

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1
Spécialité : Physique et sciences des matériaux

présentée par

Hayat ZAOUI

préparée au sein de
l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et
Nanotechnologies

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

**CONDUCTION THERMIQUE
À LA NANOÉCHELLE
DANS LE SILICIUM :
SIMULATIONS PAR
DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE
D'APPROCHE À L'ÉQUILIBRE**

Thèse soutenue publiquement le 1^{er} septembre 2017
devant le jury composé de

M. Carlo MASSOBRIO

Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg, Président

Mme Nathalie VAST

Ingénieure-chercheuse, Polytechnique, Palaiseau, Rapporteur

M. Sebastian VOLZ

Directeur de recherche, LIMMS, Tokyo, Rapporteur

M. Alexandre LEGRIS

Professeur, UMET, Lille, Examineur

M. Jean-François ROBILLARD

Enseignant-chercheur, ISEN/IEMN, Lille, Examineur

Mme Evelyne LAMPIN

Chargée de recherche, IEMN, Lille, Directrice de thèse

Hayat Zaoui: *Conduction thermique à la nanoéchelle : simulations par dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre*, Université Lille 1, Spécialité : Physique et sciences des matériaux, © Thèse soutenue publiquement le 1^{er} septembre 2017.

Il est la Lumière des cieux et de la terre. Sa lumière est semblable à une niche où se trouve une lampe. La lampe est dans un (récipient de) cristal. Et celui-ci ressemble à un astre de grand éclat; son combustible vient d'un arbre béni: Un olivier ni oriental ni occidental dont l'huile semble éclairer sans même que le feu la touche. Lumière sur lumière. Il guide vers Sa lumière qui Il veut. Il propose aux hommes des paraboles et Il est Omniscient.

Le verset de la lumière.

A ma famille pour leur soutien sans borne et leur présence à mes côtés, mes tantes Naima, Nejoie, Hadia, Nacéra et Zahra ainsi que mes oncles Mohamed, Salah et Ali pour avoir toujours cru en moi.

Et particulièrement à Mohamed pour m'avoir aidé à aimer les mathématiques et ne pas les craindre malgré leurs difficultés.

A mon frère Salah et ma soeur Amel, mes mots ne sauraient être à la hauteur.

Cette thèse est en somme dédiée à mes parents, et un hommage à leurs parents particulièrement mes grands pères Ibrahim Larbi (qui a participé à éduquer mon esprit) et Ahmed Zaoui sans les sacrifices desquels être et devenir une femme libre, indépendante et instruite aurait été plus difficile.

RÉSUMÉ

Les propriétés thermiques des matériaux de basse dimensionnalité (films, membranes, fils, nanotubes...) offrent une palette variée de comportements. Dans certains cas, le transfert thermique est dégradé par rapport à l'échelle macroscopique, du fait d'une réduction de la conductivité thermique et de la contribution de résistances thermiques aux interfaces, ce qui résulte en un échauffement des nanodispositifs électroniques, et plus positivement dans l'augmentation du facteur de mérite de dispositifs thermoélectriques. Dans d'autres cas, la conductivité thermique atteint des niveaux spectaculaires et bien plus élevés que dans les matériaux massifs, comme c'est le cas dans les nanotubes de carbone. Ces comportements prennent leur source au niveau des interactions entre les atomes, et des vecteurs de la propagation de la chaleur, les phonons. Dans ce travail de thèse, nous étudions le transport de chaleur dans des nanostructures de silicium par simulation à l'échelle atomique. La méthode de la dynamique moléculaire, qui contient les ingrédients permettant de décrire sans *a priori* les collisions des phonons, est utilisée dans une méthodologie récemment développée par mon équipe d'accueil, la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD). Cette méthodologie repose sur la création et l'exploitation de transitoires de température, ce qui permet d'obtenir les propriétés thermiques plus rapidement qu'avec une méthode requérant d'atteindre l'état stationnaire. La conséquence est que des systèmes contenant plus d'atomes peuvent être étudiés, ce qui nous permet de nous affranchir des effets de taille ou d'étudier des structures réelles. Après avoir présenté l'AEMD, et illustré son application dans le cas du silicium massif, nous étudions la conductivité thermique de nanofils lisses en fonction de leur diamètre et de leur longueur. Nous montrons que le profil de température est conforme à l'équation de la chaleur, et que la conductivité thermique des fils sature à grande longueur. Nous étudions ensuite l'effet d'une nanostructuration par évidence sur la conductivité thermique. Puis des nanofils à surface rugueuses sont étudiés et en comparant les résultats avec une

approche de simulation alternative, reposant sur des hypothèses différentes, nous explorons le poids relatif des collisions phononiques internes et de surface. Enfin, nous nous intéressons à la conductivité thermique de membranes de silicium fabriquées au sein du laboratoire pour des dispositifs thermoélectriques, et montrons que pour augmenter le facteur de réduction entre membrane pleine et membrane nanostructurée, il faudra introduire d'autres sources de réduction de la conductivité thermique que la méthode pourra permettre d'explorer.

