇒ D'un point de vue macroscopique, Clausius introduisit la fonction entropie comme étant le rapport entre la chaleur et la température lors d'une transformation réversible (2^{ème} principe de la thermodynamique) :

$$S = \frac{Q_{rév}}{T} \quad [4 - 24]$$

⇒ Comme nous l'avons vu dans le 1.IV.1, l'énergie interne E d'un système peut être décomposée

sur la base des énergies E_i qui lui sont accessibles avec une probabilité P_i : $E = \sum_i P_i \cdot E_i$.

D'un point de vue microscopique, la température canonique $T(E)$ est ainsi définie dans le cadre de la physique statistique par la relation donnée au 1.V.1 pour l'ensemble canonique :

$$\frac{1}{T(E)} = \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)_{V, N} \quad [4 - 25]$$

avec $S(E, N, V...) = -k_B \cdot \sum_i P_i \cdot \ln P_i$, ce qui permet d'aboutir à la relation de Boltzmann à

l'équilibre thermodynamique (i.e. lorsque chaque micro-état du système est accessible avec la même

probabilité $P_i = \frac{1}{\Omega}$, Ω étant le nombre de micro-états possibles) :

$$S(E, N, V...) = k_B \cdot \ln \Omega \quad [4 - 26]$$

⇒ Le lien entre les grandeurs S et T (i.e. la chaleur Q) aux échelles microscopique et macroscopique peut être établi rapidement dans le cas d'une transformation réversible où le système n'échange de l'énergie avec le milieu extérieur que sous forme de chaleur Q ou de travail W (voir la référence [173], pp. 502–505). Au cours de la transformation infinitésimale, on aura en effet :

$$dE = \sum_i E_i \cdot dP_i + \sum_i P_i \cdot dE_i , \quad [4-27]$$

où dE_i est le déplacement de l'énergie E_i de l'état microscopique i provoqué par la transformation, et dP_i est la variation de la population P_i de cet état i .

Dans le cas d'un échange de chaleur seul, les niveaux d'énergie E_i restent inchangés car aucun des paramètres extérieurs (pression, etc.) ne varie de manière générale (i.e. $dE_i=0 \forall i$). On peut donc simplement identifier les termes de la relation [4-27] et ceux de la variation infinitésimale de l'énergie $dE=dQ+dW$, de sorte que :

$$dW^{rév} = \sum_i P_i \cdot dE_i^{rév} \quad [4-28a]$$

$$dQ^{rév} = \sum_i E_i \cdot dP_i^{rév} \quad [4-28b]$$

Autrement dit, lorsqu'un système reçoit uniquement de la chaleur, son énergie varie par modification des populations des niveaux d'énergie de ses états microscopiques : par exemple, si la quantité de chaleur reçue est positive, alors la probabilité de peupler les états d'énergie élevée va augmenter, au détriment de celle des états de plus basse énergie.

V-2) La température de Rugh :

Partant de l'expression [4-25] de la température canonique, Rugh^[174] a utilisé le cadre de la géométrie symplectique pour mettre en évidence une manière d'obtenir des expressions explicites de températures hors équilibre à partir de l'évolution des coordonnées canoniques d'un système supposé ergodique, sous la forme d'une moyenne dans l'espace des phases :

$$\frac{1}{T(E)} = \langle \vec{\nabla} \cdot \vec{X}(E) \rangle , \quad [4-29]$$

où $\vec{X}=(X_1, \dots, X_i, \dots, X_{6N})$ est un champ vectoriel de l'espace des phases, défini au voisinage de la surface d'énergie régulière de l'hamiltonien H du système, et tel que

$$dH(\vec{X}) = \sum_i X_i \cdot \frac{\partial H(\vec{X})}{\partial x_i} \equiv 1 \quad \text{avec} \quad \{x_i\} = \{p_i, q_i\} \quad [4-30]$$

Le choix de \vec{X} n'est donc pas unique, permettant ainsi de déduire plusieurs expressions de la température hors équilibre en adoptant cette démarche. Une expression simple pour \vec{X} consiste à

prendre $\vec{X} = \frac{\vec{\nabla} H(\vec{X})}{\|\vec{\nabla} H(\vec{X})\|^2}$, le dénominateur servant à normaliser $dH(\vec{X})$. On obtient alors

l'expression proposée par Rugh^[175] :

$$\frac{1}{T_{nor}(E)} = \left\langle \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{\nabla} H(\vec{X})}{\|\vec{\nabla} H(\vec{X})\|^2} \right\rangle \quad [4-31]$$

Cette définition de la température ne dépend plus uniquement de la distribution des impulsions et prend également en compte la contribution des positions relatives des éléments (atomes) du système, ce qui nous semble plus pertinent pour la caractérisation d'une température hors équilibre. Ayton, Jepps et Evans^[176] ont ainsi montré que la *température normale* (i.e. de Rugh) était par exemple mieux adaptée que la température cinétique T_{cin} (voir 1.IV.2) pour l'étude des systèmes dans lesquels la vitesse de déformation n'est pas uniforme.

L'expression adimensionnée [4-31] était cependant assez lourde à implémenter dans notre algorithme, c'est pourquoi nous lui avons préféré une autre expression de la température : la température configurationnelle.

V-3) Définition générale et température configurationnelle :

⇒ La relation [4-31] a été généralisée par Jepps *et al.*^[177] ainsi que Rickayzen et Powles^[178] à des champs vectoriels arbitraires $\vec{B}(\vec{X})$:

$$\frac{1}{k_B \cdot T(E)} = \frac{\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E}{\langle \vec{\nabla} H(\vec{X}) \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E} \quad [4-32]$$

avec les conditions suivantes sur $\vec{B}(\vec{X})$:

$$0 < \left| \langle \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E \right| < \infty, \quad [4-33a]$$

$$0 < \left| \langle \vec{\nabla} H(\vec{X}) \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E \right| < \infty \quad [4-33b]$$

$$\text{et } \frac{\ln \left| \langle \vec{\nabla} H(\vec{X}) \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E \right|}{N} \approx 0 \text{ à la limite thermodynamique.} \quad [4-33c]$$

De la même manière qu'avec l'expression [4-29], le choix du champ vectoriel $\vec{B}(\vec{X})$ va permettre d'aboutir à une expression donnée de la température. Ainsi, en construisant par exemple les $\vec{B}(\vec{X})$ sur la base des impulsions p_i des N corps du système (i.e. $\vec{B}(\vec{X}) = \{0, \dots, 0, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$), on trouve :

$$k_B \cdot T_C(E) = \frac{\langle \vec{\nabla} H(\vec{X}) \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E}{\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{X}) \rangle_E} = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{p}_i \right\rangle}{N} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle \quad [4-34]$$

La relation obtenue n'est autre que l'expression du théorème d'équipartition, et $T_C(E)$ est la température cinétique du système.

Cependant, le choix d'un $\vec{B}(\vec{X})$ donnant une forme exploitable de la température est loin d'être trivial ; nous avons ainsi listé dans la figure 48 quelques expressions simples de la température, générées avec des choix judicieux de $\vec{B}(\vec{X})$.

⇒ Dans cette figure, la moitié supérieure contient des formes bien connues de la température à l'équilibre thermodynamique. Parmi les autres expressions, il en est une à laquelle nous allons nous intéresser à présent : la température configurationnelle, obtenue en utilisant le champ des forces \vec{F}_i comme base du champ vectoriel $\vec{B}(\vec{X})$:

$$k_B \cdot T_{conf}(E) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{F}_i)^2 \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^N \nabla^2 \cdot U_i \right\rangle}, \quad [4-35]$$

où U_i est l'énergie potentielle de l'atome i .

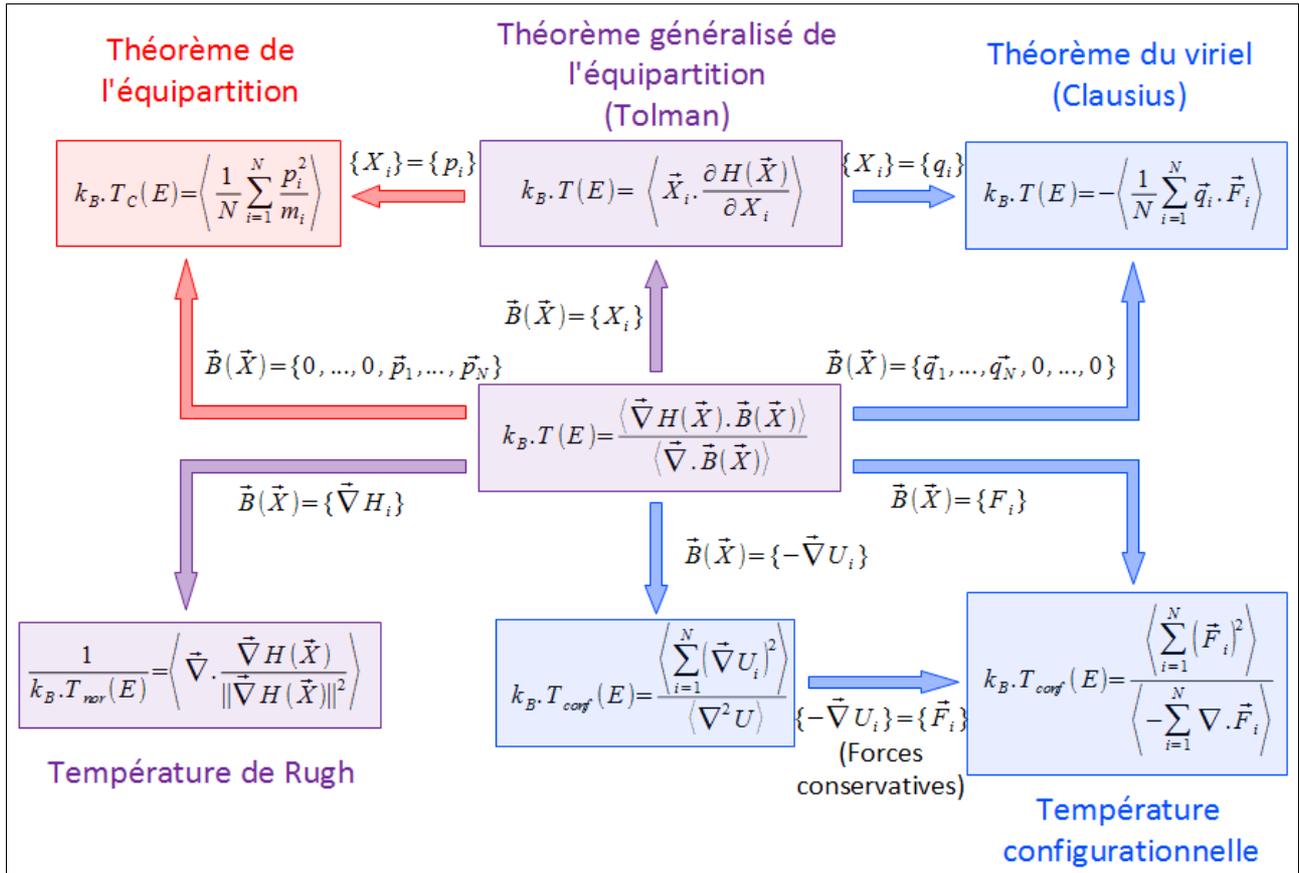


Figure 48 : Quelques expressions simples et/ou connues de la température, obtenues pour différents $\vec{B}(\vec{X})$ dans la formule généralisée de Jepps et al. Les zones rouge et bleue sont associées aux projections dans l'espace des impulsions et des coordonnées généralisées, respectivement ; la zone violette prend en compte les deux sortes de contributions.

Cette relation, qui a été mise en évidence par Butler *et al.*^[179] à partir des travaux de Rugh^[175], était en réalité déjà présente dans l'ouvrage de Landau et Lifshitz (éq. 33.14 de [180]). De manière similaire à la température cinétique – qui restreint l'étude des énergies accessibles d'un système de N corps couplés à la distribution des impulsions de ces corps –, l'équation [4–35] ne considère que les informations configurationnelles du système. Cette caractéristique a ainsi été exploitée pour mesurer des valeurs de température dans des simulations MC limitées à des degrés de liberté configurationnels, dans lesquels l'équipartition de l'énergie n'est pas valable^[179] ; un thermostat a également été développé, applicable pour des systèmes hétérogènes ou subissant de fortes variations de la température au cours du temps^[181]. En-dehors de ces cas particuliers, la température configurationnelle reste peu exploitée pour des simulations à l'équilibre thermodynamique, en raison de la lourdeur de son implémentation par rapport à celle de la T_{cin} ^[182].

Nous pouvons néanmoins remarquer que, opposées par leur nature, les températures cinétique et configurationnelle sont comme les deux faces d'une même pièce de monnaie. En plus de mesurer la température cinétique de nos simulations d'AEMD, nous avons donc implémenté le calcul de la température configurationnelle afin de vérifier si ces deux mesures de la température hors équilibre, complémentaires dans leur antagonisme, permettent d'aboutir aux mêmes résultats.

V-4) Implémentation de la température configurationnelle, et résultats :

L'expression [4–35] de la température configurationnelle montre que – contrairement à la température cinétique – sa forme va dépendre du potentiel utilisé. Nous avons ainsi implémenté le calcul de la dérivée seconde du potentiel de Tersoff^[32] afin de pouvoir en déduire la température configurationnelle $T_{conf}(t)$ de chacun des deux blocs du système cSi-aSiO₂. Le calcul des dérivées première et seconde pour le potentiel de Tersoff, ainsi que des détails sur l'implémentation que nous avons réalisée, sont reportés dans l'annexe B.

Les résultats que nous avons obtenus en calculant la T_{conf} du système lors de simulations en AEMD sont illustrés par les courbes de la figure 49.

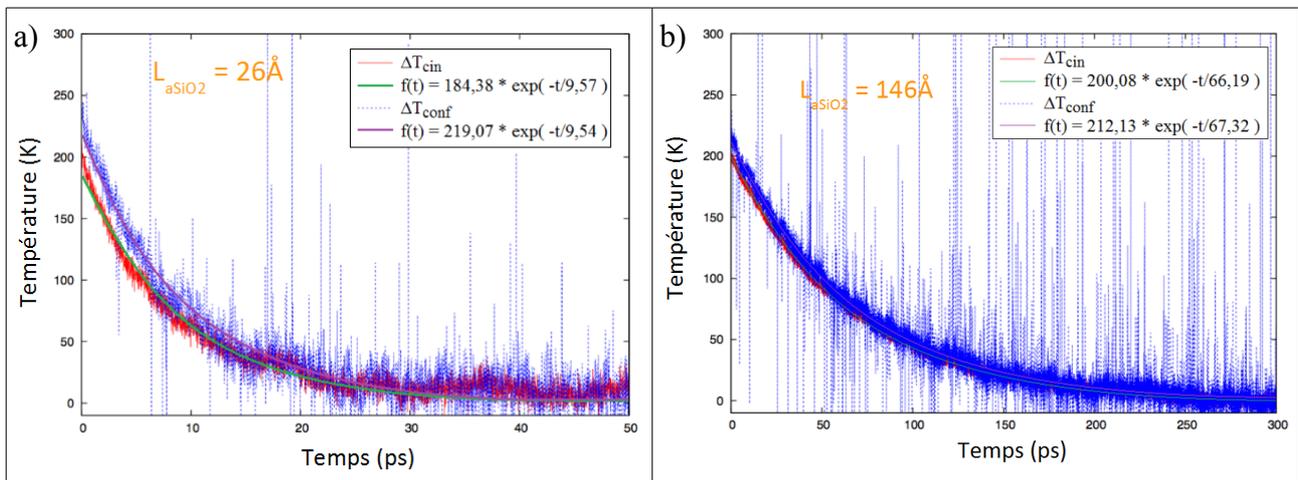


Figure 49 : Courbes d'évolution de la différence de température cinétique $\Delta T_{cin}(t)$ et configurationnelle $\Delta T_{conf}(t)$ entre les blocs de cSi et aSiO₂ au cours d'une simulation d'AEMD, avec a) $L_{aSiO_2} = 26 \text{ \AA}$ et b) $L_{aSiO_2} = 146 \text{ \AA}$. Les courbes d'ajustement exponentiel – en vert pour $\Delta T_{cin}(t)$ et en mauve pour $\Delta T_{conf}(t)$ – ont également été ajoutées pour chaque cas.

Ces courbes montrent d'abord que le bruit est plus important dans le cas de la T_{conf} , ce qui est dû à la nature fractionnaire de l'expression [4–35]. On peut également remarquer que, dans la mesure où l'équilibration thermique pour le profil initial en température a été réalisée sur les vitesses (velocity scaling), les valeurs de $\Delta T_{cin}(0)$ sont différentes de celles de $\Delta T_{conf}(0)$.

Néanmoins, la valeur de τ calculée pour un système donné ne semble pas varier avec la définition de la température, que l'on travaille avec une longueur d'amorphe favorisant le transport balistique (figure 49a) ou diffusif (figure 49b). Ainsi, dans le cadre de nos simulations d'AEMD,

pour lesquelles $\frac{R_{syst}}{4} = \frac{\tau}{C_{syst}} = \frac{\tau}{3 \cdot k_B} \cdot \left(\frac{1}{N_{cSi}} + \frac{1}{N_{aSiO_2}} \right)$ d'après [4–19], nous pouvons en déduire que la courbe $R_{syst} \cdot S = f(L_{aSiO_2})$ présentée sur la figure 47 restera la même en travaillant avec la T_{cin} ou avec la T_{conf} .

Dans ce cas où la T_{cin} et la T_{conf} mènent à des résultats similaires, on préférera donc utiliser la T_{cin} en raison de sa simplicité d'implémentation. Nous avons cependant exploité une autre définition de la température, plus précise et toute aussi simple à implémenter que la T_{cin} dans une simulation de MD : la température globale.

V-5) La température globale :

On peut écrire, à l'aide du théorème de l'équipartition de l'énergie à l'équilibre thermodynamique (voir 1.IV.2), la relation liant l'énergie à la température :

$$T_g = \frac{\langle E_{cin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B}, \quad [4-36]$$

où les $\langle \dots \rangle$ désignent une moyenne sur les N corps du système dont on mesure la température.

Étant donné que notre potentiel est généralement non harmonique, nous n'allons pas effectuer explicitement la simplification $\langle E_{cin} \rangle \approx \langle E_{pot} \rangle$ (l'égalité – menant à la définition de la T_{cin} – n'est vraie que dans le cas d'un potentiel harmonique), tout en sachant que cette hypothèse peut

également être vérifiée avec un bon degré d'approximation pour des potentiels faiblement anharmoniques.

Dans la mesure où, dans nos simulations de MD, l'énergie potentielle est calculée explicitement pour chaque atome (au moment du calcul des forces), l'utilisation de la formule [4-36] n'a impliqué aucune difficulté lors de son implémentation dans nos programmes ; la température issue de cette définition plus générale sera nommée dans la suite *température globale*.

Il est cependant utile de remarquer que, dans la pratique, les potentiels de MD ne sont pas forcément construits autour d'une valeur minimale égale à 0 eV, mais autour d'une valeur résiduelle V_0 qui représente l'énergie de cohésion du solide à 0 K. La grandeur $\langle V \rangle$ accessible via le potentiel est donc en réalité $\langle V \rangle = \langle E_p \rangle + \langle V_0 \rangle$, et l'on a donc :

$$T_g = \frac{\langle E_{cin} \rangle + \langle V \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} - \frac{\langle V_0 \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} = T_{ETot} - T_{E0} \quad [4-37]$$

où les grandeurs T_{ETot} et T_{E0} ont la dimension d'une température associée à l'énergie totale des particules du système et à l'énergie du minimum de potentiel (i.e. à 0 K), respectivement.