ABSTRACT

The thermal conductivity of nanostructures (thin films, membranes, nanowires, nanotubes...) varies on a large scale compared to bulk materials. In some cases, the thermal transfer is worse due to the reduction of thermal conductivity, at the origin of self-heating in electronic devices, but valuable for thermoelectric devices. In other cases, thermal conductivity reaches impressive levels compared to bulk materials, as in carbon nanotubes. The origin of these behaviors is at the atomic level, and in the propagation of the heat carriers, the phonons. In this thesis, we study heat transport in silicon nanostructures by atomic scale simulations. Molecular dynamics method, which contains all the ingredients to describe phonon scattering, is used in the framework of a new methodology recently developed in the group, the approach-to-equilibrium molecular dynamics (AEMD). This methodology relies on the creation and exploitation of temperature transients. Therefore, we can obtain thermal properties faster than using standard methods that needs the steady state to be reached. As a consequence, we were able to study systems with a larger number of atoms, and avoid convergence issues or study real-size structures. After presentation of the AEMD methodology, and an application in the case of bulk silicon, we determine the thermal conductivity of smooth nanowires versus diameter and length. We show that the temperature profile do comply with the heat equation, and that the thermal conductivity saturates at long length. Afterwards we study nanostructuring effects by hollowing, and nanowires with rough surfaces. In this last case, we compare our results with an alternative simulation approach that relies on different hypothesis, and are able to investigate the relative importance of intrinsic and surface phonon scattering. Finally, we calculate the thermal conductivity of silicon membranes fabricated at IEMN for thermoelectric devices. We show that to increase the reduction factor between a plain membrane and a nanopatterned one, it will be necessary to introduce others sources of thermal conductivity reduction than the hole etching, and AEMD will be the appropriate tool for this step of optimisation.

REMERCIEMENTS

Une thèse de doctorat est une expérience unique et particulière dans son ensemble. Cette expérience est rendue possible grâce à de nombreux paramètres ainsi qu'à de nombreuses personnes auxquelles je voudrais présenter mes remerciements.

Je remercie tout d'abord Lionel Buchaillot de m'avoir accueillie au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN) pour effectuer ma thèse. Ce travail de thèse a pu être mené grâce au cofinancement de l'ANR NOODLES(NanOdevice mODEling for Low powER applications) et par l'université avec le label de l'équipex EXCELSIOR(Exprimental Center for Large Spectrum PrOpeRties of nanostructures from DC to Mid-Infrared). Bien entendu je remercie également l'équipe NAnoMAterials and SoFT mattER (NAMASTE) de m'avoir chaleureusement accueillie parmi eux. Je pense à Fabrizio Cleri, Pier Luca Palla pour son aide et son temps souvent offerts en toute gentillesse pour des échanges en thermique, Fabio Manca pour sa gentillesse, ses nombreux conseils et son temps pour m'aider dans mes débuts en programmation et aussi par la suite dans la rédaction de mon mémoire. Et bien sûr à Evelyne Lampin qui a dirigé et encadré mon travail avec beaucoup de grâce, en me permettant de m'initier et m'expertiser dans le domaine des simulations de dynamique moléculaire, univers inconnu pour moi en début de thèse. Elle m'a encadrée en étant à l'écoute de mes idées farfelues au début et ouverte à des propositions par la suite en me donnant la liberté de les explorer. Sa bienveillance, sa pédagogie et sa personnalité m'ont permis de passer trois années riches en enseignements scientifiques tout d'abord mais aussi humains d'autre part dans un environnement féminin qui m'a enchanté. Une ambiance sereine et propice aux échanges m'a permis de mener mes travaux de thèse de manière optimale et sereine au sein de ce groupe et plus largement au sein du laboratoire.

Je remercie enfin Nathalie Vast et Sebastian Volz d'avoir accepté d'être rapporteurs mon travail de thèse et Alexandre Legris, Carlo

Massobrio et Jean-François Robillard pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je pense aussi aux liens que j'ai pu tisser tout au long de ces trois ans et avant, car une thèse est l'aboutissement aussi d'études préalables, à la fois au sein de l'IEMN et à l'extérieur, elles se reconnaîtront, elles sont devenues soient de bonnes amies soient de bonnes connaissances. J'ai pu à leur contact et au delà apprendre énormément humainement.

Villeneuve d'Ascq, Lille (France), 2017

Hayat Zaoui

PRÉAMBULE

Dans ce préambule bien que nous n'ayons pas la vocation de développer une thèse sur l'histoire ou la philosophie des sciences des transports thermiques, nous voulons tout de même apporter les prémisses de pistes de réflexion. En abordant notre sujet dans un contexte différent par quelques indices historiques et philosophiques, cela participe à éclairer et donner une nouvelle dimension des travaux scientifiques au sein d'un paradigme essentiel qu'est l'épistémologie. Essentiel de part la prise de recul que cela propose vis à vis de l'aspect de plus en plus technique des sciences pour revenir à une dimension plus philosophique qui a accompagné les premiers penseurs de l'humanité sur la nature ($\phi\upsilon\sigma\iota\sigma$ [physis] en grec). Pour aborder cette réflexion nous nous proposons de traiter deux schismes qui participent à «éclairer» ce travail de thèse, le premier aborde la transition voulue par la communauté scientifique pour rendre l'intérêt porté (au transport thermique pour nous) au feu et à la chaleur à l'époque de Newton moins spéculatif comme dirait Descartes [1] et plus pratique. Le deuxième schisme se présente dans l'adoption d'un nouveau mode d'étude des sciences par les simulations numériques, nous verrons comment sont perçues ces simulations par la communauté des philosophes des sciences. Le feu envahi d'un mouvement est sujet de questionnement depuis la préhistoire, sans cela l'homme n'aurait pas été aussi subjugué et heureux de pouvoir se chauffer et manger des aliments cuits. Le feu s'est d'autant plus anobli parmi les sectes de l'Antiquité grecque paré de principe, il est un des éléments fondamentaux d'Empédocle d'Ephèse [2]. Son effet est la chaleur, sa définition reste intimement lié aux sens humains. Au XVIII^{ème} siècle, le feu est défini dans l'Encyclopédie de Diderot et D'Alembert comme « celui des quatre éléments qui est chaud et sec » [3]. Cet ouvrage a pour vocation d'universaliser les connaissances et d'en établir un état des lieux. Cependant c'est l'un des sujets qui semble ne pas vouloir entrer dans le plan d'universalisation des connaissances. C'est pourquoi les théories sur le feu se concurrencent. D'une part une partie de la communauté pensante se penche sur l'aspect théorique déjà bien exploré

du feu. Le *phlogiston*, un fluide constitue la matière et transmet la chaleur, il explique par conséquent la combustion. Lavoisier par la découverte de l'oxygène révolutionne l'explication de la combustion. D'autre part une volonté de développer un instrument précis de mesure capable de quantifier la chaleur apparaît. En améliorant le thermoscope décrit dans l'Encyclopédie de d'Alembert, les penseurs de l'époque dénotent une volonté de dépasser la dimension très théorique donnée aux questionnements d'actualité de l'époque. Ceux sont Wolf et Renadius[4], deux expérimentateurs de l'époque qui travaillent sur l'amélioration des thermoscopes. Cet instrument a néanmoins un rôle purement qualitatif. L'intérêt d'exposer ces quelques informations réside dans l'analyse que présente l'abbé Nollet dans l'histoire des thermomètres dans laquelle il ne manque pas d'inscrire les faits historiques relatifs à l'appréhension du chaud et du feu dans leurs contextes technique, social, économique et culturel et souligne que le développement du thermomètre prend place dans un contexte où les savants ont pour motivation et pour ambition d'imposer une pratique qui se voudra davantage expérimentale à une physique perçue jusqu'alors comme trop théorique. Pour se faire l'élaboration d'instruments d'exploration des phénomènes en vue de découvertes nouvelles est nécessaire. Pour appréhender l'élément feu, il faut s'intéresser à son phénomène la chaleur or l'Encyclopédie lie ces deux termes, le feu est la « matière qui par son action produit la chaleur » [3] car la nature du feu reste imprécise en effet bien que le feu soit vu comme un élément , il ne peut résulter d'un mouvement de la matière contrairement aux affirmations cartésiennes. Les savants de l'époque affirment qu'il ne peut s'agir d'un mouvement de corpuscules car un mouvement matériel s'amortit en se répandant contrairement au feu qui ne fait que s'intensifier. Le feu n'est par conséquent pas une matière classique soumise à un mouvement classique mais une « matière particulière [...] présente dans tous les corps[3] » . Il est intéressant d'évoquer ces considérations car elles constituent toutes, l'héritage des notions qui seront développées ultérieurement dans le corps de la thèse. Les physiciens s'entendent quant à eux pour présenter le feu comme un fluide car « il coule aisément » et est comme les fluides mobile, ténu et a la faculté de « presser en tous sens » [3]. A cette époque la chaleur dans l'Encyclopédie est présentée comme une « sensation », un « mou-

vement » ou même une « disposition de l'âme » des termes encore très subjectifs. Nous remarquerons tout de même, même si la volonté n'est pas de comparer nos sciences et nos conceptions à ceux de l'époque que la chaleur par son lien au feu est adjoindue des notions de mouvement. L'exigence principale tient à écarter toute notion trop subjective des phénomènes de chaleur en départageant mesure et sensation. A l'époque les seules mesures de la chaleur effectuées sont celles des médecins sur les patients d'où une notion intrinsèque au désordre organique plutôt qu'un phénomène physique. Les travaux sur les thermomètres bénéficient à l'époque du mécénat du grand duc Ferdinand II de Médicis [4] tandis que les travaux eux mêmes sont réalisés par des artisans. Il s'agit alors de rendre les thermomètres commensurables, deux paramètres sont alors trouvés pour déterminer des points fixes qui sont le degré de chaleur de l'eau bouillante et de fusion de l'eau pour ensuite établir des graduations entre ces deux points fixes. Deux noms sont incontournables dans ce travail de segmentation de l'échelle thermométrique Newton et Fahrenheit . Pour anecdote Fahrenheit visite en 1708 Roemer, astronome danois et un des concepteurs les plus reconnus de l'époque dans son laboratoire. Il assiste à l'occasion à une démonstration de graduation de thermomètre où il note quelques erreurs sans en avertir l'auteur. Il rectifie ces erreurs dans ses propres travaux. Newton fait perdre à la chaleur humaine son point de référence au sein de l'échelle du thermomètre, ce statut perdu l'homme n'est plus mesure de toute chose. La chaleur du corps devient une température remarquable et non plus référence, elle est désormais contenue dans une échelle arbitraire. Le phénomène physique prend le dessus sur la sensation humaine et lui fait de l'ombre. La chaleur n'est plus une perception particulière ou une « modification de l'âme » subjective ou au mieux qualitative mais une donnée objective et accessible à la communauté savante de manière commensurable et quantifiable. Le thermomètre constitue le tournant expérimental dans la conception scientifique de la chaleur. La mesure quantifiée ouvre la voie à un regard nouveau sur la chaleur, le siècle des lumières ayant participé à sortir l'étude de la chaleur et sa conception d'un certain anthropocentrisme. En effet après le commentaire de la Physique d'Aristote par Averroès, l'expérimentation s'impose comme le nouvel élément constitutif de la science, il ne s'agit plus de théoriser et philosopher