Nous allons maintenant présenter quelques différences entre T_{cin} et T_g dans des simulations de NEMD (partie 4.V.5.a) et d'AEMD (partie 4.V.5.b).

V-5-a) Résultats de NEMD :

La figure 50 montre l'exemple de profils de T_{cin} et de T_g établis lors d'une simulation de NEMD dans laquelle un barreau de cSi de 22 Å*22 Å*1216 Å a subi une différence de température de ±50 K à 500 K. Étant donné que notre intérêt résidait dans l'analyse du profil en température – permettant d'obtenir la conductivité du matériau –, nous avons effectué manuellement une translation de la courbe de T_g afin que sa moyenne coïncide avec celle de T_{cin} , annulant ainsi le décalage induit par le terme T_{E0} .

On remarque ainsi que la moyenne temporelle réalisée pour le calcul des températures (sur 100 pas de 0,5 fs) est suffisamment large pour permettre la convergence des profils de T_{cin} et T_g entre les plaques chaude et froide, aboutissant alors aux mêmes résultats sur la conductivité

thermique du cSi.

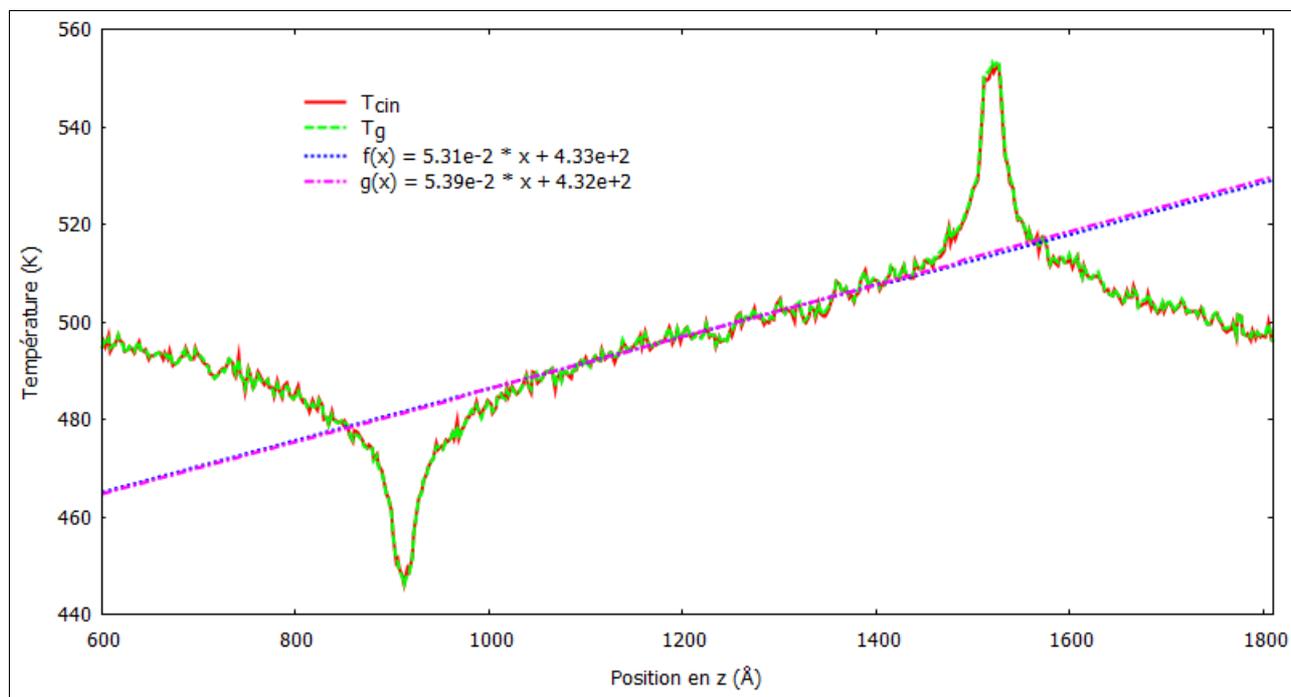


Figure 50 : Profil de températures cinétique et globale en régime stable, issus d'une simulation de NEMD avec $\Delta T = 100$ K , après 1 ns d'équilibration ; les courbes d'ajustement sur la portion linéaire du profil de la T_{cin} (en bleu) et de la T_g (en rose) ont également été ajoutées.

Si l'on s'intéresse à la convergence des profils en fonction de la discrétisation spatiale, on s'aperçoit que les profils en T_{cin} et T_g demeurent équivalents jusqu'aux plus petites épaisseurs de tranches, à condition de ne pas avoir des tranches si fines qu'elles ne contiennent aucun atome.

Ces différentes observations nous permettent donc de conclure que l'hypothèse $\langle E_{cin} \rangle \approx \langle E_{pot} \rangle$ est justifiée pour la simulation que nous avons présentée ici.

V-5-b) Résultats d'AEMD :

⇒ De même que dans la partie 4.V.4, nous avons représenté les courbes $\Delta T_{cin}(t)$ et $\Delta T_g(t)$ obtenues dans le cas de l'interface cSi-aSiO₂, avec une section de 44 Å*44 Å et une épaisseur de silice de 26 Å (figure 51a) et 146 Å (figure 51b). Le bloc de silicium est initialement chauffé à 600 K et celui de silice, à 400 K .

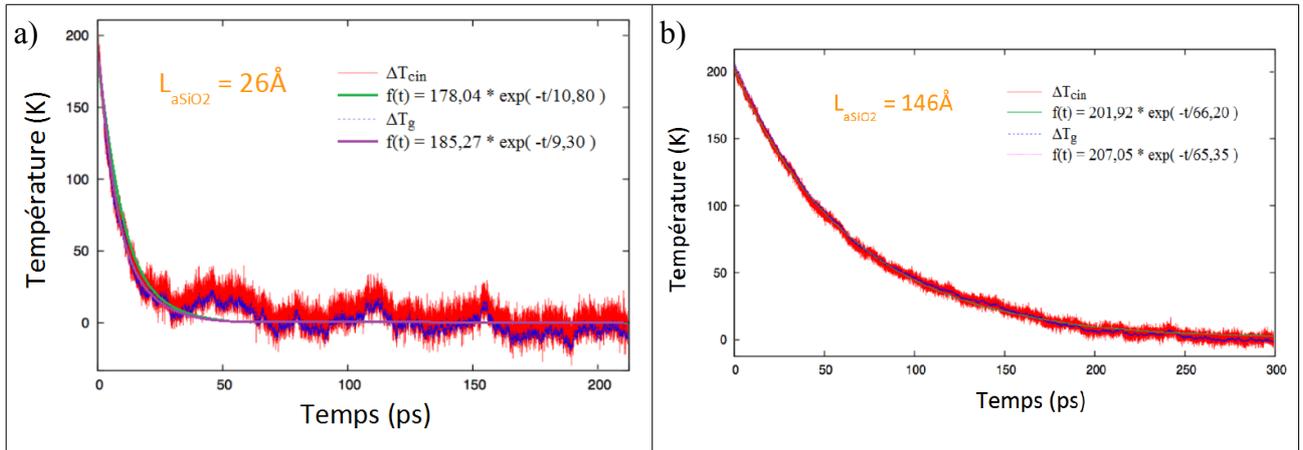


Figure 51 : Courbes $\Delta T(t)$ issues de simulations d'AEMD en utilisant T_{cin} (en rouge) ou T_g (en bleu), avec a) $L_{aSiO_2} = 26 \text{ \AA}$ et b) $L_{aSiO_2} = 146 \text{ \AA}$.

De la même manière que pour les simulations de NEMD, la courbe de $\Delta T_g(t)$ a été décalée en ordonnée afin d'obtenir $\Delta T_g(0) = \Delta T_{cin}(0) = 200 \text{ K}$, annulant ainsi la composante $\Delta T_{E0} = T_{E0}(cSi) - T_{E0}(aSiO_2)$ (nous supposons pour l'instant que les valeurs de T_{E0} sont constantes au cours de la simulation d'AEMD).

On remarque alors que les courbes $\Delta T_{cin}(t)$ et $\Delta T_g(t)$ varient de la même manière une fois l'équilibre atteint (voir, par exemple, la figure 51a après 40 ps). Pendant la phase transitoire (voir figure 51b), malgré une légère différence induite par les conditions initiales dont l'équilibre thermique ne portait que sur la distribution des vitesses, le taux de relaxation τ calculé avec $\Delta T_g(t)$ est égal à celui de $\Delta T_{cin}(t)$ (voir tableau 5 de la partie 4.IV.3).

Il est à noter que l'utilisation de $\Delta T_g(t)$, cependant, diminue le bruit de la courbe de $\Delta T(t)$ sur laquelle l'ajustement est réalisé, augmentant ainsi la précision de la méthode AEMD pour le calcul de la conductivité thermique. Cet avantage de $\Delta T_g(t)$ sur $\Delta T_{cin}(t)$ provient du fait que la moyenne temporelle employée pour la mesure de la température, trop courte, entraîne l'apparition d'un bruit sur $\Delta T(t)$; le bruit de $\Delta T_{cin}(t)$ pourrait également être diminué en augmentant l'intervalle pour le calcul de la moyenne, mais l'optimisation de cet intervalle dépend de la courbe $\Delta T(t)$ et ne peut donc être réalisée qu'*a posteriori*.

⇒ Il existe par ailleurs plusieurs méthodes pour déterminer la valeur du terme T_{E0} d'un système,

permettant d'obtenir le décalage des courbes issues de T_g . La plus évidente consiste à relaxer le système en NPT, avec $P=0$ et $T=0$, l'énergie résiduelle donnant alors la valeur $\langle V_0 \rangle$ du minimum local du potentiel.

Il est néanmoins possible d'expliciter la valeur du terme T_{E0} au cours d'une simulation de MD (i.e. sans avoir à effectuer de simulation supplémentaire), en calculant $T_{ETot} - T_{cin}$ et en utilisant l'hypothèse $\langle E_{cin} \rangle \approx \langle E_{pot} \rangle$. On a alors, en effet :

$$T_{ETot} - T_{cin} = \frac{\langle E_{cin} \rangle + \langle V \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} - \frac{2 \cdot \langle E_{cin} \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} = \frac{\langle E_{cin} \rangle + \langle V \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} - \frac{\langle E_{cin} \rangle + \langle V - V_0 \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} = \frac{\langle V_0 \rangle}{3 \cdot N \cdot k_B} \quad [4 - 38]$$

Nous avons ainsi tracé dans la figure 52 les courbes de $T_{ETot} - T_{cin}$ pour le bloc de silicium cristallin et pour le bloc de silice amorphe, au cours de la simulation d'AEMD présentée dans la figure 51b.

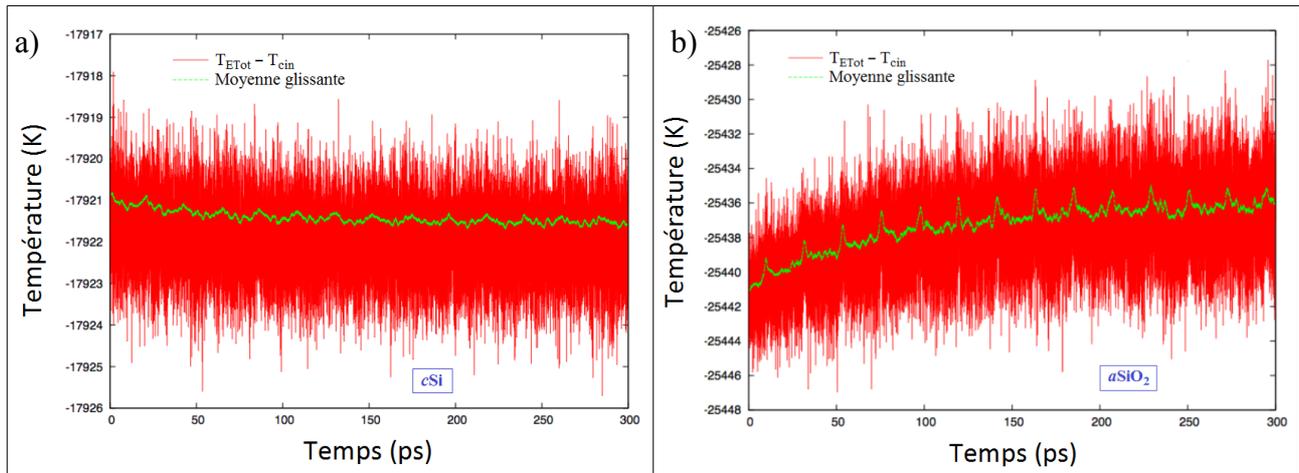


Figure 52 : Évolution de la différence $T_{ETot} - T_{cin}$ au cours d'une simulation d'AEMD avec $L_{cSi} = 152$ nm et $L_{aSiO_2} = 146$ Å pour a) le bloc de silicium cristallin, et b) le bloc de silice amorphe. La courbe verte a été obtenue en réalisant une moyenne glissante sur la courbe $T_{ETot} - T_{cin}$ (en rouge).

Pour chaque bloc, la valeur de $\langle V_0 \rangle$ – représentative de la structure du système – tend bien vers une constante lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint ; cette valeur par atome est alors de $\langle V_0 \rangle_{cSi} / N_{cSi} = 3 \cdot k_B \cdot T_{E0} = -4,63$ eV pour le bloc de silicium, et de $\langle V_0 \rangle_{aSiO_2} / N_{aSiO_2} = -6,58$ eV pour le bloc de silice, ce qui correspond à l'énergie moyenne par

atome que nous avons relevée lors de la caractérisation des blocs (voir le tableau 2 du chapitre 3, en prenant pour l'amorphe $E_{aSiO_2} = (2 \cdot E_O + E_{Si})/3 = -6,69 \text{ eV}$). Le fait que l'on retrouve $E_{aSiO_2} \approx \langle V_0 \rangle_{aSiO_2} / N_{aSiO_2}$ illustre ainsi le fait que le comportement anharmonique de notre potentiel soumis à de faibles oscillations est comparable à celui d'un potentiel harmonique.

On peut également relever sur la figure 52 que la valeur de T_{E0} varie peu pendant le régime transitoire au sein du cristal, mais que cette variation est plus prononcée dans le cas du aSiO₂. Cette observation peut être expliquée par la nature amorphe de ce dernier bloc – dont la structure sera plus encline à varier au cours de la simulation –, ou par le fait que le bloc de silice est bien plus petit que celui de silicium, jouant ainsi sur la statistique du système et, donc, sur les fluctuations de la température mesurée.

Mentionnons également que la moyenne glissante de la figure 52b laisse apparaître des pics d'énergie à intervalles réguliers, distants d'environ 21,7 ps . Nous pensons que ces pics sont dus à une onde de surpression causée par le retour à l'équilibre de chaque bloc (i.e. à une température finale différente de leur température d'équilibration à $t=0$) dans un système contraint de rester à volume constant. Lorsque l'onde se propage dans l'amorphe, on observe ainsi une variation de l'énergie du bloc, qui disparaît lorsque l'onde passe dans le bloc de cSi, avant de revenir en raison des CPL. Si l'on prend les vitesses des ondes acoustiques dans le silicium et la silice à température ambiante, on trouve en effet pour notre système un temps de traversée de l'onde dans la boîte de

$$t_{\text{onde}} \approx t_{aSiO_2} + t_{cSi} \approx \frac{L_{aSiO_2}}{v_{aSiO_2}} + \frac{L_{cSi}}{v_{cSi}} = \frac{14,4 \text{ nm}}{5300 \text{ m.s}^{-1}} + \frac{152 \text{ nm}}{8433 \text{ m.s}^{-1}} = 20,7 \cdot 10^{-12} \text{ s} , \text{ ce qui se}$$

rapproche bien de l'écart temporel entre deux pics.

Dans la mesure où cette onde de surpression peut intervenir dans le calcul de la conductivité thermique, il serait donc intéressant d'étudier l'influence d'un retour à l'équilibre en NPE (ensemble isobarique-isenthalpique avec $P=0$, au lieu de NVE comme nous l'avons fait jusqu'à présent) sur les valeurs de R_{int} obtenues par AEMD.

Nous avons ainsi réussi, dans ce chapitre, à extraire une résistance d'interface dans un cas complexe (interface entre un semi-conducteur et un isolant, avec une conductivité qui varie de deux ordres de grandeur). Pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode (l'AEMD), que nous avons validée au passage sur le cas silicium massif.

Nous avons également mené une réflexion qui a permis de valider l'utilisation de la température cinétique comme température hors équilibre pour les systèmes que nous avons étudiés, par comparaison avec le comportement de la température configurationnelle ; enfin, nous avons montré qu'une meilleure précision pouvait être atteinte en considérant la température globale, et avons proposé d'utiliser l'ensemble NPE au lieu du NVE pour le retour à l'équilibre.

Conclusion générale :

Au cours de ce travail de thèse utilisant la MD classique, nous avons explicité une méthode permettant de former une interface entre un bloc cristallin et un bloc amorphe de tailles nanométriques (partie 3.III). Nous avons ensuite proposé un moyen de caractériser les interfaces obtenues à travers l'exemple d'une interface $c\text{Si}-\alpha\text{SiO}_2$ (partie 3.IV), avant de nous attacher au calcul de la résistance thermique de ces interfaces (chapitre 4).

Face à la complexité d'un système présentant un écart important (de deux ordres de grandeur) de la conductivité des blocs qui le composent, ce dernier point a nécessité le développement d'une méthode alternative exploitant les calculs de MD du point de vue de la thermique : l'AEMD (partie 4.III). Après avoir validé cette méthode en la testant dans le cas du silicium cristallin seul (partie 4.III.2), nous avons appliqué l'AEMD pour déterminer la résistance de Kapitza du système $c\text{Si}-\alpha\text{SiO}_2$, aboutissant à la valeur de $R_{int}=8,4 \cdot 10^7 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ (partie 4.IV.2). La détermination de cette valeur de résistance est une première étape vers son optimisation, point capital pour la réalisation de futurs composants nanométriques à base de silicium. Nous avons en outre étudié la pertinence de l'utilisation de la température cinétique dans nos simulations (partie 4.V), et proposé quelques pistes pour améliorer le calcul de la résistance d'interface en AEMD (exploitation de la température globale, simulations en NPE...).

Cette thèse a également été l'occasion de mener quelques réflexions autour de la MD, et plus particulièrement autour de la recherche de voisins (chapitre 2), ce qui nous a permis de mettre à jour de nouveaux algorithmes visant à diminuer le temps de calcul de la MD. Ces algorithmes sont rassemblés à travers deux méthodes, que nous avons baptisées méthode des fleurs (partie 2.II) et des ondes régressives (partie 2.III), dont nous avons testé l'efficacité en étudiant la dynamique d'un cristal CFC à température finie (partie 2.IV).

Précisons cependant que le cas d'étude que nous nous sommes fixé dans la partie 2.IV n'est pas forcément celui pour lequel nos algorithmes sont les mieux adaptés ; ainsi, il semble cohérent d'avancer que le gain en temps apporté par la méthode des ondes régressives pourra être plus important dans le cas des liquides, par exemple.