sur tout. Francis Bacon dans "De dignitate et augmentis scientiarum" et "Novum Organum", qualifie l'expérimentation de clé de voûte dans la quête des connaissances. Le thermomètre constitue cette transition dans l'étude de la chaleur. Nous résumons succinctement la poursuite de l'exploration des lois de transports thermiques pour traiter le second schisme d'intérêt dans la pensée scientifique de ce sujet. Ce travail expérimental est par suite poursuivi par des scientifiques tels que Sadi Carnot qui s'identifient à une époque ancrée dans l'industrialisation. L'élaboration d'une machine thermique pour établir le lien entre le travail fourni et le transport de chaleur montre l'avènement du travail expérimental et son ancrage total au sein de la conception des sciences dans l'avènement de la thermodynamique. Joseph Fourier dans ce contexte établit une loi empirique sensée relier la densité de courant thermique à la différence de température appliquée au système (Chap. 4.2.3). Boltzmann propose quant à lui une équation décrivant le mouvement des particules d'un gaz de molécules pour mieux appréhender les propriétés macroscopiques de ce gaz, équation formalisée par la théorie cinétique des gaz. A la fin du XIX^{ème} siècle, le rayonnement thermique est décrit par une relation découverte par Stephan et qui relie la puissance rayonnée par un corps à sa température puissance 4 . Ces dernières décennies ont vu un phénomène de société s'accroître à savoir l'utilisation massive des nouvelles technologies dont le souci d'amélioration pour une meilleure efficacité et rapidité est croissant. Dans ce contexte, les applications numériques posent de nouveaux problèmes, leurs supports électroniques sont ralentis par la surchauffe qui occurrent en leur sein. Pour y remédier les stratégies sont pensées au sein de la physique nanométrique, c'est dans ce contexte que se fait cette thèse. Etudier les transports de chaleur à l'échelle nanométrique. Des études expérimentales sont menées cependant l'échelle étant si petite, les résultats devront être validés par des méthodes alternatives. Des études d'un autre genre sont développées afin d'apporter, d'une part un élément de comparaison mais d'autre part une étude indépendante et d'intérêt singulier celui d'explorer une dimension théorique nouvelle par l'exploration de nouveaux aspects fondamentaux. La partie qui suit s'intéresse à cette étude d'un nouveau genre. Alors que le XVIII^{ème} siècle connaissait l'introduction officielle dans les sciences, de l'expérimentation comme une volonté

de remédier à des réflexions sur les phénomènes trop spéculatives, les simulations numériques quant à elles apparaissent en même temps que l'informatique pour les besoins du projet Manhattan pendant la seconde Guerre Mondiale. Dans un contexte où les effets anharmoniques sont souvent difficiles à calculer malgré leur importance dans les transitions de phase ou les systèmes désordonnés, un modèle est supposé valide lorsqu'il décrit le comportement d'un système où une série de simplifications ont été établies pour permettre de simuler une solution. Les données expérimentales quant à elles proviennent de mesures chiffrées d'un système étudié. La théorie, elle est constituée de modèles de description mathématique d'un système souvent un ensemble d'équations. La théorie jusqu'alors à défaut de donner des informations quantitatives, renseigne sur les phénomènes de manière qualitative et aide à interpréter les données expérimentales. Cependant théorie et données expérimentales ne peuvent pas toujours être comparées de la sorte. Les simulations numériques ont vu le jour pour répondre au manque de précision des théories « qualitatives » après l'avènement d'ordinateurs à haute vitesse de calculs dans les années 1950, elles s'insèrent entre les manipulations expérimentales et la théorie. [5] La première expérience numérique est réalisée dans le cadre de l'hypothèse ergodique de Boltzmann où quand le problème est purement harmonique, cela est intégrable contrairement au cas perturbé. Historiquement, les simulations numériques répondent à des impératifs de société en étant un instrument de nouveau genre. Cet instrument de nouveau genre, les simulations numériques font l'objet d'une curiosité et d'une réflexion particulières de la part de la communauté des philosophes des sciences face au nombre de données ahurissant et inédit qu'elles sont capables de générer et traiter en un temps record comparé à l'expérimentation. Les principaux questionnement consistent à se demander qu'est ce qu'une simulation numérique, quelle est son rôle ? est-elle indispensable ? Eric Winsberg [6] un des philosophes qui s'intéresse à ces questions présente les simulations numériques comme une technique d'étude mathématique des systèmes complexes. Selon lui, en avalant le modèle souvent mathématisé la simulation forme une série de calculs, de chiffres qui constituent les résultats recherchés et ce car la physique demeure une représentation ni plus ni moins subjective mais rendue scientifique de la nature par la construction de modèles servant de ma-

trices dans les simulations. Toutefois bien qu'il existe un modèle préalable, les simulateurs ont la tâche d'adapter le modèle principal en réarrangeant des parties constitutives de ce modèle mais aussi en adaptant les lois d'évolution qui gouvernent les changements d'état du système étudié. Plusieurs techniques de simulations existent la simulation Monte Carlo, discrète et par agents pour plus de description se référer à l'article [6].