Une autre ouverture possible concerne la valeur de R_{int} que nous avons obtenue dans la partie 4.IV.2. En effet, cette valeur de la résistance d'interface peut dépendre de la dynamique du système, c'est pourquoi sa pertinence est assujettie à celle des potentiels choisis pour le système. Il serait donc intéressant, notamment, d'étudier l'influence de certains potentiels récemment développés pour des calculs de MD en thermique, tel que celui de Monteverde *et al.*^[168], afin de vérifier si ces résultats sont cohérents avec la valeur que nous avons obtenue au moyen du potentiel de Tersoff^[32].

De manière générale, le travail que nous avons présenté dans la partie 4.III peut ouvrir la voie à de nombreuses autres études thermiques de systèmes complexes ; il est ainsi envisageable d'appliquer l'AEMD au cas de la constriction d'un nanofil entre deux réservoirs, par exemple.

Références bibliographiques :

- [1] : *Nanoscale thermal transport*, D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin et S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.*, **93** 793–818 (2003)
- [2] : *Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe de la propagation instantanée*, C. Cattaneo, *C. R. Acad. Sci.*, **247** 431–433 (1958)
- [3] : *Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films*, A. A. Joshi et A. Majumdar, *J. Appl. Phys.*, **74** 31–39 (1993)
- [4] : *Ballistic-Diffusive Heat-Conduction Equations*, G. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **86** 2297–2300 (2001)
- [5] : *Extended irreversible thermodynamics*, D. Jou, J. Casas-Vázquez et G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.*, **51** 1105–1179 (1988)
- [6] : *Extended irreversible thermodynamics revisited (1988-98)*, D. Jou, J. Casas-Vázquez et G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.* **62** 1035–1142 (1999)
- [7] : *Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks*, Y. Cui et C. M. Lieber, *Science* **291** 851–853 (2001)
- [8] : *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*, A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar et P. Yang, *Nature*, **451** 163–167 (2008)
- [9] : *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*, A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III et J. R. Heath, *Nature*, **451** 168–171 (2008)
- [10] : *Nanoscale CMOS*, H.-S. P. Wong, D. J. Frank, P. M. Solomon, C. H. J. Wann, et J. J. Welser, *Proc. IEEE*, **87** 537–570 (1999)

- [11] : *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys*, vol **21** 1087–1092 (1953)
- [12] : *The beginning of the Monte-Carlo method*, N. Metropolis, *Los Alamos Science*, **12** 125–130 (1987)
- [13] : *Studies of non-linear problems*, E. Fermi, J. G. Pasta et S. M. Ulam, *Los Alamos Science Laboratory Report LA-1940* (1955)
- [14] : *Molecular dynamics by electronic computers*, B. J. Alder et T. E. Wainwright, dans *Proceedings of the International Symposium on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Brussels, 1956)*, pp 97–131, I. Prigogine editor, Interscience, Wiley, New York (1958)
- [15] : *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, B. J. Alder et T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31** 459–466 (1959)
- [16] : *Dynamics of radiation damage*, J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram et G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120** 1229–1253 (1960)
- [17] : *Correlations in the motion of atoms in liquid argon*, A. Rahman, *Phys. Rev.*, **136** A405–A411 (1964)
- [18] : *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159** 98–103 (1967)
- [19] : *Cramming more components onto integrated circuits*, G. Moore, *Electronics*, **38** 114–117 (1965)
- [20] : http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th/Images_Assets/Image_Usage_Guide_Readme.pdf
- [21] : <http://www.nordichardware.com/CPU-Chipset/intels-pat-bliemer-14nm-running-in-the-lab-exclusive.html>
- [22] : *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*, E. Rutherford, *Philos. Mag*, **6** 21 (1911)
- [23] : *On the constitution of atoms and molecules*, N. Bohr, *Philos. Mag*, **26** 1-25 (1913)

- [24] : *The atom and the molecule*, G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **38** 762–785 (1916)
- [25] : *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*, W. Heitler et F. London, Z. Phys., **44** 455–472 (1927)
- [26] : *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, E. Schrödinger, Physical Review, **28** 1049–1070 (1926)
- [27] : *Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene*, S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari et F. Mauri, Nature Materials, **6** 198–201 (2007)
- [28] : *Cohesion*, J. E. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc., **43** 461–482 (1931)
- [29] : *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*, F. Stillinger et T. A. Weber, Phys. Rev. B, **31** 5262–5271 (1985)
- [30] : *Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*, M. S. Daw et M. I. Baskes, Phys. Rev. B, **29** 6443–6453 (1984)
- [31] : *Au (100) Surface Reconstruction*, F. Ercolessi, E. Tosatti et M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **57** 719–722 (1986)
- [32] : *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*, J. Tersoff, Phys. Rev. B, **38** 9902–9905 (1988)
- [33] : *A simple empirical N-body potential for transition metals*, M. W. Finnis et J. E. Sinclair, Phil. Mag. A, **50** 45–55 (1984)
- [34] : *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, F. Cleri et V. Rosato, Phys. Rev. B, **48** 22–33 (1993)
- [35] : *Analytic bond-order potentials beyond Tersoff-Brenner. I. Theory*, D. G. Pettifor et I. I. Oleinik, Phys. Rev. B, **59** 8487–8499 (1999)
- [36] : *Tight-binding molecular dynamics*, L. Colombo, dans *Annual Reviews of Computational*

Physics IV, pp 147–183, édité par Dietrich Stauffer, World Scientific Publishing Company (1996)

[37] : *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55** 2471–2474 (1985)

[38] : *CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*, B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan et M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, **4** 187–217 (1983)

[39] : *Polarizable force fields*, T. A. Halgren et W. Damm, *Current Opinion in Structural Biology*, **11** 236–242 (2001)

[40] : *Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme*, A. Warshel et M. Levitt, *J. Mol. Biol.*, **103** 227–249 (1976)

[41] : *Coarse-grained molecular dynamics and the atomic limit of finite elements*, R. E. Rudd et J. Q. Broughton, *Phys. Rev. B*, **58** R5893–R5896

[42] : *Discrete molecular dynamics*, E. A. Proctor, F. Ding et N. V. Dokholyan, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **1** 80–92 (2011)

[43] : *Accelerated molecular dynamics: A promising and efficient simulation method for biomolecules*, D. Hamelberg, J. Mongan et J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.*, **120** 11919–11929 (2004)

[44] : *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*, D. Frenkel et B. Smit, pp 35–37, Academic Press (Second Edition – 2002)

[45] : *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81** 511–519 (1984)

[46] : *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31** 1695–1697 (1985)

[47] : *Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering: General*

- formulation for classical scattering off harmonic solids*, S. A. Adelman et J. D. Doll, J. Chem. Phys., **64** 2375–2388 (1976)
- [48] : *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, H. C. Andersen, J. Chem. Phys., **72** 2384–2393 (1980)
- [49] : *Nonequilibrium molecular dynamics via Gauss's principle of least constraint*, D. J. Evans, W. G. Hoover, B. H. Failor, B. Moran et A. J. C. Ladd, Phys. Rev. A, **28** 1016–1021 (1983)
- [50] : *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola et J. R. Haak, J. Chem. Phys., **81** 3684–3690 (1984)
- [51] : *Periodic boundary condition induced breakdown of the equipartition principle and other kinetic effects of finite sample size in classical hard-sphere molecular dynamics simulation*, R. B. Shirts, S. R. Burt et A. M. Johnson, J. Chem. Phys., **125** 164102 (2006)
- [52] : *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*, M. Parrinello et A. Rahman, J. Appl. Phys., **52** 7182–7190 (1981)
- [53] : *Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions*, M. J. Louwerse et E. J. Baerends, Chem. Phys. Lett., **421** 138–141 (2006)
- [54] : *General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions*, A. P. Thompson, S. J. Plimpton et W. Mattson, J. Chem. Phys., **131** 154107 (2009)
- [55] : *Computing the local pressure in molecular dynamics simulations*, T. W. Lion et R. J. Allen, J. Phys.: Condens. Matter, **24** 284133 (2012)
- [56] : *Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations*, J. L. Lebowitz, J. K. Percus et L. Verlet, Phys. Rev., **153** 250–254 (1967)
- [57] : *Studies in Molecular Dynamics. IV. The Pressure, Collision Rate, and Their Number Dependence for Hard Disks*, W. G. Hoover et B. J. Alder, J. Chem. Phys., **46** 686–691 (1967)
- [58] : *Correct microcanonical ensemble in molecular dynamics*, J. R. Ray et H. Zhang, Phys. Rev.

E, **59** 4781–4785 (1999)

[59] : *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*, M. Parrinello et A. Rahman, Phys. Rev. Lett., **45** 1196–1199 (1980)

[60] : *On the generalized equipartition theorem in molecular dynamics ensembles and the microcanonical thermodynamics of small systems*, M. J. Uline, D. W. Siderius et D. S. Corti, J. Chem. Phys., **128** 124301 (2008)

[61] : *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, J. Chem. Phys., **76** 637–649 (1982)

[62] : *Time-reversible difference procedures*, O. Buneman, J. Comput. Phys., **1** 517–535 (1967)

[63] : *Potential calculation and some applications*, R. W. Hockney, Meth. Comput. Phys., **9** 135–211 (1970)

[64] : *Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations*, D. Beeman, J. Comput. Phys., **20** 130–139 (1976)

[65] : *The numerical integration of ordinary differential equations*, C. W. Gear, Math. Comp., **21** 146–156 (1967)

[66] : *Evaluation of temperature in molecular dynamics simulation*, M. Amini et D. Fincham, Comput. Phys. Commun., **56** 313–324 (1990)

[67] : *Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems*, M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti et G. J. Martyna, J. Chem. Phys., **115** 1678–1702 (2001)

[68] : *A continuum and molecular dynamics hybrid method for micro- and nano-fluid flow*, X. B. Nie, S. Y. Chen, W. N. E et M. O. Robbins, J. Fluid. Mech, **500** 55–64 (2004)

[69] : *Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations*, B. Hess, J. Chem. Phys., **116** 209–217 (2002)

- [70] : *Computer "Experiments" on Classical Fluids. IV. Transport Properties and Time-Correlation Functions of the Lennard-Jones Liquid near Its Triple Point*, D. Levesque, L. Verlet et J. Kürkijarvi, Phys. Rev. A, **7** 1690–1700 (1973)
- [71] : *Tight-binding molecular-dynamics study of defects in silicon*, C. Z. Wang, C. T. Chan et K. M. Ho, Phys. Rev. Lett., **66** 189–192 (1991)
- [72] : *Connecting atomistic and mesoscale simulations of crystal plasticity*, V. Bulatov, F. F. Abraham, L. Kubin, B. Devincre et S. Yip, Nature, **391** 669–672 (1998)
- [73] : *Dynamical simulations of nonequilibrium processes — Heat flow and the Kapitza resistance across grain boundaries*, A. Maitia, G. D. Mahana et S. T. Pantelides, Solid State Commun., **102** 517–521 (1997)
- [74] : *Plasticity Induced by Shock Waves in Nonequilibrium Molecular-Dynamics Simulations*, B. L. Holian et P. S. Lomdahl, Science, **280** 2085–2088 (1998)
- [75] : *Molecular Dynamics Simulation of Brittle Fracture in Silicon*, J. G. Swadener, M. I. Baskes et M. Nastasi, Phys. Rev. Lett., **89** 085503 (2002)
- [76] : *Molecular-dynamics study of surface premelting effects*, V. Rosato, G. Ciccotti et V. Pontikis, Phys. Rev. B, **33** 1860–1870 (1986)
- [77] : *Effects of temperature and disorder on thermal boundary conductance at solid–solid interfaces: Nonequilibrium molecular dynamics simulations*, R. J. Stevens, L. V. Zhigilei, P. M. Norris, Int. J. Heat Mass Transfer, **50** 3977–3989 (2007)
- [78] : *Tight-binding molecular-dynamics study of transition-metal clusters*, M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis et A. Andriotis, Phys. Rev. B, **50** 8903–8906 (1994)
- [79] : *Towards a deeper understanding of wear and friction on the atomic scale—a molecular dynamics analysis*, L. Zhang et H. Tanaka, Wear, **211** 44–53 (1997)
- [80] : *Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture*, U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham et R. J. Colton, Science, **248** 454–461 (1990)

- [81] : *Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂ Adsorption*, F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks et G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47** 8487–8491 (2008)
- [82] : *Structural, Dynamical, and Electronic Properties of Amorphous Silicon: An ab initio Molecular-Dynamics Study*, R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **60** 204–207 (1988)
- [83] : *Molecular dynamics simulations of biomolecules*, M. Karplus et J. A. McCammon, *Nature Structural Biology*, **9** 646–652 (2002)
- [84] : *Multiple conformational states of proteins: a molecular dynamics analysis of myoglobin*, R. Elber et M. Karplus, *Science*, **235** 318–321 (1987)
- [85] : *Molecular Dynamics Simulations on Solvated Biomolecular Systems: The Particle Mesh Ewald Method Leads to Stable Trajectories of DNA, RNA, and Proteins*, T. E. III Cheatham, J. L. Miller, T. Fox, T. A. Darden, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 4193–4194 (1995)
- [86] : *Ab initio RNA folding by discrete molecular dynamics: From structure prediction to folding mechanisms*, F. Ding, S. Sharma, P. Chalasani, V. V. Demidov, N. E. Broude et N. V. Dokholyan, *RNA*, **14** 1164–1173 (2008)
- [87] : *Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry*, W. E. van Gunsteren et H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **29** 992–1023 (1990)
- [88] : *N-body simulations (gravitational)*, M. Trenti et P. Hut, *Scholarpedia*, **3** 3930 (2008)
- [89] : *Dynamical evolution of clusters of galaxies, I*, S. J. Aarseth, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **126** 223–255 (1963)
- [90] : *Molecular dynamics simulation using the cray-1 vector processing computer*, D. Fincham et B. J. Ralston, *Comput. Phys. Commun.*, **23** 127–134 (1981)
- [91] : *Use of neighbor lists in molecular dynamics*, S. M. Thompson, *Information Quarterly, CCP5*, **8** 20–28 (1983)

- [92] : *On the use of the Verlet neighbor list in molecular dynamics*, A. A. Chialvo et P. G. Debenedetti, *Comput. Phys. Commun.*, **60** 215–224 (1990)
- [93] : *An efficient, box shape independent non-bonded force and virial algorithm for molecular dynamics*, H. Bekker, E. J. Dijkstra, M. K. R. Renardus et H. J. C. Berendsen, *Mol. Simul.*, **14** 137–151 (1995)
- [94] : *New method for searching for neighbors in molecular dynamics computations*, B. Quentrec et C. Brot, *J. Comput. Phys.*, **13** 430–432 (1973)
- [95] : *Faster neighbour list generation using a novel lattice vector representation*, D. R. Mason, *Comput. Phys. Commun.*, **170** 31–41 (2005)
- [96] : *Pseudo-Verlet lists : a new, compact neighbour list representation*, P. Gonnet, *Mol. Simul.*, **39** 721–727 (2013)
- [97] : *Near-neighbor calculations using a modified cell-linked list method*, W. Mattson et B. M. Rice, *Comput. Phys. Commun.*, **119** 135–148 (1999)
- [98] : *Optimization of neighbor list techniques in liquid matter simulations*, G. Sutmann et V. Stegailov, *J. Mol. Liq.*, **125** 197–203 (2006)
- [99] : *Large-scale molecular dynamics simulation using vector and parallel computers*, D. C. Rapaport, *Comput. Phys. Rep.*, **9** 1–53 (1988)
- [100] : *Efficient particle labeling in atomistic simulations*, S. Meloni, M. Rosati et L. Colombo, *J. Chem. Phys.*, **126** 121102 (2007)
- [101] : *A special purpose parallel computer for molecular dynamics : Motivation, design, implementation, and application*, D. J. Auerbach, W. Paul, A. F. Bakker, C. Lutz, W. E. Rudge et F. F. Abraham, *J. Phys. Chem.*, **91** 4881–4890 (1987)
- [102] : *Improved neighbor list algorithm in molecular simulations using cell decomposition and data sorting method*, Z. Yao, J.-S. Wang, G.-R. Liu et M. Cheng, *Comput. Phys. Commun.*, **161** 27–35 (2004)

- [103] : *Algorithm optimization in molecular dynamics simulation*, D.-B. Wang, F.-B. Hsiao, C.-H. Chuang et Y.-C. Lee, *Comput. Phys. Commun.*, **177** 551–559 (2007)
- [104] : *An Optimized Algorithm for Molecular Dynamics Simulation of Large-Scale Systems*, E. Glikman, I. Kelson, N. V. Doan et H. Tietze, *J. Comput. Phys.*, **124** 85–92 (1996)
- [105] : *Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization*, S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi et A. Shintani, *Comput. Mater. Sci.*, **39** 334–339 (2007)
- [106] : *DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular–dynamics simulations*, I. Todorov et W. Smith, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** 1835–1852 (2004)
- [107] : *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*, F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi et J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. B*, **38** 6084–6096 (1988)
- [108] : *Theory of Si 2p core-level shifts at the Si(001)-SiO₂ interface*, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen et R. Car, *Phys. Rev. B*, **53** 10942–10950 (1996)
- [109] : *Structure of the silicon-oxide interface*, Y. Tu et J. Tersoff, *Thin Solid Films*, **400** 95–100 (2001)
- [110] : *Si→SiO₂ transformation: Interfacial structure and mechanism*, A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler et J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.*, **59** 213–216 (1987)
- [111] : *Detection of subnanometric layer at the Si/SiO₂ interface and related strain measurements*, P. Donnadieu, E. Blanquet, N. Jakse et P. Mur, *Appl. Phys. Lett.*, **85** 5574–5576 (2004)
- [112] : *SiO₂/Si(100) interface studied by Al K α x-ray and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy*, Z. H. Lu, M. J. Graham, D. T. Jiang et K. H. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, **63** 2941–2943 (1993)
- [113] : *Transition Structure at the Si(100)-SiO₂ Interface*, A. Bongiorno, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen et L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.*, **90** 186101 (2003)
- [114] : *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*, B. E. Deal et A. S. Grove, J.

Appl. Phys., **36** 3770–3778 (1965)

[115] : *Microscopic dynamics of silicon oxidation*, Y. Tu et J. Tersoff, Phys. Rev. Lett., **89** 086102 (2002)

[116] : *Modeling of SiO₂/Si(100) interface structure by using extended-Stillinger-Weber potential*, T. Watanabe et I. Ohdomari, Thin Solid Films, **343–344** 370–373 (1999)

[117] : *Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics*, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen et R. Car, Nature, **396** 58–60 (1998)

[118] : *Diffusion of oxygen atom in the topmost layer of the Si(100) surface: Structures and oxidation kinetics*, A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève et M. Djafari Rouhani, Surf. Sci., **601** 2339–2343 (2007)

[119] : *Interatomic Potentials for Silicon Structural Energies*, R. Biswas et D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett., **55** 2001–2004 (1985)

[120] : *Highly optimized empirical potential model of silicon*, T. J. Lenosky, B. Sadigh, E. Alonso, V. V. Bulatov, T. Diaz de la Rubia, J. Kim, A. F. Voter et J. D. Kress, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **8** 825 (2000)

[121] : *Interatomic potential for silicon defects and disordered phases*, J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov et S. Yip, Phys. Rev. B, **58** 2539–2550 (1998)

[122] : <http://web.mit.edu/bazant/www/EDIP/> , pour des sous-routines et références sur EDIP

[123] : *First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics*, S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki et Y. Matsui, Phys. Rev. Lett., **61** 869–872 (1988)

[124] : *Interaction potential for SiO₂ : A molecular-dynamics study of structural correlations*, P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino et I. Ebbsjö, Phys. Rev. B, **41** 12197–12209 (1990)

[125] : *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations*, B. W. H. van Beest, G. J. Kramer et R. A. van Santen, Phys. Rev. Lett., **64** 1955–1958 (1990)

- [126] : *Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations*, M. Benoit, S. Ispas, P. Jund et R. Jullien, Eur. Phys. J. B, **13** 631–636 (2000)
- [127] : *Novel Interatomic Potential Energy Function for Si, O Mixed Systems*, T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino et I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys., **38** L366-L369 (1999)
- [128] : *Optimization of interatomic potential for Si/SiO₂ system based on force matching*, Y. Umeno, T. Kitamura, K. Date, M. Hayashi et T. Iwasaki, Comput. Mater. Sci., **25** 447–456 (2002)
- [129] : *Molecular dynamics simulation of the recrystallization of amorphous Si layers: Comprehensive study of the dependence of the recrystallization velocity on the interatomic potential*, C. Krzeminski, Q. Brulin, V. Cuny, E. Lecat, E. Lampin et F. Cleri, J. Appl. Phys., **101** 123506 (2007)
- [130] : *The role of straining and morphology in thermal conductivity of a set of Si–Ge superlattices and biomimetic Si–Ge nanocomposites*, V. Samvedi et V. Tomar, J. Phys. D : Appl. Phys., **43** 135401 (2010)
- [131] : *Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems*, J. Tersoff, Phys. Rev. B, **39** 5566–5568 (1989)
- [132] : *Interface structure of silicon nanocrystals embedded in an amorphous silica matrix*, R. Soulaïrol et F. Cleri, Solid State Sci., **12** 163–171 (2010)
- [133] : *Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS₂ and SiO₂ systems*, S. Le Roux et P. Jund, Comput. Mater. Sci., **49** 70–83 (2010)
- [134] : *Thermal boundary resistance*, E. T. Swartz et R. O. Pohl, Rev. Mod. Phys., **61** 605–668 (1989)
- [135] : *Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between carbon nanotubes and SiO₂*, Z.-Y. Ong et E. Pop, Phys. Rev. B, **81** 155408 (2010)
- [136] : *The fluctuation-dissipation theorem*, R. Kubo, Rep. Prog. Phys., **29** 255–284 (1966)
- [137] : *Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena*.

II. Irreversible Processes in Fluids, M. S. Green, J. Chem. Phys., **22** 398–413 (1954)

[138] : *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*, R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., **12** 570–586 (1957)

[139] : *Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity*, P. K. Schelling, S. R. Phillpot et P. Keblinski, Phys. Rev. B, **65** 144306 (2002)

[140] : *Lattice dynamic simulation of silicon thermal conductivity*, S. Volz et G. Chen, Physica B, **263–264** 709–712 (1999)

[141] : *How to improve the accuracy of equilibrium molecular dynamics for computation of thermal conductivity?*, J. Chen, G. Zhang et B. Li, Phys. Lett. A, **374** 2392–2396 (2010)

[142] : *Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions*, D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey et C. H. Amon, Phys. Rev. B, **81** 214305 (2010)

[143] : *The Study of Heat Transfer on Helium II*, P. L. Kapitza, J. Phys. (USSR), **4** 181–210 (1941)

[144] : *Dynamical simulations of nonequilibrium processes — Heat flow and the Kapitza resistance across grain boundaries*, A. Maiti, G. D. Mahan et S. T. Pantelides, Solid State Commun., **102** 517–521 (1997)

[145] : *Thermal Conductivity Calculation with the Molecular Dynamics Direct Method I: More Robust Simulations of Solid Materials*, P. C. Howell, J. Comput. Theor. Nanosci., **8** 2129–2143 (2011)

[146] : *Thermal Conductivity Calculation with the Molecular Dynamics Direct Method II: Improving the Computational Efficiency*, P. C. Howell, J. Comput. Theor. Nanosci., **8** 2144–2154 (2011)

[147] : *Comparison of molecular dynamics methods and interatomic potentials for calculating the thermal conductivity of silicon*, P. C. Howell, J. Chem. Phys., **137** 224111 (2012)

[148] : *A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal*

conductivity, F. Müller-Plathe, J. Chem. Phys., **106** 6082–6085 (1997)

[149] : *Thermal boundary resistance at silicon-silica interfaces by molecular dynamics simulations*, E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P. A. Francioso et F. Cleri, Appl. Phys. Lett., **100** 131906 (2012)

[150] : *Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point*, C. J. Glassbrenner et G. A. Slack, Phys. Rev., **134** A1058–A1069 (1964)

[151] : *Les verres et l'état vitreux*, J. Zarzycki, éd. Masson, Paris (1982), cité dans *Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica*, P. Jund et R. Jullien, Phys. Rev. B, **59** 13707–13711 (1999)

[152] : *Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Nanostructures: Effect of Heat Bath*, J. Chen, G. Zhang et B. Li, J. Phys. Soc. Jpn., **79** 074604 (2010)

[153] : *Homogeneous NEMD algorithm for thermal conductivity – Application of non-canonical linear response theory*, D. J. Evans, Phys. Lett. A, **91** 457–460 (1982)

[154] : *The calculation of thermal conductivities by perturbed molecular dynamics simulation*, M. J. Gillan et M. Dixon, J. Phys. C: Solid State Phys., **16** 869–878 (1983)

[155] : *A Homogeneous Non-Equilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating Thermal Conductivity with a Three-Body Potential*, K. K. Mandadapu, R. E. Jones et P. Papadopoulos, J. Chem. Phys., **130** 204106 (2009)

[156] : *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler et G. L. Abbott, J. Appl. Phys., **32** 1679–1684 (1961)

[157] : *Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams*, M. E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. A. Nelson, E. H. Anderson, M. M. Murnane et H. C. Kapteyn, Nat. Mater., **9** 26–30 (2010)

[158] : *Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites*, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski et D. G. Cahill, J. Appl. Phys., **95** 8136–8144 (2004)

- [159] : *Impact of Impurities on the Thermal Conductivity of Semiconductor Nanostructures: First-Principles Theory*, T. M. Gibbons et S. K. Estreicher, Phys. Rev. Lett., **102** 255502 (2009)
- [160] : *Determination of interfacial thermal resistance at the nanoscale*, L. Hu, T. Desai et P. Keblinski, Phys. Rev. B, **83** 195423 (2011)
- [161] : *Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics*, E. Lampin, P. L. Palla, P.-A. Francioso et F. Cleri, J. Appl. Phys., **114** 033525 (2013)
- [162] : *Physique de l'état solide*, C. Kittel, éd. Dunod (8^{ème} édition - 2007)
- [163] : *Quantitative validation of the Boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation*, A. J. H. McGaughey et M. Kaviani, Phys. Rev. B, **69** 094303 (2004)
- [164] : *Towards more accurate molecular dynamics calculation of thermal conductivity: Case study of GaN bulk crystals*, X. W. Zhou, S. Aubry, R. E. Jones, A. Greenstein et P. K. Schelling, Phys. Rev. B, **79** 115201 (2009)
- [165] : *Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals*, S. Volz et G. Chen, Phys. Rev. B, **61** 2651–2656 (2000)
- [166] : *Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions*, C. Abs da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne et X. Kleber, J. Appl. Phys., **110** 034309 (2011)
- [167] : *Atomistic Simulations of Heat Transport in Silicon Nanowires*, D. Donadio et G. Galli, Phys. Rev. Lett., **102** 195901 (2009)
- [168] : *Elastic and vibrational properties of group IV semiconductors in empirical potential modelling*, U. Monteverde, M. A. Migliorato, J. Pal et D. Powell, J. Phys.: Condens. Matter, **25** 425801 (2013)
- [169] : *Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation*, J. Horbach, W. Kob et K. Binder, J. Phys. Chem. B, **103** 4104–4108 (1999)

- [170] : *Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm*, Y. S. Ju et K. E. Goodson, Appl. Phys. Lett., **74** 3005–3007 (1999)
- [171] : *Interpretation of the Thermal Conductivity of Glasses*, C. Kittel, Phys. Rev., **75** 972–974 (1949)
- [172] : *Thermal contact resistance across nanoscale silicon dioxide and silicon interface*, J. Chen, G. Zhang et B. Li, J. Appl. Phys., **112** 064319 (2012)
- [173] : *Physique Statistique*, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, éd. Hermann (1996)
- [174] : *A geometric, dynamical approach to thermodynamics*, H. H. Rugh, J. Phys. A : Math. Gen., **31** 7761–7770 (1998)
- [175] : *Dynamical Approach to Temperature*, H. H. Rugh, Phys. Rev. Lett., **78** 772–774 (1997)
- [176] : *On the validity of Fourier's law in systems with spatially varying strain rates*, G. Ayton, O. G. Jepps et D. J. Evans, Mol. Phys., **96** 915–920 (1999)
- [177] : *Microscopic expressions for the thermodynamic temperature*, O. G. Jepps, G. Ayton et D. J. Evans, Phys. Rev. E, **62** 4757–4763 (2000)
- [178] : *Temperature in the classical microcanonical ensemble*, G. Rickayzen et J. G. Powles, J. Chem. Phys., **114** 4333–4334 (2001)
- [179] : *Configurational temperature: verification of Monte Carlo simulations*, B. D. Butler, G. Ayton, O. G. Jepps et D. J. Evans, J. Chem. Phys., **109** 6519–6522 (1998)
- [180] : *Statistical Physics*, L. D. Landau et E. M. Lifshitz, Pergamon Press (2^{nde} édition – 1969)
- [181] : *A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat*, C. Braga et K. P. Travis, J. Chem. Phys., **123** 134101 (2005)
- [182] : *Nonequilibrium temperature and thermometry in heat-conducting ϕ^4 models*, W. G. Hoover et C. G. Hoover, Phys. Rev. E, **77** 041104 (2008)

Bibliographie complémentaire :

Chapitre 1 :

Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications, D. Frenkel et B. Smit, Academic Press (Second Edition – 2002)

Computer Simulation of Liquids, M. P. Allen et D. J. Tildesley, Oxford University Press (1987)

<http://www.intel.fr/content/www/fr/fr/architecture-and-technology/microarchitecture/microarchitecture-overview-general.html> (quelques progrès récents sur l'architecture des microprocesseurs)

<http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-320-atomistic-computer-modeling-of-materials-sma-5107-spring-2005/video-lectures/> (cours du MIT sur des méthodes de simulation numérique)

<http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/md/> (généralités sur la dynamique moléculaire, par Furio Ercolessi)

<http://people.virginia.edu/~lz2n/mse627/> (un cours d'introduction à la MD, par Leonid V. Zhigilei)

Annexe A : Résolution de l'équation de la chaleur à propagation unidimensionnelle dans le cas d'un système homogène

⇒ Dans le cas simple d'un système isolé à section constante avec une propagation unidirectionnelle (selon l'axe z , par exemple) de l'énergie thermique uniquement transférée par conduction, l'équation de la chaleur peut être obtenue rapidement en égalisant, dans le volume V délimité par les plans coupant l'axe des abscisses en z et en $z+dz$, la définition [4-12] du flux :

$$\phi = \frac{Q_2}{\Delta t} \quad [4-12]$$

et la loi de Fourier [4-13] entre deux points A et B :

$$\phi = \frac{T(z=A, t) - T(z=B, t)}{R_{AB}}, \quad [4-13]$$

menant ainsi à :

$$\varphi(z, t) = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial Q(T)}{\partial t} = -\kappa(z, T) \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z}, \quad [4-14]$$

avec $\varphi(z, t)$ la densité de flux thermique dans la direction z .

On a donc, en introduisant la masse volumique locale $\rho(z, t) = \frac{m_i(z, t)}{V} = \frac{m_i(z, t)}{S \cdot dz}$:

$$\frac{m_i(z, t)}{S} \cdot C_m(z, t) \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \rho(z, t) \cdot dz \cdot C_m(z, t) \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = +\kappa(z, T) \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \quad [A-1]$$

⇒ Si on considère un système homogène en régime diffusif, alors en moyenne (temporelle) les valeurs de ρ , C_m , κ et $\frac{\partial T}{\partial t}$ ne dépendent plus de z . On a donc, en dérivant [A-1] par

rapport à z :

$$\rho(t) \cdot C_m(t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \kappa(t) \cdot \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \quad [\mathbf{A}-2]$$

Par la suite, nous supposons également que ρ , C_m et κ varient peu pour les échelles de température considérées, ce qui permet de les remplacer par leurs valeurs moyennes indépendantes du temps.

⇒ Les solutions de l'équation [A-2] peuvent alors être obtenues en utilisant la méthode de séparation des variables, i.e. en posant $T(z,t) = u(z) \cdot v(t) + T_{moy}$ avec T_{moy} la température moyenne du système ; on a ainsi :

$$u(z) \cdot \frac{\partial v(t)}{\partial t} = \alpha \cdot v(t) \cdot \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} \quad [\mathbf{A}-3]$$

où la diffusivité α est définie par la relation [4-9] :

$$\kappa(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C(T) \quad [\mathbf{4}-9]$$

avec ρ la densité du milieu, C sa capacité thermique et κ sa conductivité thermique.

z et t étant des variables indépendantes, elles ne peuvent être liées par une égalité que si elles sont égales à une constante K indépendante de ces deux variables :

$$\frac{1}{v(t)} \cdot \frac{\partial v(t)}{\partial t} = K = \frac{\alpha}{u(z)} \cdot \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} \quad [\mathbf{A}-4]$$

d'où le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \frac{\partial v(t)}{\partial t} - K \cdot v(t) = 0 & [\mathbf{A}-5a] \\ \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} - \frac{K}{\alpha} u(z) = 0 & [\mathbf{A}-5b] \end{cases}$$

⇒ Si on commence par résoudre [A-5b] : l'équation caractéristique $r^2 - \frac{K}{\alpha} = 0$ donne

$r = \pm \sqrt{\left(\frac{K}{\alpha}\right)}$ si $K \geq 0$, et $r = \pm i \cdot \sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)}$ si $K < 0$. D'où les formes possibles pour $u(z)$:

$$\begin{aligned} u(z) &= A \cdot z + B && \text{si } K = 0 && \text{[A-6a]} \\ u(z) &= C_1 \cdot \exp\left(\sqrt{\left(\frac{K}{\alpha}\right)} \cdot z\right) + C_2 \cdot \exp\left(-\sqrt{\left(\frac{K}{\alpha}\right)} \cdot z\right) && \text{si } K > 0 && \text{[A-6b]} \\ u(z) &= D_1 \cdot \cos\left(\sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot z\right) + D_2 \cdot \sin\left(\sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot z\right) && \text{si } K < 0 && \text{[A-6c]} \end{aligned}$$

avec A , B , C_1 , C_2 , D_1 et D_2 des constantes.

Ce sont les conditions aux limites spatiales qui vont fixer la forme à privilégier ; dans le cas des CPL, $u(z) = u(z + L_z)$. On a alors, pour [A-6a], le cas trivial $A = 0$, tandis que pour [A-6b] seule la condition $L_z = 0$ peut satisfaire le cas des CPL. L'équation [A-6c] mène, elle, à la condition

$$u(z) = D_1 \cdot \cos\left(\sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot z + \sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot L_z\right) + D_2 \cdot \sin\left(\sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot z + \sqrt{\left(\frac{|K|}{\alpha}\right)} \cdot L_z\right) \quad \text{[A-7]}$$

d'où les valeurs discrétisées K_n de $K < 0$: $\sqrt{\left(\frac{|K_n|}{\alpha}\right)} \cdot L_z = 2 \cdot \pi \cdot n \Leftrightarrow K_n = -\left(\frac{2\pi}{L_z}\right)^2 \cdot \alpha \cdot n^2$ [A-8]

et les solutions possibles $u_n(z)$:

$$u_n(z) = D_{1n} \cdot \cos\left(\sqrt{\left(\frac{|K_n|}{\alpha}\right)} \cdot z\right) + D_{2n} \cdot \sin\left(\sqrt{\left(\frac{|K_n|}{\alpha}\right)} \cdot z\right) \quad \text{[A-9]}$$

\Rightarrow Si on s'intéresse maintenant à l'équation [A-5a], on obtient des $v_n(t)$ associées aux valeurs de K_n :

$$v_n(t) = V_n \cdot \exp\left(-\left(\frac{2\pi}{L_z}\right)^2 \cdot \alpha \cdot n^2 \cdot t\right) \quad \text{[A-10]}$$

$\Rightarrow T(z, t)$ va donc prendre la forme d'une combinaison linéaire des $T_n(z, t) = u_n(z) \cdot v_n(t)$, soit la série de Fourier :

$$T(z, t) = T_{moy} + \sum_{n=1}^{\infty} T_n(z, t) = T_{moy} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[C_n \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{|K_n|}{\alpha}} \cdot z\right) + S_n \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{|K_n|}{\alpha}} \cdot z\right) \right] \cdot e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad [\text{A-11}]$$

avec $C_n = D_{1n} \cdot V_n$, $S_n = D_{2n} \cdot V_n$ et, d'après [A-8] et [4-9] :

$$\tau_n = \frac{1}{|K_n|} = \frac{L_z^2}{4\pi^2 \cdot n^2 \cdot \alpha} = \left(\frac{L_z \cdot m_i \cdot C_m}{4\pi^2 \cdot n^2 \cdot S} \right) \cdot \frac{1}{\kappa} \quad [\text{A-12}]$$

Les valeurs des C_n et S_n peuvent être explicitées comme étant les coefficients de la série de Fourier du profil initial $T(z, 0)$:

$$C_n = \frac{2}{L_z} \cdot \int_0^{L_z} T(z, 0) \cdot \cos\left(\frac{z}{\sqrt{\alpha \cdot \tau_n}}\right) \cdot dz \quad \text{et} \quad S_n = \frac{2}{L_z} \cdot \int_0^{L_z} T(z, 0) \cdot \sin\left(\frac{z}{\sqrt{\alpha \cdot \tau_n}}\right) \cdot dz \quad [\text{A-13}]$$

⇒ Si on prend le cas particulier d'un système dont la température initiale vaut $T(z, 0) = T_1$ pour $0 < z < L_z/2$ et $T(z, 0) = T_2$ pour $L_z/2 < z < L_z$, on a alors :

$$C_n = \frac{2}{L_z} \cdot \left[\int_0^{L_z/2} T_1 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot n}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz + \int_{L_z/2}^{L_z} T_2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot n}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz \right] \quad [\text{A-14a}]$$

$$= \frac{1}{\pi \cdot n} \cdot [T_1(\sin(\pi \cdot n) - \sin(0)) + T_2(\sin(2\pi \cdot n) - \sin(\pi \cdot n))] \quad [\text{A-14b}]$$

$$= 0 \quad \forall n \text{ entier} \quad [\text{A-14c}]$$

et

$$S_n = \frac{2}{L_z} \cdot \left[\int_0^{L_z/2} T_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot n}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz + \int_{L_z/2}^{L_z} T_2 \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot n}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz \right] \quad [\text{A-15a}]$$

$$= \frac{1}{\pi \cdot n} \cdot [-T_1(\cos(\pi \cdot n) - 1) - T_2(1 - \cos(\pi \cdot n))] \quad [\text{A-15b}]$$

$$= \frac{2 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi \cdot n} \quad \text{pour } n \text{ impair, et } S_n = 0 \text{ pour } n \text{ pair} \quad [\text{A-15c}]$$