En physique des matériaux le thème de cette thèse, ceux sont les simulations atomistiques qui font l'objet de notre intérêt. Ces simulations sont plus communément connues sous le nom de dynamique moléculaire. Nous y reviendrons ultérieurement dans le développement par une description historique.

Parmi ces méthodes de simulations numériques : la dynamique moléculaire (DM). Elle voit le jour entre 1957 et 1959 entre les mains de Alder et Wainwright [5] pour répondre aux problématiques posées par le comportement des fluides et des sphères dures, en dépassant les limites théoriques et expérimentales.

Les simulations numériques de dynamique moléculaire procurent une méthode d'étude des cristaux à hautes températures, considérant en particulier toute interaction anharmonique intrinsèque au solide.

Le succès de cette méthode se concrétise et se justifie par sa capacité à accorder ses résultats avec l'expérimentation et à apporter une meilleure compréhension de ces derniers, l'ambition première est accomplie. Ses domaines d'application se démultiplient au sein des disciplines scientifiques pour trouver preneur aussi bien en chimie qu'en biologie, en passant par des problèmes purement physiques. Premièrement adoptée essentiellement pour l'étude des fluides tels que les fluides ioniques (1972), moléculaires ou même l'eau (1974) [5], elle connaît tout de même une application plus tardive au sein de l'étude des solides. Les premiers étudiés furent l'argon, le potassium, le chlorure de sodium et l'azote[5]. Si l'étude des solides intervient plus tardivement c'est en raison des effets anharmoniques des fréquences phononiques d'une part et des effets du désordre d'autre part, dont la théorie n'existe pas encore à savoir la dynamique de réseau. Les défauts des cristaux, les fractures, les surfaces ou encore les amas, clusters constituent les exemples d'études de la DM. La dynamique moléculaire tire tout son intérêt de sa capacité à donner vie à la théorie en simplifiant la traduction des équations physiques théoriques du mouvement

en courbes dont l'analyse scientifique permet de parvenir à des conclusions scientifiques objets de publications.

La dynamique moléculaire est classifiée parmi les simulations par discrétisation correspondant aux simulations atomistiques. Cette technique consiste à transformer les équations différentielles en une expression algébrique pouvant être intégrée étape par étape. A chaque fois le passage d'une étape de temps est simulée sur tout le système. Un modèle mathématique décrit en effet l'évolution en temps d'un système en fonction des règles d'évolution des variables du modèle par exemple une variable d'espace est traitée par le biais d'équations différentielles. Ce modèle provient de principes théoriques bien établis issus des sciences physiques. Ces équations différentielles issues de théories physiques connues sont discrétisées sous la forme d'un algorithme numérique capable de tourner dans une machine, un ordinateur. Dans le cadre de cette thèse, l'un des premiers chapitres montrera que cette procédure consiste pour nous à traduire sous la forme d'un algorithme les équations newtoniennes du mouvement discrétisées et résolues de manière itérative. Afin d'adapter cette procédure d'algébrisation des équations différentielles pour les simulations numériques, des idéalizations voire même des falsifications sont d'après les philosophes immanquablement produites, dans le processus d'établissement d'hypothèses qui dans un sens contredisent directement la théorie. Une question est de fait soulevée par les philosophes et consiste à déterminer la semi-autonomie d'un modèle de simulation, à savoir le modèle provient-il de la théorie ou au contraire modifie-t-il la théorie par des approximations extensives et des falsifications comme nous l'avons dit. Elle se résumerait alors dans le dernier cas à une extra théorie. Une question centrale se pose d'après Eric Winsberg, qu'est ce qui peut servir à sanctionner ces modèles mis à part la théorie elle-même ? Cela suppose de s'intéresser aux définitions métaphoriques que posent la littérature concernant la nature des simulations numériques. Dans ce contexte certains exploitent une vision purement hyperbolique ou métaphorique en considérant la simulation comme une « force brute de calculs numériques computationnelles » pour résoudre analytiquement des équations jusqu'alors intraitables de par la complexité et le nombre accru qu'elles représentent. D'autres présentent la simulation comme la volonté de traduire et mimer un système

réel dans un monde virtuel, cela en suivant le terme de simulation littéralement . La dernière vision qui en est donnée, consiste à voir les simulations comme le troisième mode de science après la théorie et l'expérimentation, il ne s'agit plus de voir les simulations comme des expériences virtuelles mais comme une étude singulière et à part entière. La vision la plus répandue quant à elle interprète les expressions de « simulation » et « d'expression numériques » littéralement. C'est à dire qu'elle revient à assimiler les procédures d'algorithme de simulation à des mimes expérimentaux. Les simulations seraient des expériences et l'ordinateur la cible ou matrice de ces expériences. L'intérêt est de remarquer que si une simulation mime un phénomène complexe, cette simulation contient une mine d'informations sur le phénomène. En effet dans notre étude nous verrons que le transport thermique s'est vu requalifié durant l'histoire. De prime abord les connaissances sur ce phénomène étaient tirées d'observations liées à la sensation humaine, pour se voir renversé par des interventions expérimentales de mesures exactes de la grandeur « température » reliée à la notion de chaleur. Puis la seconde tentative de révolution de l'approche, a concerné le traitement informatisé afin de traiter des systèmes insolubles analytiquement à la « main ». Ce nouveau paradigme informatisé, numérique et virtuel en plus de résoudre des milliers d'équations en un temps record soulève des nouvelles dimensionnalités sur les phénomènes. Par exemple la quantification du libre parcours moyen de phonons est une procédure qui n'est pas encore exploitée ou traitée expérimentalement mais dont la théorie est développée et l'observation peut se faire dans le monde numérique.