En remarquant que $\tau_n = \tau_1/n^2$, la solution [A-11] sera donc de la forme :

$$T(z, t) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \sum_{p=0}^{\infty} \frac{2 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi \cdot (2p+1)} \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot (2p+1)}{L_z} \cdot z\right) \cdot \exp\left(- (2p+1)^2 \cdot \frac{t}{\tau_1}\right) \quad [\text{A-16}]$$

et la différence de température $\Delta T(t)$ entre les deux blocs à l'instant t sera décrite par :

$$\Delta T(t) = \frac{1}{L_z/2} \int_0^{L_z/2} T(z, t) \cdot dz - \frac{1}{L_z/2} \int_{L_z/2}^{L_z} T(z, t) \cdot dz \quad [\text{A-17a}]$$

$$= \frac{2}{L_z} \cdot \left[\sum_{p=0}^{\infty} \frac{2 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi \cdot (2p+1)} \cdot \left(\int_0^{L_z/2} \sin\left(\frac{2\pi \cdot (2p+1)}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz - \int_{L_z/2}^{L_z} \sin\left(\frac{2\pi \cdot (2p+1)}{L_z} \cdot z\right) \cdot dz \right) \cdot \exp\left(- (2p+1)^2 \cdot \frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad [\text{A-17b}]$$

$$= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{2 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi^2 \cdot (2p+1)^2} \cdot [1 - \cos(\pi \cdot (2p+1)) + \cos(2\pi \cdot (2p+1)) - \cos(\pi \cdot (2p+1))] \cdot \exp\left(- (2p+1)^2 \cdot \frac{t}{\tau_1}\right) \quad [\text{A-17c}]$$

d'où, finalement :

$$\Delta T(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{8 \cdot (T_1 - T_2)}{\pi^2 \cdot (2p+1)^2} \cdot \exp\left(- (2p+1)^2 \cdot \frac{t}{\tau_1}\right) \quad [4-15]$$

Annexe B : Calcul des dérivées première et seconde pour le potentiel de Tersoff :

Dans le cas le plus simple, les simulations de MD classique ne font appel qu'à la dérivée première du potentiel interatomique, afin de déterminer les forces \vec{F}_i agissant sur les N atomes i du système à l'instant t considéré :

$$(\vec{F}_\alpha)_i = \sum_j (\vec{F}_\alpha)_{ij} = - \sum_j \frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_i} , \quad [\mathbf{B} - 1]$$

où α représente une projection selon l'axe x , y ou z , et V_{ij} est le potentiel d'interaction entre l'atome central i et son voisin j .

Dans le cas de la température configurationnelle, nous avons néanmoins dû étendre notre implémentation à la prise en compte de la dérivée seconde du potentiel, comme illustré par la formule [4-35] :

$$k_B \cdot T_{conf}(E) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{F}_i)^2 \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^N \nabla^2 \cdot V_i \right\rangle} , \quad [4 - 35]$$

avec $V_i = \sum_j V_{ij}$ le potentiel de l'atome i à l'instant t , dans le cas d'un potentiel à deux corps.

Nous proposons ainsi, dans cette annexe, d'explicitier les termes des dérivées première et seconde issus du potentiel de Tersoff^[32] pour un système composé, tels que nous les avons calculés et implémentés pour nos simulations de MD classique (partie 4.V.4).

B-1) Forme du potentiel :

Nous avons vu, dans la partie 3.II.2, que le potentiel de Tersoff^[32] écrit l'énergie potentielle du système sous la forme :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad [3-1]$$

où l'énergie E du système est la somme des énergies atomiques E_i déduites des interactions V_{ij} .

V_{ij} est constitué d'un terme attractif $f_A(r_{ij})$ et d'un terme répulsif $f_R(r_{ij})$:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot f_A(r_{ij})] , \quad [3-2]$$

avec $f_R(r_{ij}) = A_{ij} \cdot \exp(-\lambda_{ij} \cdot r_{ij})$ et $f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \cdot \exp(-\mu_{ij} \cdot r_{ij})$, où r_{ij} est la distance entre les atomes i de coordonnées (x_i, y_i, z_i) et j de coordonnées (x_j, y_j, z_j) .

La fonction de coupure $f_C(r_{ij})$ est définie comme

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \cos\left(\pi \cdot \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right) & \text{pour } R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0 & \text{pour } r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad [3-3]$$

λ_{ij} , μ_{ij} , A_{ij} , B_{ij} , R_{ij} et S_{ij} sont des paramètres qui dépendent uniquement de la nature des atomes i et j , et sont donc indépendants des vecteurs position \vec{r}_i et \vec{r}_j de ces atomes, respectivement.

Le terme b_{ij} qui apparaît dans [3-2] contient les interactions à trois corps du potentiel :

$$b_{ij} = \chi_{ij} \cdot \left(1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-\frac{1}{2 \cdot n_i}} \quad [3-5]$$

$$\text{avec } \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \cdot g(\theta_{ijk}) , \quad [3-6]$$

où g , fonction de l'angle θ_{ijk} (de sommet i) formé par l'atome i avec ses voisins j et k , est

donnée par :

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2} \quad [\mathbf{3-7}]$$

B-2) Calcul de la dérivée première :

Dans le cas d'un potentiel à trois corps comme celui de Tersoff, où $V_{ij} \neq V_{ji}$, le gradient de l'énergie potentielle prend la forme :

$$\nabla_{\vec{r}_i} E = \frac{1}{2} \left[\sum_j \nabla_{\vec{r}_i} V_{ij} + \nabla_{\vec{r}_i} V_{ji} + \sum_j \sum_k \nabla_{\vec{r}_i} V_{jk} \right]. \quad [\mathbf{B-2}]$$

Afin d'expliciter les dérivées apparaissant dans les composantes de chaque gradient, nous remarquons qu'il est donc possible d'éviter de sommer des termes identiques en ne calculant – au

choix – que les termes de la forme $\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_i}$, $\frac{\partial V_{ji}}{\partial \alpha_i}$ et $\frac{\partial V_{jk}}{\partial \alpha_i}$, ou ceux de la forme $\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_i}$,

$\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_j}$ et $\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_k}$, avec $\alpha = x, y$ et z en coordonnées cartésiennes. Dans la suite, nous utiliserons la

seconde méthode de décomposition, car c'est celle qui était implémentée à l'origine dans notre code *MoDyC* pour le calcul des forces.

Nous avons ainsi les dérivées premières pour le potentiel de Tersoff :

$$\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_i} \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot f_A(r_{ij})] + f_C(r_{ij}) \cdot \left[\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_i} + \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_i} \cdot f_A(r_{ij}) + b_{ij} \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_i} \right] \quad [\mathbf{B-3a}]$$

$$\frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_j} = \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_j} \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot f_A(r_{ij})] + f_C(r_{ij}) \cdot \left[\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_j} + \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_j} \cdot f_A(r_{ij}) + b_{ij} \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_j} \right] \quad [\mathbf{B-3b}]$$

$$\text{et } \frac{\partial V_{ij}}{\partial \alpha_k} = f_C(r_{ij}) \cdot \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_k} \cdot f_A(r_{ij}) \quad \text{car} \quad \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_k} = 0 \quad [\mathbf{B-3c}]$$

$$\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_i} = A_{ij} \cdot \lambda_{ij} \cdot \exp(-\lambda_{ij} \cdot r_{ij}) \cdot \frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}} = -\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_j} \quad [\mathbf{B} - 4a]$$

$$\frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_i} = -B_{ij} \cdot \mu_{ij} \cdot \exp(-\mu_{ij} \cdot r_{ij}) \cdot \frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}} = -\frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_j} \quad \text{car} \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_i} = -\frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}} = -\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_j} \quad [\mathbf{B} - 4b]$$

$$\frac{\partial f_C(r_{i\beta})}{\partial \alpha_i} = -\frac{\partial f_C(r_{i\beta})}{\partial \alpha_\beta} = \begin{cases} \frac{\pi}{2 \cdot (S_{i\beta} - R_{i\beta})} \cdot \frac{\alpha_\beta - \alpha_i}{r_{i\beta}} \cdot \sin\left(\pi \frac{r_{i\beta} - R_{i\beta}}{S_{i\beta} - R_{i\beta}}\right) & \text{si } R_{i\beta} < r_{i\beta} < S_{i\beta} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad [\mathbf{B} - 4c]$$

avec $\beta = j$ ou k

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} = -\frac{\chi_{ij} \beta_i^{n_i}}{2} \left(1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-\frac{1}{2n_i} - 1} \cdot \zeta_{ij}^{n_i - 1} \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} \quad [\mathbf{B} - 5a]$$

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_\beta} = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_\beta} \quad [\mathbf{B} - 5b]$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} = \sum_{k \neq i, j} \frac{\partial f_C(r_{ik})}{\partial \alpha_i} \cdot g(\theta_{ijk}) + f_C(r_{ik}) \cdot \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} \quad [\mathbf{B} - 6a]$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_j} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \cdot \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j} \quad [\mathbf{B} - 6b]$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_k} = -\frac{\partial f_C(r_{ik})}{\partial \alpha_i} \cdot g(\theta_{ijk}) + f_C(r_{ik}) \cdot \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k} \quad [\mathbf{B} - 6c]$$

$$\frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos(\theta_{ijk})} \cdot \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} = \frac{-2 \cdot c_i^2 \cdot (h_i - \cos(\theta_{ijk}))}{(d_i^2 + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2)^2} \cdot \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} \quad [\mathbf{B} - 7a]$$

$$\frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\beta} = \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos(\theta_{ijk})} \cdot \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\beta} \quad [\mathbf{B} - 7b]$$

On obtient les derniers termes à partir de l'expression du produit scalaire : $\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij} \cdot r_{ik}}$,

d'où

$$\frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} = -\frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j} - \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k} \quad [\mathbf{B} - 8a]$$

$$\frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j} = \frac{1}{r_{ik}} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij}} \right) = -\cos(\theta_{ijk}) \cdot \frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}^2} + \frac{\alpha_k - \alpha_i}{r_{ij} \cdot r_{ik}} \quad [\mathbf{B} - 8b]$$

$$\text{car } \frac{\partial}{\partial \alpha_j} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}) = \alpha_k - \alpha_i \text{ et donc } \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij}} \right) = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} \cdot \frac{\alpha_i - \alpha_j}{r_{ij}^3} + \frac{1}{r_{ij}} \cdot (\alpha_k - \alpha_i)$$

$$\text{De même, } \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k} = \frac{1}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ik}} \right) = -\cos(\theta_{ijk}) \cdot \frac{\alpha_k - \alpha_i}{r_{ik}^2} + \frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij} \cdot r_{ik}} \quad [\mathbf{B} - 8c]$$

B-3) Calcul de la dérivée seconde :

De la même manière que pour la partie B.2, nous allons maintenant expliciter les termes utiles pour le calcul de la dérivée seconde du potentiel de Tersoff :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial \alpha_y^2} &= \frac{\partial^2 f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_y^2} \cdot [f_R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot f_A(r_{ij})] + 2 \cdot \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_y} \cdot \left[\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_y} + \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_y} \cdot f_A(r_{ij}) + b_{ij} \cdot \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_y} \right] \\ &+ f_C(r_{ij}) \cdot \left[\frac{\partial^2 f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_y^2} + 2 \cdot \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_y} \cdot \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_y} + \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_y^2} \cdot f_A(r_{ij}) + b_{ij} \cdot \frac{\partial^2 f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_y^2} \right] \end{aligned} \quad [\mathbf{B} - 9a]$$

avec $y = i$ ou j

$$\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial \alpha_k^2} = f_C(r_{ij}) \cdot \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_k^2} \cdot f_A(r_{ij}) \quad [\mathbf{B} - 9b]$$

$$\frac{\partial^2 f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_i^2} = \frac{A_{ij} \cdot \lambda_{ij}}{r_{ij}} \cdot \exp(-\lambda_{ij} \cdot r_{ij}) \cdot \left[\frac{\lambda_{ij} \cdot (\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}} - 1 + \frac{(\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}^2} \right] = \frac{\partial^2 f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_j^2} \quad [\mathbf{B} - 10a]$$

$$\text{car } \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) = \frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}^3} = -\frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)$$

$$\text{et donc } \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}} \right) = \frac{1}{r_{ij}} \cdot \left(-1 + \frac{(\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}^2} \right) = -\frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{\alpha_j - \alpha_i}{r_{ij}} \right)$$

$$\text{De même, on a } \frac{\partial^2 f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_i^2} = \frac{-B_{ij} \cdot \mathbf{u}_{ij}}{r_{ij}} \cdot \exp(-\mathbf{u}_{ij} \cdot r_{ij}) \cdot \left[\frac{\mathbf{u}_{ij} \cdot (\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}} - 1 + \frac{(\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}^2} \right] = \frac{\partial^2 f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_j^2} \quad [\mathbf{B} - 10b]$$

$$\frac{\partial^2 f_C(r_{i\beta})}{\partial \alpha_i^2} = \frac{\partial^2 f_C(r_{i\beta})}{\partial \alpha_\beta^2} = \begin{cases} -\frac{\pi}{2 \cdot r_{i\beta} \cdot (S_{i\beta} - R_{i\beta})} \left[\left(1 - \frac{(\alpha_\beta - \alpha_i)^2}{r_{i\beta}^2} \right) \cdot \sin \left(\pi \frac{r_{i\beta} - R_{i\beta}}{S_{i\beta} - R_{i\beta}} \right) \right. \\ \left. + \frac{(\alpha_\beta - \alpha_i)^2}{r_{i\beta}} \cdot \frac{\pi}{(S_{i\beta} - R_{i\beta})} \cdot \cos \left(\pi \frac{r_{i\beta} - R_{i\beta}}{S_{i\beta} - R_{i\beta}} \right) \right] & \text{si } R_{i\beta} < r_{i\beta} < S_{i\beta} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad [\mathbf{B} - 10c]$$

Afin d'alléger l'écriture pour les termes à 3 corps, nous choisissons d'introduire la variable ε_{ij} :

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_i^2} = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \cdot \left[\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i^2} + \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_i - 1}{\zeta_{ij}} - \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \cdot \frac{\beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i - 1}}{1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i}} \cdot \frac{-\chi_{ij} \cdot \beta_i^{n_i}}{2} \right) \right] = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \cdot \left[\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i^2} + \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} \right)^2 \cdot \varepsilon_{ij} \right] \quad [\mathbf{B} - 11a]$$

$$\text{car } \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\left(1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij} \right)^{-\frac{1}{2n_i} - 1} \right) = -\left(\frac{1}{2} + n_i \right) \cdot \beta_i^{n_i} \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} \cdot \zeta_{ij}^{n_i - 1} \cdot \left(1 + \beta_i^{n_i} \cdot \zeta_{ij} \right)^{-\frac{1}{2n_i} - 2} \quad [\mathbf{B} - 11b]$$

$$\text{De même, on trouve } \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_\beta^2} = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \cdot \left[\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_\beta^2} + \left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_\beta} \right)^2 \cdot \varepsilon_{ij} \right] \quad [\mathbf{B} - 11c]$$

$$\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i^2} = \sum_{k \neq i, j} \frac{\partial^2 f_C(r_{ik})}{\partial \alpha_i^2} \cdot g(\theta_{ijk}) + 2 \cdot \frac{\partial f_C(r_{ik})}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} + f_C(r_{ik}) \cdot \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i^2} \quad [\mathbf{B} - 12a]$$

$$\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_j^2} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \cdot \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j^2} \quad [\mathbf{B} - 12b]$$

$$\frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_k^2} = \frac{\partial^2 f_c(r_{ik})}{\partial \alpha_i^2} \cdot g(\theta_{ijk}) - 2 \cdot \frac{\partial f_c(r_{ik})}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k} + f_c(r_{ik}) \cdot \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k^2} \quad [\mathbf{B} - 12c]$$

$$\frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\delta^2} = \frac{2 \cdot c_i^2}{(d_i^2 + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2)^2} \cdot \left[\left(\frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\delta} \right)^2 \cdot \left(1 - 4 \cdot \frac{(h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2}{d_i^2 + (h_i - \cos(\theta_{ijk}))^2} \right) - (h_i - \cos(\theta_{ijk})) \cdot \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\delta^2} \right] \quad [\mathbf{B} - 13]$$

avec $\delta = i, j$ ou k

Enfin, les calculs sur les dérivées des termes en cosinus donnent :

$$\frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i^2} = \eta_\alpha + \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j^2} + \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k^2} \quad [\mathbf{B} - 14a]$$

$$\text{avec } \eta_\alpha = \frac{2}{r_{ij} \cdot r_{ik}} \cdot \left(1 - \frac{(\alpha_j - \alpha_i)^2}{r_{ij}^2} + (\alpha_j - \alpha_i) \cdot (\alpha_k - \alpha_i) \cdot \frac{\cos(\theta_{ijk})}{r_{ij} \cdot r_{ik}} - \frac{(\alpha_k - \alpha_i)^2}{r_{ik}^2} \right) \quad [\mathbf{B} - 14b]$$

$$\frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_\beta^2} = \frac{1}{r_{i\beta}^2} \cdot \left(\frac{3 \cdot \cos(\theta_{ijk}) \cdot (\alpha_\beta - \alpha_i)^2}{r_{i\beta}^2} - 2 \cdot \frac{(\alpha_j - \alpha_i) \cdot (\alpha_k - \alpha_i)}{r_{ij} \cdot r_{ik}} - \cos(\theta_{ijk}) \right) \quad [\mathbf{B} - 14c]$$

$$\text{car } \frac{\partial}{\partial \alpha_\beta} \left(\frac{1}{r_{i\beta}^2} \right) = -2 \cdot \frac{(\alpha_\beta - \alpha_i)}{r_{i\beta}^4} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial \alpha_\beta} \left(\frac{(\alpha_\beta - \alpha_i)}{r_{i\beta}^2} \right) = \frac{1}{r_{i\beta}^2} \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{(\alpha_\beta - \alpha_i)^2}{r_{i\beta}^2} \right)$$

B-4) Structure choisie pour l'implémentation :

Pour terminer, voici le schéma de principe de notre implémentation pour le calcul de la température configurationnelle, intégrée au calcul des forces :

Boucle sur les liaisons i-j, avec $i \neq j$:

Calcul des termes $f_C(r_{ij})$, et des $df_C(ij)$ définis par $\frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial \alpha_i} = -df_C(ij) \cdot \frac{(\alpha_j - \alpha_i)}{r_{ij}}$

Boucle sur les voisins k :

Calcul de $\cos(\theta_{ijk})$

Calcul de $\frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos(\theta_{ijk})}$

Calcul des ζ_{ij} ainsi que des $\left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_{i,j}}\right)_{\text{Totaux}}$ et $\left(\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_k}\right)_{\text{Totaux}}$; ces derniers termes,

qui sont élevés au carré dans les $\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_\delta^2}$, ne peuvent pas être sommés au fur et à

mesure et doivent être calculés avant la boucle des $\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_\delta^2}$ qui les fait intervenir.

Fin de la boucle sur les triplets ijk

Fin de la boucle sur les liaisons i-j

Boucle sur les liaisons i-j, avec $i \neq j$:

Calcul des $f_A(r_{ij})$ et $f_R(r_{ij})$,

Calcul des $dFatt = -f_A(r_{ij}) \cdot \mu_{ij}$ de sorte que $\frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_i} = -dFatt \cdot \frac{(\alpha_j - \alpha_i)}{r_{ij}}$

Calcul des $dFrep = -f_R(r_{ij}) \cdot \lambda_{ij}$ de sorte que $\frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_i} = -dFrep \cdot \frac{(\alpha_j - \alpha_i)}{r_{ij}}$

Calcul des $\frac{\partial^2 f_A(r_{ij})}{\partial \alpha_i^2}$ et $\frac{\partial^2 f_R(r_{ij})}{\partial \alpha_i^2}$

On pose également $df_A(ij) = -dFatt$ et $df_R(ij) = -dFrep$

Calcul des b_{ij} , des $db(ij)$ tels que $db(ij) \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} = \left[\frac{1}{2} \cdot f_C(r_{ij}) \cdot \frac{\partial b_{ij}}{\partial \alpha_i} \cdot f_A(r_{ij}) \right]$, et des

ε_{ij}

Calcul des termes df (= la moitié de la valeur des composantes des forces, sans les dérivées de b_{ij}) et des dérivées secondes ($d^2f(\alpha, ij)/2$) correspondantes; calcul, aussi, des termes avec les dérivées de ζ_{ij} au carré (pour i et j). Ajout de ces termes dans les composantes des forces et des

laplaciens pour les atomes i et j .

Boucle sur k :

$$\text{Calcul de } \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j}, \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k} \text{ et } \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i}$$

$$\text{Calcul de } \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j^2}, \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k^2}, \eta_\alpha \text{ et } \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i^2}$$

$$\text{Calcul des } \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i}, \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j} \text{ et } \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k}$$

$$\text{Calcul des } \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i^2}, \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_j^2} \text{ et } \frac{\partial^2 g(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_k^2}$$

$$\text{Calcul des } \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i}, \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_j} \text{ et } \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_k}$$

$$\text{Calcul des } \frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i^2}, \frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_j^2} \text{ et } \frac{\partial^2 \zeta_{ij}}{\partial \alpha_k^2}$$

$$\text{Calcul des } d2bij(\alpha, \delta) \text{ et } d2bik(\alpha, \delta), \text{ liés aux composantes } \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \alpha_\delta^2} \text{ et } \frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial \alpha_\delta^2}$$

respectivement.

Calcul des termes du laplacien pour la partie à 3 corps (cellules du tableau $lap3corps(\alpha, \delta)$) :

$$\text{On définit } contribj(\alpha) = 4 \cdot \frac{(\alpha_j - \alpha_i)}{r_{ij}} \cdot \left[\frac{-df_c(ij)}{f_c(ij)} + \frac{df_A(ij)}{f_A(ij)} \right]$$

$$\text{ainsi que } contribk(\alpha) = 4 \cdot \frac{(\alpha_k - \alpha_i)}{r_{ik}} \cdot \left[\frac{-df_c(ik)}{f_c(ik)} + \frac{df_A(ik)}{f_A(ik)} \right]$$

Calcul de chaque contribution du laplacien à 3 corps :

pour les triplets ijk :

$$lap3corpsijk(\alpha, i) = contribj(\alpha) \cdot db(ij) \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_i} + 2 \cdot db(ij) \cdot d2bij(\alpha, i)$$

$$lap3corpsijk(\alpha, j) = -contribj(\alpha) \cdot db(ij) \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \alpha_j} + 2 \cdot db(ij) \cdot d2bij(\alpha, j)$$

$$lap3corpsijk(\alpha, k) = 2 \cdot db(ij) \cdot d2bij(\alpha, k)$$

pour les triplets ikj :

$$lap3corpsikj(\alpha, i) = contribk(\alpha) \cdot db(ik) \cdot \frac{\partial \xi_{ik}}{\partial \alpha_i} + 2 \cdot db(ik) \cdot d2bik(\alpha, i)$$

$$lap3corpsikj(\alpha, j) = 2 \cdot db(ik) \cdot d2bik(\alpha, j)$$

$$lap3corpsikj(\alpha, k) = -contribk(\alpha) \cdot db(ik) \cdot \frac{\partial \xi_{ik}}{\partial \alpha_k} + 2 \cdot db(ik) \cdot d2bik(\alpha, k)$$

On en déduit $lap3corps(\alpha, \delta) = lap3corpsijk(\alpha, \delta) + lap3corpsikj(\alpha, \delta)$

Et on ajoute $0,5 \cdot lap3corps(\alpha, \delta)$ au tableau associé au laplacien total à l'instant t

Fin de la boucle sur les triplets ijk

Fin de la boucle sur les liaisons $i-j$

La T_{conf} peut ensuite être déduite à partir des tableaux sur les forces et les laplaciens (relation [4-35]).

Annexe C : Articles publiés dans le cadre de cette thèse

La thèse présentée dans ce mémoire a permis d'aboutir sur deux publications dans des revues scientifiques, rassemblées dans cette annexe :

C. 1 : *Thermal boundary resistance at silicon-silica interfaces by molecular dynamics simulations*, E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P. A. Francioso et F. Cleri, Appl. Phys. Lett., **100** 131906 (2012)

C. 2 : *Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics*, E. Lampin, P. L. Palla, P.-A. Francioso et F. Cleri, J. Appl. Phys., **114** 033525 (2013)

Thermal boundary resistance at silicon-silica interfaces by molecular dynamics simulations

E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P. A. Francioso, and F. Cleri

Institut d'Electronique, Microelectronique et Nanotechnologie (IEMN, UMR CNRS 8520), Université de Lille 1, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

(Received 9 January 2012; accepted 1 March 2012; published online 28 March 2012)

We use molecular dynamics simulations to study the heat transfer at the interface between crystalline Si and amorphous silica. In order to quantify the thermal boundary resistance, we compare the results of two simulation methods: one in which we apply a stationary thermal gradient across the interface, trying to extract the thermal resistance from the temperature jump; the other based on the exponential approach to thermal equilibrium, by monitoring the relaxation times of the heat flux exchanged across the interface. We compare crystalline Si/amorphous Si vs. crystalline Si/amorphous silica interfaces to assess the relative importance of structural disordering vs. chemistry difference. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3698325>]

Power consumption and heat dissipation from integrated circuits is a major factor affecting the performance of microelectronics devices and represents an important concern for energy management and technology development (see e.g., Refs. 1 and 2 and references therein). Although the amount of energy per logic operation is still decreasing, the increasing miniaturization of the transistor elements towards the nanoscale, and the attending increase of clock cycles to tens of GHz, inevitably leads to an explosion of the power density for logic circuits, communication devices, and memory cells. Notably, on its path from source to drain and eventually to the heat sink, the heat flux in a modern device crosses a multitude of materials interfaces, some separated just by nanometric amounts of matter, thus leading to the even more complex subject of heat management at the nanoscale.³

Among the many questions that arise in this context, an extremely important one is how the interfaces between electronic material overlayers, with different atomic and chemical structures (most notably, their large differences in density and dielectric constants) could affect the microscopic phonon diffusion and scattering, and thereby the heat flux. It is a widely accepted concept that when a heat flux crosses a bi-material interface, a discontinuity develops in the temperature distribution signaling the existence of a thermal boundary resistance, also called the Kapitza resistance.⁴ However, a direct experimental determination of such an effect is often difficult to achieve, because of the need to extract a single interface contribution from a device including several (and equally poorly known) interfaces in series, notably with the metal contacts. For example, the determination of the thermal boundary resistance at Si/SiO₂ interfaces is affected by a rather large scatter of values, going from about 2×10^{-8} ,⁵ to $1.3\text{--}0.5 \times 10^{-8}$,⁶ down to about 2×10^{-9} K m² W⁻¹,⁷ as a function of the different experimental arrangement. Theoretical estimates, only available within the acoustic-mismatch (AMM) or the diffuse-mismatch (DMM) models,⁸ tend to favor the smaller values, 2.4 to 3.5×10^{-9} K m² W⁻¹. It is likely that part of the experimental (and theoretical) difficulty in this special case also originates from the very large difference between thermal conductivities of crystalline Si

(*c*Si) and amorphous silica (*a*SiO₂), which differ by about two orders of magnitude, $\kappa = 140$ W K⁻¹ m⁻¹ for *c*Si (Ref. 9) and ~ 1.5 W K⁻¹ m⁻¹ for *a*SiO₂ (Ref. 10) at $T = 300$ K. One first question, therefore, is whether a more definitive value for the thermal boundary resistance of the Si/SiO₂ interface can be assessed.

When noting, furthermore, that the thermal conductivity of *a*SiO₂ is very close to that of amorphous Si (*a*Si), $\kappa \sim 2$ W K⁻¹ m⁻¹,¹¹ a second question that could be asked is whether the thermal boundary resistance would be mainly determined by purely microstructural factors (the order-disorder phase change from crystal to amorphous which, in the case of *c*Si to *a*Si, have very similar density and bonding), or by the physico-chemical properties (the quite different density and bonding character of *a*SiO₂ compared to *a*Si). Such observations motivated the present study, in which we used atomistic molecular dynamics computer simulations, to extract and compare the thermal boundary resistance of model *c*Si/*a*SiO₂ and *c*Si/*a*Si planar interfaces.

To describe interatomic forces, we chose one of the Si-Si potentials proposed by Tersoff¹² and extended to Si-O and O-O interactions by Munetoh *et al.*¹³ Although not explicitly including information about the ionic character of oxygen bonding, this parameterization is found to give a very good description of *a*SiO₂. The bulk *a*SiO₂ structure was obtained from a β -cristobalite SiO₂ supercell, upon annealing at very high temperature ($T > 4000$ K) followed by rapid quenching from the melt.¹⁴ The radial and angular bond distributions in bulk *a*SiO₂ at equilibrium are very close both to the theoretical calculations by Munetoh,¹³ and by the well assessed van Beest, Kramer, and van Santen (BKS) potential.^{14,15}

We constructed our *c*Si/*a*SiO₂ planar interface structures as a periodic-slab geometry, by putting into contact two halves of a supercell made, respectively, of bulk *c*Si and bulk *a*SiO₂, with identical cross section in *xy*, and much elongated along the perpendicular *z* direction. Periodic borders were imposed along the *x*, *y*, and *z* directions. In order to allow the formation of a well-equilibrated interface, the initial *z*-distance between the *xy* planar surfaces of the *c*Si

block (oriented along $\{001\}$) and the $a\text{SiO}_2$ block was set to 2 Å. A succession of $\{NPT\}$ and $\{N\sigma T\}$ equilibration runs was performed, during which interatomic bonds formed at the interface, while the total z -length of the supercell was minimized independently from the rest of the canonical variables. Each of these annealing cycles was made of a ramp-up from 0 to 2000 K and a ramp-down to 500 K, in steps of 100 K, for a total simulation time of 35 ns, for each supercell size. After the equilibration procedure, oxygen atoms could be found at a symmetric position between two Si atoms, both at the $c\text{Si}$ surface, forming a so-called Si–O–Si bridge;^{14,16,17} or, an oxygen atom can connect a Si atom from the $c\text{Si}$ surface to a Si in the $a\text{SiO}_2$ matrix. According to our previous study,¹⁴ we call these latter Si–O*–Si bridges, to underscore the fact that the O atom in this case may be displaced in a non symmetric position with respect to the two Si atoms.

For the subsequent comparison, $c\text{Si}/a\text{Si}$ interface structures were also constructed by using the same procedure above, except that the amorphous block was formed by quenching a molten silicon crystal, with a procedure known to result in bulk $a\text{Si}$ of good quality.¹⁸

In a first attempt to determine the thermal boundary conductance of the interface, we performed standard non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) calculations.¹⁹ Elongated samples were constructed, half of the total length in the z direction being $c\text{Si}$, while the remaining half being either $a\text{Si}$ or $a\text{SiO}_2$. After each sample was equilibrated at 500 K, a heat source ($T=550\text{ K}$, z -thickness 22 Å) was introduced at mid-length of the $c\text{Si}$ block, while a heat sink ($T=450\text{ K}$ and 22 Å) was set at mid-length of the amorphous block. After another 100 ps of stabilization of the thermal gradient along

the z -direction of the supercell, the temperature profile was recorded in slices of 2 Å-width, and averaged during 1 ns, to ensure a good convergence. Figure 1 displays the temperature profiles for the two interfaces for a 98 nm-long system with cross-section of 19 nm² ($\sim 114\,000$ and $\sim 91\,000$ atoms for $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ and $c\text{Si}/a\text{Si}$, respectively). The temperature profile is nearly flat in the $c\text{Si}$ part and exhibits a steep slope in $a\text{Si}$ or $a\text{SiO}_2$, due to the much higher thermal conductivity of $c\text{Si}$ compared to both $a\text{Si}$ and $a\text{SiO}_2$. The latter material shows a substantial nonlinearity of the temperature profile close to the interface. However, neither of the two temperature profiles shows an appreciable drop at the interface, differently from what is usually observed for other interfaces.^{19,20} This could be due to the large difference in thermal conductivity on each side of the interface, leading to a larger temperature difference in the less conductive block ($a\text{Si}$ or $a\text{SiO}_2$), which could hide the effect of the interface itself. Another possibility would be that the temperature drop does not exist at all, in this case. Notably, the only previous attempt of MD simulation of thermal resistance for the Si/SiO₂ interface²¹ (however carried out on much smaller and rather poorly equilibrated atomic systems, and for much shorter simulation times) obtained similarly dubious results, reporting an upper limit of $\sim 0.5 \times 10^{-9}\text{ K m}^2\text{ W}^{-1}$. Indeed, the extraction of an interface temperature in such extreme conditions shows one of the limitations of the NEMD method, namely the need to define temperature differences over lengths much smaller than the typical phonon mean free path, besides the difficulty of imagining a physical gradient of $>10^9\text{ K/m}$ over such a nm-thin region, and the need to estimate the absolute thermal energy flux during the same simulation.

In order to circumvent at least some of the above difficulties, we introduced a different kind of MD simulations, which rather relies on the extraction of the bulk temperature from each of the two homogeneous half-blocks, therefore averaging over much larger regions, up to about 150 nm. Ideally, we start by instantaneously bringing one of the two sides of the interface at a higher temperature than the other, $\Delta T = T_2 - T_1$ at $t=0$ (note that, in MD simulations, “instantaneously” means anyway a time of the order of fractions of ns). Subsequently, the transitory equilibration of ΔT to a common temperature value is followed, as a result of the heat transfer through the interface. Such a procedure is akin to the experimental laser-flash method²² (applicable with some variant also down to nanostructured materials²³) in which a highly-localized temperature transient is impulsively created and monitored in time.

For this “approach-to-equilibrium” MD (or AEMD) method, the $c\text{Si}$ block was first equilibrated at 600 K and the $a\text{Si}$ or $a\text{SiO}_2$ block at 400 K, during 100 ps. The bi-material system was then left free to attain the thermal equilibrium under $\{NVE\}$ constraints. Therefore, the total energy was conserved, and the system could reach an average temperature determined by the ratio of the total mass times the heat capacity of the two materials. In practice, the ensemble-averaged, instantaneous temperature of each subsystem ($c\text{Si}$, $a\text{Si}$, and $a\text{SiO}_2$) was recorded during each AEMD simulation, and the decay of the temperature difference, $\Delta T(t) = T_C(t) - T_X(t)$ ($C=c\text{Si}$; $X=a\text{Si}$ or $a\text{SiO}_2$), could be estimated after each AEMD run. In the single-exponential limit,

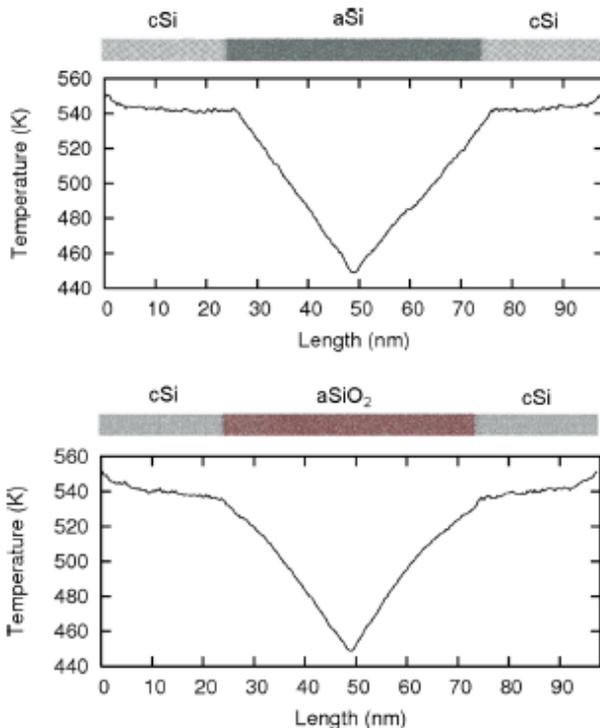


FIG. 1. Temperature profile along the direction perpendicular to the interface, averaged over 1 ns NEMD. Upper panel: $c\text{Si}/a\text{Si}$. Lower panel: $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$.

$\Delta T(t) \propto \exp(-t/\tau)$, it can be shown that the overall thermal boundary conductivity is obtained as

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{C_V} \int_0^\infty \frac{\Delta T(t)}{\Delta T(0)} dt = \frac{\tau}{\bar{q}(3Nk_B)}. \quad (1)$$

The dimensionless heat capacity, $\bar{q} = C_V/3Nk_B$, accounts for the quantum-mechanical corrections to the specific heat capacity C_V , for temperatures $T < \Theta_D$ below the Debye limit. Note that we wrote Eq. (1) for the conductivity, rather than for the resistance, since g is the fundamental property of the interface (see the analogy between *incident* phonon flux on the two sides of the interface, and the radiation equilibrium between two blackbodies, as nicely discussed in Ref. 24).

For a given system size in our geometry, the total thermal conductance G of the system (conductivity normalized by the cross section S) is the sum of three contributions, assumed to act in series

$$\frac{1}{G} = \frac{L_C}{\kappa_C} + 2R_i + \frac{L_A}{\kappa_A} \quad (2)$$

namely, the thermal resistance of the crystalline Si block, with z -length L_C and thermal conductivity κ_C ; the thermal resistance of the amorphous block, with thermal conductivity κ_A and z -length L_A ; and the thermal boundary resistance, R_i , doubled because of the periodic border conditions. The thermal conductivity of crystalline Si being much larger than any of the amorphous blocks, for $L_A \sim L_C$ the contribution of the last term in Eq. (2) becomes predominant, and hides the interface resistance. Therefore, in order to extract the value of R_i , the length of the amorphous block was made variable and limited to relatively small values ($L_A = 5, 10, 15$, and 36 nm, in a series of different AEMD simulations), whereas the length of the crystal block was kept constant, at a size comparable with the phonon mean free path in pure Si ($L_C \sim 150$ nm). In this way, the data for $1/G$ can be plotted versus the length L_A , with the linear fitting giving the amorphous conductivity, κ_A , as the slope of the straight line, while the extrapolated intercept at $L_A = 0$ gives the term $L_C/\kappa_C + 2R_i$.