A ce sujet, Hugues (philosophe des sciences) voit pour sa part en n'importe quel algorithme un simple essai expérimental dont l'objectif est physique. Ceux sont des concepts inséparables de l'expérience nous dit-il. Nous pouvons le rejoindre sur un point. Le monde numérique et « virtuel » permet par l'exploration du phénomène sous un angle nouveau, d'explorer d'autres dimensions complémentaires à celles sondées expérimentalement *stricto sensus* mais aussi similaires. En effet n'oublions pas que les résultats obtenus expérimentalement et numériquement n'ont de cesse de se prendre pour point de comparaison l'un l'autre, pour évaluer leur fiabilité et mettre en exergue les divergences qui disqualifieraient l'un ou l'autre, ou au contraire souligneraient des

points nouveaux à explorer, des pistes encore inconnues. Pour ma part, j'ai découvert en la simulation numérique un troisième mode de pensée et de traitement analytique de la physique plus théorique car il ne nécessite aucune manipulation au sens strict mais plutôt de la maîtrise informatique. Maîtrise informatique qui s'apparente plus à la discipline mathématique qu'aux techniques expérimentales, en effet l'histoire des mathématiques présente d'ailleurs l'informatique comme notre dénouement actuel sur l'art du chiffre. Il s'agit en somme d'un instrument théorique visant par le calcul à extraire toutes les informations sur un modèle donné, dans le cas de la dynamique moléculaire, le potentiel interatomique joue le rôle de matrice permettant de "modéliser" le modèle. Nous remarquerons aussi finalement que l'appellation de l'étude de la "chaleur" connaît progressivement un changement. Or c'est un fait purement épistémologique qui a pour vocation tel que Newton l'a fait, de démarquer la physique de toute considération sensible humaine en passant du qualificatif "chaleur" à celui de thermique (terme grecque) qui dénote une volonté d'inscrire la discipline dans une dimension purement savante.

CONTENTS

1	RÉSUMÉ	vii
	REMERCIEMENTS	xi
	PRÉAMBULE	xiii
	INTRODUCTION	1
i	LES TRANSFERTS THERMIQUES : DE LA THÉORIE CONTINUE À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE	4
2	THÉORIE CONTINUE DES TRANSFERTS THERMIQUES	5
2.1	Introduction	5
2.1.1	Transferts thermiques et thermodynamiques	6
2.1.2	Température d'un corps: définition, mesure et équilibre thermique	7
2.2	Les régimes de transfert thermique	9
2.3	Transfert thermique par conduction : la loi de Fourier et l'équation de la chaleur	11
2.3.1	Loi de Fourier et conductivité thermique	11
2.3.2	Dérivation de l'équation de la chaleur	13
2.4	Exemple de solution de l'équation de la chaleur : cas d'un régime transitoire en 1D	14
2.4.1	Cas d'un système périodique	15
2.4.2	Conditions initiales sous forme de profil carré	17
2.5	Conclusion	19
3	LES TRANSFERTS THERMIQUES À L'ÉCHELLE ATOMIQUE	20
3.1	Introduction	20
3.2	Structure atomique de la matière	20
3.3	Approche simplifiée des phonons: la chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques	22
3.4	Anharmonicité, conductivité thermique et libres parcours phononiques	24

3.5	Les phonons dans les matériaux nanométriques	27
3.6	Conclusion	29
ii	L'APPROCHE DE SIMULATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	31
4	LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE D'APPROCHE À L'ÉQUILIBRE, AEMD	32
4.1	Les simulations par dynamique moléculaire	32
4.1.1	Principe de la dynamique moléculaire	32
4.1.2	Algorithme de <i>velocity Verlet</i>	33
4.1.3	Ergodicité et calcul des observables	34
4.1.4	Les ensembles statistiques	35
4.1.5	Description des interactions entre particules	37
4.1.6	Temps de calcul et parallélisation	40
4.2	La dynamique moléculaire pour le transport thermique	43
4.2.1	La méthode de Green-Kubo	44
4.2.2	Méthode directe ou NEMD	45
4.2.3	La méthode AEMD	45
4.3	Conclusion	51
5	EXEMPLE DU SILICIUM MASSIF ET DÉPENDANCE EN LONGUEUR DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	52
5.1	Introduction	52
5.2	Etat de l'art	53
5.3	Conductivité thermique du Si massif et sa dépendance en longueur	53
5.4	Extrapolation de la conductivité thermique du silicium massif	59
5.5	Comparaison avec les mesures et les autres approches de simulation	60
5.6	Conclusion	62
iii	LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES NANOFILS	64
6	CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS DE SILICIUM À SURFACE LISSE	65
6.1	Introduction	65
6.2	Etat de l'art sur les nanofils de Si	67

6.3	Création et équilibration des nanofils pour l'AEMD	71
6.4	Analyse du transitoire de température et conductivité thermique en 1D	75
6.5	Régime de conduction dans les nanofils	78
6.6	Evolution de la conductivité thermique à grande longueur	80
6.6.1	Saturation ou pas à grande longueur ?	80
6.6.2	Comparaison avec la littérature	82
6.7	Libres parcours phononiques dans les nanofils	86
6.8	Dépendance en température	88
6.9	Conclusion	89
7	CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉS ET RUGUEUX	91
7.1	Introduction	91
7.2	Conductivité thermique de nanofils de silicium évidés	92
7.3	Conductivité thermique de nanofils rugueux	97
7.3.1	Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium massif	97
7.3.2	Dépendance en température de la conductivité thermique des nanofils lisses et rugueux	100
7.3.3	Comparaison entre les approches AEMD et fonction de Green	103
7.4	Conclusion	105
iv	LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES MEMBRANES	106
8	CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE MEMBRANES DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉES	107
8.1	Introduction : les dispositifs thermoélectriques en silicium	107
8.2	Etat de l'art sur les membranes nanostructurées	108
8.2.1	Etat de l'art expérimental	108
8.2.2	Simulations par dynamique moléculaire	112
8.3	Membrane pleine	113

8.4	Membranes évidées	117
8.5	Conclusion et perspectives	121
	CONCLUSION	123
	BIBLIOGRAPHY	129

INTRODUCTION

L'étude théorique des propriétés thermiques de nanostructures de silicium constitue l'objet de cette thèse.

Le choix de ce matériau, le silicium, se justifie d'une part par le fait qu'il a été très étudié par l'approche de simulation que nous avons choisie, la dynamique moléculaire, ce qui fait que différentes descriptions des interactions, par potentiel interatomique empirique, sont disponibles dans la littérature et leurs atouts ou faiblesses connus... en tout cas en ce qui concerne les propriétés élastiques standards. D'autre part, étant dans un laboratoire de microélectronique et de nanotechnologies, nous sommes particulièrement sensibles au côté applicatif du silicium, le matériau de base des nanodispositifs électroniques.

La réduction des dimensions, à 2D ou 1D, et la nanostructuration, c'est-à-dire l'introduction ou la suppression de zones sphériques, cylindriques, ... de dimensions nanométriques, modifient les propriétés thermiques des matériaux. Cet effet est connu depuis 10 à 20 ans, a eu et a des répercussions par exemple en matière de développement de matériaux thermoélectriques plus efficaces.

Dans ce contexte, notre préoccupation est double. Tout d'abord, étudier certains aspects du transport de chaleur à l'échelle nanométrique qui semblent encore sujets à controverses, comme la persistance d'un régime de Fourier dans les systèmes de basse dimensionnalité voire de faibles dimensions.

Ensuite, étant dans un laboratoire de nanotechnologies, notre activité est forcément tournée vers l'application, et notre volonté est d'utiliser nos techniques de calculs afin d'étudier des systèmes réels quand c'est possible, comme des membranes fabriquées dans la centrale de caractérisation de l'IEMN.

C'est ce qui ressort de la structure de cette thèse qui est organisée comme suit.

LA PARTIE I est une partie de présentation générale des connaissances sur les transferts thermiques qui sont abordées dans deux chapitres :

silicium

*dynamique
moléculaire*

*potentiel
interatomique*

*nanodispositifs
électroniques*

*réduction
de dimensions*

membranes Si

plan

*transferts
thermiques*

*milieux
continus
conduction
équation de
la chaleur*

- Le Chapitre 4.2.3 s'intéresse aux notions des milieux continus. On y rappelle les différents régimes de transfert thermique. La conduction, le régime d'intérêt de la thèse, y est développée plus amplement, notamment en détaillant la dérivation de l'équation de la chaleur ainsi que la résolution analytique d'un régime transitoire à une dimension. Ces développements nous serviront par la suite pour exploiter les simulations afin d'extraire la conductivité thermique des systèmes étudiés.

phonon

anharmonicité

- Le Chapitre 3 rappelle la théorie microscopique des transferts de chaleur, axée autour de la notion de phonon. Après une introduction standard au concept par le biais des modes de vibrations d'une chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques, le rôle de l'anharmonicité de l'énergie potentielle est rappelé dans l'obtention d'une conductivité thermique finie, ainsi que la notion de libre parcours moyen des phonons. Enfin, les effets escomptés d'une réduction de dimension à l'échelle nanométrique sont brièvement discutés.

LA PARTIE II permet d'introduire ensuite les aspects méthodologiques de cette thèse.

*simulation
numérique*

AEMD

*silicium
massif*

*dépendance
en longueur*

- Le Chapitre 4 rappelle dans une première partie le principe et la mise en œuvre de la méthode de simulation que j'ai utilisée, la dynamique moléculaire. Puis les approches permettant de déterminer les propriétés thermiques des matériaux en utilisant la dynamique moléculaire sont présentées, en détaillant davantage l'approche utilisée dans ma thèse, la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD).
- Le Chapitre 5 présente une première illustration de l'AEMD, dans le cas du silicium massif. Nous y montrons que la conductivité thermique obtenue présente une dépendance en fonction de la longueur de la boîte de simulation, et que dans le silicium massif une extrapolation est nécessaire pour obtenir la conductivité thermique. Une loi spécifique à l'AEMD est développée. Enfin, les résultats des calculs sont comparés aux mesures et à d'autres résultats théoriques.

LA PARTIE III présente l'application de l'AEMD au calcul de la conductivité thermique de nanofils de silicium.