Examples of the time-decay of the temperature difference for the $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ interface are shown in Fig. 2 in a semi-log plot, for the four values of L_A . The approach to equilibrium appears to follow a single decaying exponential, within the statistical noise. In retrospect, the straight lines of Fig. 2 demonstrate that the conditions for the applicability of Eq. (1) are indeed met, for our bi-material interfaces.

In Figure 3, we report the linear fits of the $1/G$ values obtained for the two kind of interfaces, plotted versus L_A . The heat capacities to be plugged in Eq. (1) are evaluated in the Debye model framework, using Debye temperatures of 645 K for $c\text{Si}$, 528 K for $a\text{Si}$ (Ref. 25), and 511 K for $a\text{SiO}_2$.²⁶ The error bar associated to the extraction of R_i by the AEMD method is of the order of $\sim 1\%$, since the determination of the key value in Eq. (2), the decay time τ , is carried out on the logarithmic evolution of $\Delta T(t)$ over more than a decade and is therefore quite accurate. Tests performed on different atomic structures of the $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ interface (obtained by different annealing and relaxation cycles, with

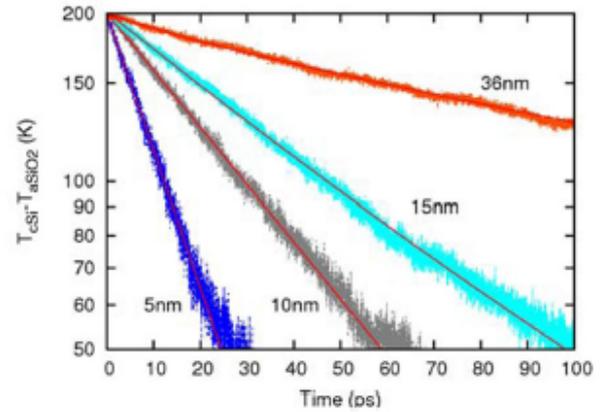


FIG. 2. Semi-log plot of the temperature difference ΔT vs. time, from [NVE] molecular dynamics with the AEMD method, after initial equilibration at 600K ($c\text{Si}$) and 400K ($a\text{SiO}_2$). Cross section 19.4 nm^2 ; constant crystal block length, $L_C = 150 \text{ nm}$; variable silica block length, $L_A = 5, 10, 15$, and 36 nm . The single-exponential decay times extracted by linear fit (red lines) are: $\tau = 18 \text{ ps}$ for $L_A = 5 \text{ nm}$; 42 ps for 10 nm ; 71 ps for 15 nm ; and 245 ps for 36 nm .

different initial conditions) showed but a very minor impact on the actual value of thermal boundary resistance.

The linear dependence of $1/G$ against L_A is quite well verified in Fig. 3, except for the smallest sizes where the simple approach of series resistance summation assumed in Eq. (2) is no longer valid. The slope of the linear fit is the inverse of κ_A and gives similarly low values for both amorphous materials, i.e., $\kappa_A = 7.3 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for $a\text{SiO}_2$ and $6.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for $a\text{Si}$ ($T = 500 \text{ K}$). While being in the right order of magnitude, both such values overestimate the experimental data cited above, likely because of the non-ideal purity of experimental samples. In the same figure, we also report the equivalent thermal resistance $R_C = L_C/\kappa_C = 0.937 \times 10^{-9} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$, of a $c\text{Si}$ block having the same length ($L_C = 150 \text{ nm}$), with $\kappa_C = 165 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ obtained from a separate bulk $c\text{Si}$ simulation at $T = 500 \text{ K}$. Such a slightly higher value of κ_C , compared to the experimentally accepted one for bulk Si, $\kappa_C = 120 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, is consistent with the

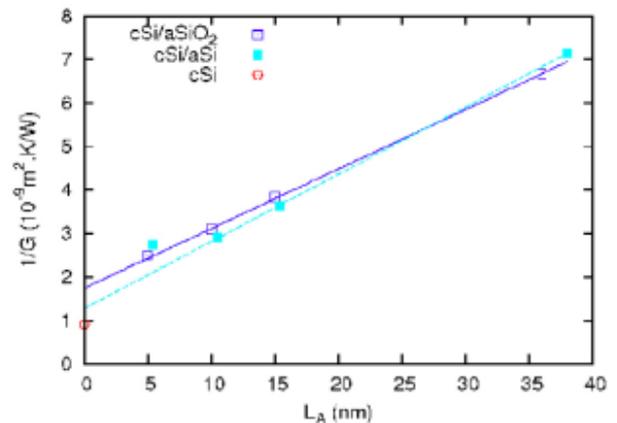


FIG. 3. Inverse conductance ($1/G$) of $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ (\square) and $c\text{Si}/a\text{Si}$ (\blacksquare) interfaces, plotted vs. the length of the amorphous block L_A . The red circle at $L_A = 0$ indicates the thermal resistance of a perfect bulk $c\text{Si}$ slab with $L_C = 150 \text{ nm}$.

fact that L_C is not yet at the convergence limit for the maximum phonon mean free path. We note that this discrepancy, however, does not affect the extraction of the R_i value from the sum in Eq. (2).

By looking again at Fig. 3, the thermal boundary resistance is the difference between the $1/G$ value extrapolated at $L_A=0$ and the R_C previously defined, clearly showing the existence of a finite, albeit small, thermal boundary resistance. The value of R_i is very low for both interfaces: $0.4 \times 10^{-9} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ for $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ and $0.2 \times 10^{-9} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ for $c\text{Si}/a\text{Si}$. Such small values are compatible with the difficulty of identifying a temperature drop by using the NEMD approach and with the DMM model estimate,⁸ when considering that the latter usually represents an upper bound to the thermal boundary resistance. As difficult as it is to discriminate between the roles of atomic structure and chemistry, it seems however that the change of density and chemistry between amorphous-Si and amorphous-SiO₂ has a relevant impact, since the respective values of thermal resistance differ by a factor of 2.

The equivalent thickness of $a\text{SiO}_2$ corresponding to the thermal boundary resistance can be estimated from the product $\kappa_A R_i \sim 3 \text{ nm}$ and will be negligible for most of silicon-on-insulator (SOI) technologies using 100 to 400 nm-thick buried oxide (BOX). The impact will be significant for most advanced technologies, such as UTB² (ultra-thin body and box) SOI (Ref. 27) with an increase of the effective thickness of the barrier for heat path from 10 nm (oxide thickness) to about 16 nm (oxide thickness + equivalent thickness of the double $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ interface). In this extreme case, however, the total thickness will remain low and the heat dissipation efficient enough.

In conclusion, we introduced an alternative approach for atomistic molecular dynamics simulations (AEMD) based on the study of the transient response to a large-scale thermal discontinuity. The method, inspired by laser-flash measurements of thermal diffusivity and generally applicable under Newtonian heat flow conditions, was employed to extract the thermal boundary resistance in the difficult case of a bi-material interface between a very good and a very poor thermal conductor. The AEMD method turns out to be simpler than other methods requiring the estimation of the absolute thermal flux and avoids the need to define a local "temperature," over a nanometric quantity of matter much smaller than the phonon mean free path. Moreover, it is computationally faster than other relaxation-time methods based, e.g., on the calculation of autocorrelation functions, and numerically very precise, since the key value is the exponen-

tial decay time of a quantity measured over several decades. Therefore, the AEMD approach could be an interesting alternative to extract thermal boundary resistance in other, more general cases. When applied to the technologically important $c\text{Si}/a\text{SiO}_2$ interface, a very low value of the thermal boundary resistance is found, but large enough to significantly alter the heat dissipation characteristics in the case of ultra-thin buried oxide layers.

Financial support from the EU-FP7 Project "Nanopack" and a Ph.D. Grant to P.A.F. from the French ANR, Project "Quasanova" are gratefully acknowledged. Computer resources provided in part by the French CINES/IDRIS supercomputing centers under Grant x970052011.

- ¹*RF and Microwave Microelectronics Packaging*, edited by K. Huang, F. Kim, and S. Cahill (Springer, New York, 2009).
- ²R. G. Dreslinski, M. Wiekowski, D. Blaauw, D. Sylvester, and T. Mudge, *Proc. IEEE* **98**, 253 (2010).
- ³D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003).
- ⁴P. L. Kapitza, *J. Phys. (USSR)* **4**, 181 (1941).
- ⁵S.-M. Lee and D. Cahill, *J. Appl. Phys.* **81**, 2590 (1997).
- ⁶R. Kato and I. Hatta, *Int. J. Thermophys.* **29**, 2062 (2008).
- ⁷D. H. Hurley, M. Khafizov, and S. L. Shinde, *J. Appl. Phys.* **109**, 083504 (2011).
- ⁸C. Hu, M. Kiene, and P. S. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4121 (2001).
- ⁹M. G. Holland, *Phys. Rev.* **132**, 2461 (1963).
- ¹⁰D. H. Hamon, *Phys. Rev. B* **8**, 5860 (1973).
- ¹¹H. Wada and T. Kamijoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L648 (1996).
- ¹²J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- ¹³S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani, *Comput. Mater. Sci.* **39**, 334 (2007).
- ¹⁴R. Soulaïrol and F. Cleri, *Solid State Sci.* **12**, 163 (2010).
- ¹⁵B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- ¹⁶Y. Tu and J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4393 (2000).
- ¹⁷R. Buczko, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 943 (2000).
- ¹⁸C. Krzeminski, Q. Brulin, V. Cuny, E. Lecat, E. Lampin, and F. Cleri, *J. Appl. Phys.* **101**, 123506 (2007).
- ¹⁹P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, *J. Appl. Phys.* **95**, 6082 (2004).
- ²⁰M. Hu, P. Keblinski, and P. K. Schelling, *Phys. Rev. B* **79**, 104305 (2009).
- ²¹S. S. Mahajan, G. Subbarayan, and B. G. Sammakia, *IEEE Trans. Compon., Packag. Manuf. Technol.* **1**, 1132 (2011).
- ²²W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
- ²³M. E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. A. Nelson, E. H. Anderson, M. M. Mumane, and H. C. Kapteyn, *Nature Mater.* **9**, 26 (2010).
- ²⁴E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989).
- ²⁵M. Mertig, G. Pompe, and E. Hegenbath, *Solid State Commun.* **49**, 369 (1984).
- ²⁶J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4104 (1999).
- ²⁷S. Burignat, D. Flandre, M. K. Md Arshad, V. Kilchytska, F. Andrieu, O. Faynot, and J.-P. Raskin, *Solid State Electron.* **54**, 213 (2010).



Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics

E. Lampin,^{a)} P. L. Palla, P.-A. Francioso, and F. Cleri
*Institut d'Electronique, Microelectronique et Nanotechnologie (IEMN, UMR CNRS 8520),
 Université de Lille 1, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(Received 4 April 2013; accepted 1 July 2013; published online 19 July 2013)

We use molecular dynamics simulations to study the thermal transport properties of a range of poor to good thermal conductors by a method in which two portions are delimited and heated at two different temperatures before the approach-to-equilibrium in the whole structure is monitored. The numerical results are compared to the corresponding solution of the heat equation. Based on this comparison, the observed exponential decay of the temperature difference is interpreted and used to extract the thermal conductivity of homogeneous materials. The method is first applied to bulk silicon and an excellent agreement with previous calculations is obtained. Finally, we predict the thermal conductivity of germanium and α -quartz. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4815945>]

I. INTRODUCTION

Nanoscale effects on heat transport are expected to have a major role on heat dissipation in advanced semiconductor architectures and to improve the efficiency of novel thermoelectric materials. Measurements of heat transport are generally performed on a macroscopic scale, and give the global response of a multi-material structure, including the various interfaces and materials. Atomistic computer simulation of heat transport in nanoscale materials and interfaces can help to analyze the experiments, understand the size- and time-scale limiting effects, and assess relevant macroscopic models.¹ Modeling of heat transport at the atomic scale by molecular dynamics (MD) simulations has followed up to now two major approaches. The first one, called equilibrium MD,² is based on the quantification of the fluctuations of the heat current in a system equilibrated at a given temperature. A Green-Kubo or Einstein fluctuation relation is eventually used to extract the thermal conductivity of the bulk material. The second method, called non-equilibrium MD or direct method,³ is based on establishing a steady-state heat current between a heat source and a heat sink, and thermal bulk conductivity or interface conductance are extracted, respectively, from the slope or the discontinuity in the temperature gradient.

In the present work, we develop a different approach, called AEMD for “approach-to-equilibrium” MD. The system is initially set out-of-equilibrium by delimiting a portion heated at a different temperature from the rest. The approach-to-equilibrium, i.e., the time evolution of the temperature difference between the two parts, is then monitored. It can be shown that, for most practical cases of interest, the temperature decay is exponential. The equilibrium is typically reached in a few tenths to hundreds of ps, and consequently, the computational cost is much reduced, compared to both the computation of an autocorrelation function, as in the equilibrium MD, and the establishing of a steady state thermal current, as in the non-equilibrium MD. Moreover, the AEMD method is based on the calculation of the average

temperature over substantially extended portions of the atomistic system, instead of requiring a local definition of temperature over extremely small regions (<1 nm). Of course, one could calculate such “local” values in the course of the simulation, e.g., for the sake of comparison with other MD or continuum methods. However, it is worth noting that the local temperature definition is not necessary ingredient for the implementation of the method. As a further advantage, the absolute energy flux does not have to be known, thereby reducing the numerical noise of the simulation.

It is worth noting that the AEMD presented here is not completely a new method. Inspired by the experimental set up of the laser-flash method to measure macroscopic thermal diffusivity,⁴ techniques based on the approach-to-equilibrium were already implemented by some authors as a practical alternative to the more conventional methods, most often in cases where computational convergence seemed difficult to reach.⁵ However, the exponential temperature decay was just observed as a result without providing a theoretical basis, moreover without investigating the advantages and limitations of the method. In the present paper, we propose explicit formulas to extract the bulk conductivity from the decay time of the temperature difference. The equations are derived from the analytical solution of macroscopic Fourier’s heat equation. The limits of this assumption have been addressed and taken into account in the application of the formulas to the MD results. The AEMD method is applied to a range of bulk materials having thermal conductivities ranging from good (silicon) to poor (α -quartz).

The present work is structured as follows: in Sec. II, we describe the molecular dynamics calculation of the approach-to-equilibrium. In Sec. III, we derive a relation between the decay time of the exponential temperature difference and the bulk conductivity, by comparison with the solution of the heat equation in the same conditions. In Sec. IV, we first validate the method on the determination of the conductivity of silicon. An excellent agreement with previous calculations is found. Afterwards we apply the method to predict the conductivity of poorer thermal conductors, namely germanium and α -quartz, for which corresponding numerical evaluations are not available.

^{a)}Electronic mail: evelyne.lampin@univ-lille1.fr

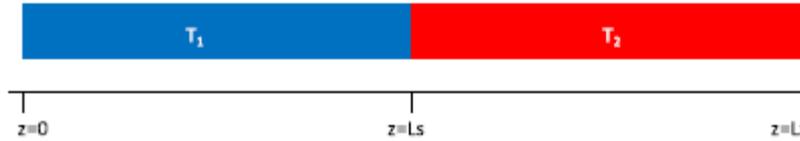


FIG. 1. An elongated box of length L_z and cross section S is periodised in the 3 directions. The atoms in the range $z \in [0; L_s]$ are heated to T_1 , the atoms in the range $[L_s; L_z]$ are heated to T_2 .

II. APPROACH-TO-EQUILIBRIUM MOLECULAR DYNAMICS

The principle of AEMD is to set an atomistic system out-of-equilibrium by imposing a temperature difference between two parts in contact; subsequently, the system is let evolve to its equilibrium, i.e., the temperature difference between the different parts of the system going to zero. In a typical case, a box is constructed to induce a preferential energy flow in the z -direction (see Fig. 1). Periodic boundary conditions are used in the three directions. Atoms in the interval $[z=0; L_s]$ are heated up to equilibrate at a temperature T_1 , while atoms in the interval $[L_s; L_z]$ are heated to the temperature T_2 . Afterwards the temperature controls are released, in order to create a directed energy flow that will bring the system to its equilibrium by a microcanonical, constant-[NVE] MD simulation. The initial equilibration of the two halves of the box ($L_s = L_z/2$) respectively at $T_1 = 600$ K and $T_2 = 400$ K, is performed during 10 000 steps of 1 fs using the Nosé-Hoover thermostat.⁶ This setting of the parameters leads to a target equilibrium temperature $T_{eq} = 500$ K. Si-Si and Ge-Ge interatomic forces are described using Tersoff potential,⁷ the Si-O interactions in α -quartz are described using the BKS potential⁸ within a modified version of the DL_POLY⁹ code.

In classical MD simulations, all the vibrational degrees of freedom are excited at any temperature, i.e., energy is distributed according to the Maxwell-Boltzmann rather than the Bose-Einstein distribution. Therefore, MD simulations are meaningful only around or above the Debye temperature. This consideration motivates our choice of the target equilibrium temperature of 500 K (the Debye temperature being equal to 625 K for cSi (Ref. 10)).

Figure 2 gives an example of the temperature profiles at three subsequent snapshots of the MD simulation for the case of a crystalline silicon (cSi) box of dimensions $16a_0 \times 16a_0 \times 1100a_0 = 87 \times 87 \times 5993 \text{ \AA}^3$ ($a_0 = 5.45 \text{ \AA}$ is the lattice parameter at the final temperature) containing 2252 800 atoms. The square temperature profile corresponding to the initial equilibration of each block at distinct temperatures is labeled “0 ps” (red curve in Fig. 2). After 100 ps (green curve) the

temperature profile becomes sinusoidal, and its amplitude decreases with time.

The temperature difference $\Delta T = T_1 - T_2$ between the two blocks is calculated every 50 steps and plotted in Figure 3. The time evolution of the $\Delta T(t)$ curve during the approach-to-equilibrium, $\Delta T \rightarrow 0$ K, can be fitted by a bi-exponential curve

$$\Delta T = c_1 \exp(-t/\tau_{Long}) + c_2 \exp(-t/\tau_{Trans}), \quad (1)$$

where $c_1 = 183$ K, $c_2 = 14$ K, $\tau_{Long} = 225$ ps, $\tau_{Trans} = 23$ ps; the fit is also given in Fig. 3, light blue curve. As a general finding, the approach-to-equilibrium is always dominated by one single exponential over long times, together with a transient, short-lived contribution. In Sec. III, we provide an explanation for such multi-exponential behavior, and establish a way to extract the bulk conductivity from the $\Delta T(t)$ curve.

III. TEMPERATURE EQUILIBRATION IN A BULK MATERIAL

In the case of unidirectional (or 1-dimensional) heat transport, the heat equation governing the time and space evolution of the temperature, $T(t, z)$, derived from the Fourier law and from energy conservation, is

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}, \quad (2)$$

where $\alpha = \kappa / C_V \rho$ is the thermal diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), κ is the thermal conductivity ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$), C_V is the heat capacity (J K^{-1}), and ρ is the number density (m^{-3}). It is assumed that these quantities do not vary with time and space since we consider an homogeneous material, while their dependence on temperature is presumed to be slow over the temperature range considered, so as to be replaced by an average value. A solution of this equation can be obtained using separation of variables

$$T(t, z) = \theta(t) \zeta(z). \quad (3)$$

In the particular case of a bulk system with periodic boundary conditions the temperature and flux are identical at $z = 0$

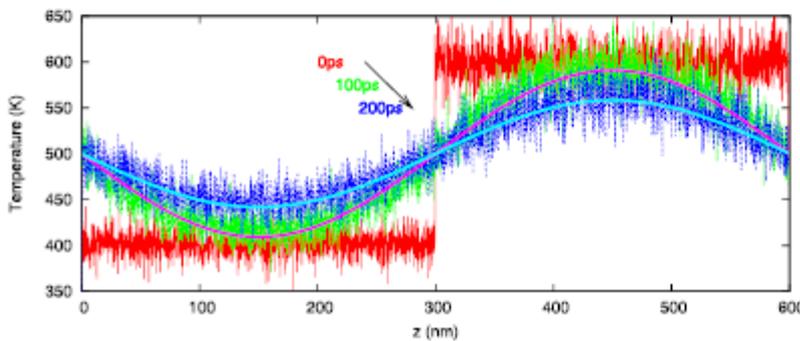


FIG. 2. Temperature profiles during AEMD at the beginning of [NVE] (red), after 100 ps (green) and 200ps (blue), and sine fit.

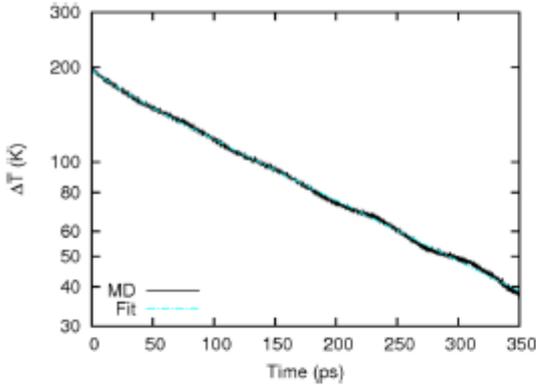


FIG. 3. Temperature difference between the two blocks versus time for the same system studied in Fig. 2 and its fits by Eq. (1).

and $z = L_z$. The time-dependent part of the solution is therefore $\theta(t) = \theta_0 \cdot \exp(-t/\tau_n)$ with

$$\tau_n = \frac{1}{4\pi^2 n^2} \frac{L_z^2}{\alpha} = \frac{1}{4\pi^2 n^2} \frac{L_z C_V}{S \kappa}, \quad (4)$$

S being the transverse section with respect to the heat flow direction.

The complete solution is then given by

$$T(t, z) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos(q_n z) + B_n \sin(q_n z)) e^{-t/\tau_n}, \quad (5)$$

where $q_n = 2\pi n/L_z$, n being an integer and

$$\begin{cases} A_n = \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z} T(0, z) \cos(q_n z) dz \\ B_n = \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z} T(0, z) \sin(q_n z) dz \end{cases} \quad (6)$$

correspond to the coefficients of the Fourier series of the initial condition. In the particular case where $L_x = L_z/2$, $T(0, z) = T_1$ for $0 < z < L_x$ and $T(0, z) = T_2$ for $L_x < z < L_z$, all the A_n and the B_n with n even are null, and the solution reads

$$T(t, z) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2(T_1 - T_2)}{(2m+1)\pi} \sin\left(\frac{2\pi(2m+1)}{L_z} z\right) \times e^{-(2m+1)^2 t/\tau_1}. \quad (7)$$

The corresponding expression of the average temperature difference between blocks $\Delta T(t)$ (plotted in Fig. 3) is

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{1}{L_x/2} \int_0^{L_x/2} T(t, z) dz - \frac{1}{L_z/2} \int_{L_x/2}^{L_z} T(t, z) dz \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8(T_1 - T_2)}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-(2m+1)^2 t/\tau_1}. \end{aligned} \quad (8)$$

The general solution is therefore a multi-exponential function of time, with a dominant contribution of the first exponential decay time τ_1 ($m=0$). The second exponential in the series has a decay time $\tau_2 = \tau_1/9$ and an amplitude 9 times smaller. Therefore, the terms for $m > 1$ are expected to have but a minor contribution in the approach to equilibrium, except during the transient since the terms for $m > 1$ enable the transition from the initial square profile to a sinusoidal one. Indeed, the temperature profile along z calculated by MD was already shown to have a sinusoidal form after 100 ps (Fig. 2).

During the transient, non-linear effects may also originate from strong gradients at the temperature step and make the solution deviate from Eq. (8). Nevertheless, we always extracted the thermal conductivity using the temperature decay at long times where temperature gradients are largely reduced. In these conditions, non-linear effects can be considered as negligible. This hypothesis has been verified by testing the dependence of the decay time on the fit range. A good stability of the results has been found starting the fit when $\Delta T(t) < \Delta T(0)/2$. The above considerations on transient can also explain the small discrepancy between the τ_1/τ_2 ratio predicted by the heat equation ($\tau_1/\tau_2 = 9$) and the corresponding ratio calculated by MD ($\tau_{Long}/\tau_{Trans} = 9.8$, Eq. (1)).

Identifying τ_{Long} with τ_1 (hereafter simply labeled τ), the bulk thermal conductivity can therefore be obtained from the relation in Eq. (4)

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L_z C_V}{S \tau}. \quad (9)$$

IV. BULK THERMAL CONDUCTIVITY OF cSi, cGe, AND α -quartz

We performed AEMD simulations with the method described in Sec. II for various bulk crystalline systems ranging from good to poor thermal conductors: cSi, cGe, and α -quartz, and for system lengths up to 1.2 μm . Various cross sections ranging from 4×4 to 16×16 (units of lattice parameter at the target temperature) were tested. Although the decay time already converges to a constant value for the smaller cross section (4×4), we used a higher section of 16×16 that presents a reduced numerical noise on the $\Delta T(t)$ curve, thereby permitting a higher precision in the determination of the decay time.

On the other hand, the heat capacity C_V was computed for each material following the approach of McGaughey and Kaviani.¹¹ The total energy E of a $8 \times 8 \times 8$ cubic cell is computed at $T = 490, 495, 500, 505,$ and 510 K in the [NVT] ensemble, and averaged over 60 ps and 10 different initial conditions. The linear fit of $E(T)$ gives a specific heat per degree of freedom, $C_V/3Nk_B$, equal to 1.014 ± 0.013 for cSi, 1.024 ± 0.021 for cGe, and 1.196 ± 0.011 for α -quartz at $T = 500$ K.

First, the values of τ and C_V are obtained and combined according to Eq. (9) in order to calculate κ for silicon. The results of these calculations are summarized in Fig. 4. The uncertainty was systematically determined for each size following Zhou et al.¹²

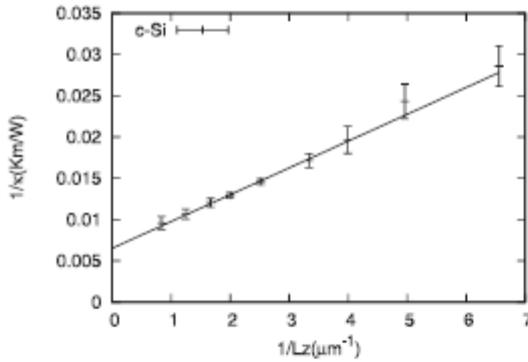


FIG. 4. System size dependence of $1/\kappa$ on $1/L_z$ for cSi. The straight line is a fit with Eq. (10).

Results in Fig. 4 show a strong dependency of the conductivity on the system length. Such a behavior is expected due to the small size of the simulation box compared to some of the phonon mean free paths (MFP) of the infinite system. The convergence length issue was already raised by Sellan *et al.*,¹³ who determined phonon MFPs greater than $10\ \mu\text{m}$ in silicon at 500 K, such phonons contributing about 30% of the overall conductivity. Therefore, we have extrapolated the asymptotic conductivity by means of the Matthiessen's rule³

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_\infty} \left(1 + \frac{\lambda}{L_z} \right), \quad (10)$$

with κ_∞ the asymptotic value of the thermal conductivity, and λ a length related to the phonon MFP.

The computational effort required by the present AEMD technique is drastically reduced compared to other numerical methods. Once the initial square temperature profile is equilibrated, the [NVE] MD simulation is performed during 100 ps to 1 ns, depending on the system size, up to attaining an accuracy for the asymptotic decay time of the order of a few percents. Therefore, bigger systems could be studied, of lengths up to $1.2\ \mu\text{m}$ (about 4.5×10^6 of atoms with the 16×16 cross section). Such sizes are about 2 times longer and 10 times wider compared to previous calculations by Abs da Cruz *et al.*,¹⁴ and 2 to 4 times longer and 4 times wider compared to Howell.¹⁵ Nevertheless, due to computer limitations, the numerical improvement was not sufficient to attain the macroscopic limit for silicon. The extrapolation based on Eq. (10) gives $\kappa_\infty = 154 \pm 6\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ and $\lambda = 502 \pm 34\ \text{nm}$.

Abs da Cruz *et al.*,¹⁴ and Howell¹⁵ already evidenced the influence of the interatomic potential on the value of the thermal bulk conductivity; therefore, we chose to compare our results only to calculations performed with the same (Tersoff) potential. The direct MD method is used by Abs da Cruz *et al.*¹⁴ with a result of $\kappa_\infty = 125 \pm 6\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ and by Howell¹⁵ with a result of $\kappa_\infty = 155 \pm 4\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$. The difference is attributed by Howell¹⁵ to an underestimation of the error bars in Ref. 14. We did not find any results published using the Tersoff potential with the Green-Kubo method at a temperature of 500 K. Our results are in total

agreement with the results by Howell. This agreement validates AEMD as a method to extract thermal conductivities. The theoretical determination keeps higher than the experimental value for natural crystalline Si (Ref. 16) equal to $\kappa_\infty = 80\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$. We believe that the role of the interatomic potential in this discrepancy is crucial. As a matter of fact, interatomic potentials like Tersoff were developed to accurately describe the linear elastic behavior of silicon but the non-linearity of the mechanical response, which should be extremely accurate to give a good estimate of the thermal conductivity, was not explicitly addressed in the design of the potential. A known consequence is the poor quality of the Grüneisen parameters¹⁹ for Tersoff as well as for other potentials like Stillinger-Weber.²⁰

We further applied the AEMD method to other materials having significantly different thermal conductivity, namely cGe and α -quartz. The size dependence of the thermal conductivity in these materials at the same temperature (500 K) is summarized in Fig. 5 together with the previous results for cSi. The extrapolation according to Eq. (10) gives $\kappa_\infty = 51 \pm 2\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ and $\lambda = 214 \pm 15\ \text{nm}$ for cGe and $\kappa_\infty = 10.8 \pm 0.3\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$, and $\lambda = 24 \pm 3\ \text{nm}$ for α -quartz along the [001] direction. For these two materials, we could not find in the literature any calculation performed at this temperature. The experiments give a value of $\kappa_\infty = 34\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ for natural, crystalline Ge;¹⁶ experimental data for isotopically pure Ge (Ref. 17) show only a small increase, of about 10%, given the relatively low Debye temperature of cGe (360 K (Ref. 10)). For α -quartz, Pohl *et al.*¹⁸ found a value of $6.5\ \text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ at 500 K. In these two cases, the calculation overestimates the value of the thermal conductivity, presumably for the same reason than for cSi, i.e., because of the inability of the interatomic potentials to finely render anharmonicity. Nevertheless, the decrease in thermal conductivity from the cSi to cGe and from cGe to α -quartz is obtained by the calculation, with a ratio equal to 3.0 for $\kappa_\infty^{\text{cSi}}/\kappa_\infty^{\text{cGe}}$ and 4.8 for $\kappa_\infty^{\text{cSi}}/\kappa_\infty^{\alpha\text{-quartz}}$ to compare with the experiments equal to 2.3 and 5.2, respectively. The decrease of the length λ from cSi to α -quartz is also qualitatively consistent with the decrease of the maximum phonon mean free paths in less good conductors.

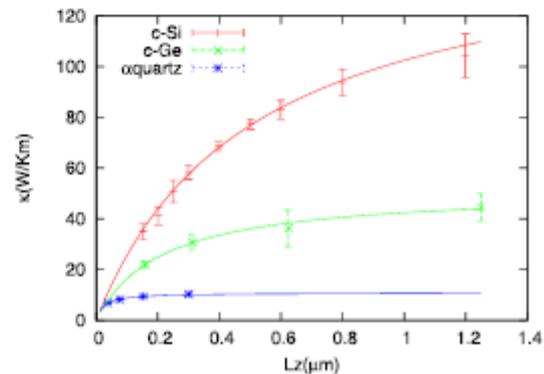


FIG. 5. System size dependence of κ on L_z for cSi, cGe, and α -quartz. The lines are fits with Eq. (10).

V. CONCLUSIONS

The approach-to-equilibrium MD method (AEMD) is developed, and its connection to the Fourier macroscopic heat equation is explicitly derived. The exponential behavior of the temperature difference, observed between parts of a material initially exposed to a temperature difference, is explained, and the conditions under which a single exponential behavior at long times with a time constant τ is observed are spelled out. In the AEMD method, the temperature is calculated as the average over large ensembles of atoms, and the time constant τ is extracted by an exponential fit of $\Delta T(t)$ over several decades. Once τ is obtained, an explicit expression for the thermal conductivity is derived.

The AEMD approach was applied to cSi. It was shown that the convergence of the conductivity to its asymptotic, size-independent value is improved thanks to the reduced computational cost of the approach. Nevertheless, bulk conductivity in materials with exceedingly long phonon MFPs is out-of-reach even with the present method, but an extrapolation scheme results in an excellent agreement with the results obtained with the direct method and the same interatomic potential. The method is further used to determine the thermal conductivity of less good conductors, cGe and α -quartz. The calculated values systematically overestimate the measured ones, a shortcoming common to other MD methods that must be thought as tools to compare materials or system geometries such as bulk, planes, nanowires, or structuration such as holes rather than quantitative predictors. At least part of the discrepancy between MD calculations and experiments is attributed to the limitations of the interatomic potentials, typically not accurate enough to finely predict the anharmonicity necessary to describe multi-phonon scattering.

Beyond the determination of bulk conductivity, an AEMD approach has been previously applied to the study of interfaces under the lumped capacitance approximation,²¹ but it can be easily extended to more general cases. In this perspective, since the AEMD method relies on monitoring just “macroscopic” temperature differences between parts of a system, it is ideally suited for studying atomic-scale systems including complex features, such as nanowires and other discrete nanostructures, disordered or amorphous layers, interfaces with nanoscale roughness, and so on. Therefore, we believe that AEMD can be applied to the

study of thermal interface resistances, and could be a fast-computing alternative to study thermal properties in bulk, nanoscale, and interface materials.

ACKNOWLEDGMENTS

Grant to P.A.F. from the French ANR, Project “QUASANOVA” is gratefully acknowledged. This work was granted access to the HPC resources of CINES under the allocation 2013-c2013096939 made by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif). We thank S. Volz and D. Donadio for fruitful discussions.

¹D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, P. Merlin and S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003).

²R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965).

³K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, *Phys. Rev. B* **65**, 144306 (2002).

⁴W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).

⁵See, for example, T. M. Gibbons and S. K. Estreicher, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 255502 (2009); Z.-Y. Ong and E. Pop, *Phys. Rev. B* **81**, 155408 (2010); L. Hu, T. Desai, and P. Keblinski, *ibid.* **83**, 195423 (2011).

⁶S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984); W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).

⁷J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).

⁸B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).

⁹I. T. Todorov and W. Smith, *The DL_POLY 3 User Manual* (Daresbury Lab).

¹⁰N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).

¹¹A. J. H. McGaughey and M. Kaviani, *Phys. Rev. B* **69**, 94303 (2004).

¹²X. W. Zhou, S. Aubry, R. E. Jones, A. Greenstein, and P. K. Schelling, *Phys. Rev. B* **79**, 115201 (2009).

¹³D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon, *Phys. Rev. B* **81**, 214305 (2010).

¹⁴C. Abs da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne, and X. Kleber, *J. Appl. Phys.* **110**, 034309 (2011).

¹⁵P. C. Howell, *J. Chem. Phys.* **137**, 224111 (2012).

¹⁶C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, *Phys. Rev.* **134**, A1058 (1964).

¹⁷V. I. Ozhigin, A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. V. Tikhomirov, G. E. Popov, E. Haller, and K. Itoh, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **63**, 463 (1996). [*JETP Lett.* **63**, 490 (1996)].

¹⁸R. O. Pohl, X. Liu, and R. S. Crandall, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**, 281 (1999).

¹⁹L. J. Porter, J. F. Justo, and S. Yip, *J. Appl. Phys.* **82**, 5378 (1997).

²⁰F. Stillinger and T. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).

²¹E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P. A. Francioso, and F. Cleri, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 131906 (2012).

Résumé :

L'histoire du silicium cristallin cSi et de sa forme oxydée (silice $aSiO_2$) est intimement liée au développement des transistors depuis les années 1960. La miniaturisation de ces composants au fil du temps, permettant d'améliorer la puissance des ordinateurs avec une régularité proche de celle prédite par la loi de Moore, nécessite aujourd'hui une compréhension de la physique de ces systèmes à l'échelle nanométrique. Face aux coûts nécessaires pour réaliser des expériences à de si petites échelles, la simulation numérique – et plus particulièrement la dynamique moléculaire (MD) est un outil de premier choix.

Nous appliquons ainsi, dans ce mémoire de thèse, la MD classique au cas des transistors silicium-sur-isolant (SOI), afin de déterminer la résistance thermique de l'interface $cSi-aSiO_2$, qui peut se révéler être un facteur limitatif de la dissipation thermique dans les transistors ultrafins. Après avoir exposé le principe de la MD classique (chapitre 1) et présenté des pistes pour optimiser la recherche des voisins (chapitre 2), nous proposons dans le chapitre 3 les étapes que nous avons suivies pour former nos systèmes silicium-silice, ainsi qu'une manière de caractériser l'interface pour de tels systèmes. Enfin, dans le chapitre 4, nous développons une méthode – l'*approach-to-equilibrium molecular dynamics* (AEMD) –, qui nous permet d'obtenir une valeur de la résistance pour l'interface $cSi-aSiO_2$ estimée à $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Abstract :

Since the 60s, the history of crystalline silicon cSi and its oxyde (silica, $aSiO_2$) is driven by the emergence of new transistors. The miniaturization of these technologies, which enabled an increase in computers performances closely related to the Moore law, implies nowadays a nanometric scale comprehension of the physics in these systems. Because of the important costs of nanoscale experiments, numerical simulations and especially molecular dynamics (MD) are often used as a first-choice tool to investigate this kind of problems.

In this thesis, we also apply classical MD to the case of silicon-on-insulator (SOI) transistors in order to determine the Kapitza resistance of a $cSi-aSiO_2$ interface, which could be a source of slowdown for the thermal dissipation in ultra thin body and box (UTB²) transistors. We first expose the principle of classical MD (chapter 1) and show some ideas to optimize the neighbour search algorithms (chapter 2). In chapter 3 we explain the steps to form our silicon-silica systems and propose a way to characterize the interface. Finally, in chapter 4 we develop a method – called approach-to-equilibrium molecular dynamics (AEMD) – which allows us to estimate the value of the interfacial resistance interface to be $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.