- Le Chapitre 6 présente les résultats sur les nanofils cylindriques de silicium à surface lisse. Après un état de l'art et une présentation de la méthodologie adaptée au cas des nanofils, une conductivité thermique 1D est développée. La dépendance en longueur de cette conductivité est systématiquement convergée pour des diamètres allant jusqu'à 14 nm. Le régime de conduction est étudié. Des informations sont obtenues sur les libres parcours des phonons. Enfin, la dépendance en température est explorée pour une taille spécifique.
- Le Chapitre 7 aborde quant à lui les effets de la nanostructuration de nanofils sur leur conductivité thermique. Tout d'abord, des nanofils cylindriques et lisses dont le cœur est évidé sont étudiés. Puis, une étude est faite sur des nanofils à section carrée et surface rugueuse. Cette structure a également été étudiée par nos collègues M. Pala et A. Cresti dans le cadre de l'ANR NOODLES. La comparaison des résultats des 2 approches nous permet de discuter des effets relatifs de la recombinaison de surface et de la diffusion interne des phonons.

*nanofils Si
lisses*

LPM des phonons

*effets de
nanostructuration
cœur
évidé
section
carrée
rugueux*

LA PARTIE IV contient un seul et dernier chapitre qui porte sur des matériaux bidimensionnels:

- Le Chapitre 8 s'intéresse à des membranes de silicium qui sont fabriquées au sein de l'IEMN par J.-F. Robillard et ses collaborateurs. Après une présentation de l'état de l'art expérimental et théorique, nous présentons les résultats obtenus sur les membranes pleines, puis sur des membranes nanostructurées. Nous finissons par esquisser des pistes pour réduire davantage la conductivité thermique des membranes et pouvoir réaliser des dispositifs thermoélectriques plus efficaces.

*membranes
nanostructurées*

Enfin, des conclusions et perspectives sont données à ce travail.

Part I

LES TRANSFERTS THERMIQUES : DE LA
THÉORIE CONTINUE À L'ÉCHELLE
MICROSCOPIQUE

THÉORIE CONTINUE DES TRANSFERTS THERMIQUES

Contents

2.1	Introduction	5
2.1.1	Transferts thermiques et thermodynamiques	6
2.1.2	Température d'un corps: définition, mesure et équilibre thermique	7
2.2	Les régimes de transfert thermique	9
2.3	Transfert thermique par conduction : la loi de Fourier et l'équation de la chaleur	11
2.3.1	Loi de Fourier et conductivité thermique	11
2.3.2	Dérivation de l'équation de la chaleur	13
2.4	Exemple de solution de l'équation de la chaleur : cas d'un régime transitoire en 1D	14
2.4.1	Cas d'un système périodique	15
2.4.2	Conditions initiales sous forme de profil carré	17
2.5	Conclusion	19

En préambule, commençons par définir les différentes variables qui permettront de caractériser les transferts thermiques (Tab. 1).

2.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous traitons les transferts thermiques dans leur aspect continu. Pour cela nous exposons des notions générales de thermodynamique permettant d'expliquer les phénomènes de transfert thermique de manière macroscopique en abordant la notion de température. Puis nous exposons les différents régimes de transfert thermique et la solution analytique de l'un d'entre eux qui sera exploité ultérieurement dans le cadre de cette thèse.

Notation	Grandeur	Unité
T	Température	K
Q	Quantité de chaleur	J
U	Energie interne	J
C_V	Capacité thermique	J/K
Φ	Flux de chaleur	W
\vec{j}	Densité de flux de chaleur	$W m^{-2}$
κ	Conductivité thermique	$W K^{-1} m^{-1}$
D	Diffusivité thermique	$m^2 s^{-1}$

Table 1: Grandeurs physiques caractérisant les transferts thermiques.

2.1.1 Transferts thermiques et thermodynamiques

La physique des transferts de chaleur est intimement liée à la thermodynamique et par conséquent s'intéresse aux propriétés inhérentes à la matière et à leur évolution au cours du temps. Tout système matériel est susceptible de subir ces changements de propriétés. La thermodynamique décrit le système étudié, en posant comme fondement deux régions: le système étudié et l'environnement de ce système, en l'occurrence ce qui lui est externe. La frontière entre le système fermé et l'environnement définit l'espace où des échanges de natures différentes auront lieu.

Ces échanges se distinguent par la nature du système thermodynamique en question, qui sont de trois types :

- systèmes ouverts*
 - les systèmes dits ouverts , ils échangent alors matière et énergie avec leur environnement,
- systèmes fermés*
 - les systèmes fermés , intermédiaires, leurs échanges avec l'extérieur sont de nature énergétiques mais non matériels,
- systèmes isolés*
 - les systèmes isolés quant à eux sont opaques à tout échange qu'il soit matériel ou énergétique.

chaleur
stockage
transfert
conversion

Ces échanges énergétiques sont modélisés par des flux. Le flux de chaleur est défini comme la quantité de chaleur Q transportée par unité de temps et s'exprime en Watts. Q peut subir différentes actions telles que le transport, le stockage, le transfert ou encore la conversion.

L'énergie d'un système est composée quant à elle de

- son énergie interne U , qui comprend les énergies potentielles et cinétiques des atomes qui le constitue,
- son énergie cinétique macroscopique, liée à un mouvement d'ensemble,
- son énergie potentielle due aux interactions conservatrices avec l'extérieur (champs gravitationnels ou électromagnétiques par exemple).

Ces énergies peuvent subir entre elles une multitude de combinaisons de transformations et de conversions. Lorsqu'un système thermodynamique évolue lentement d'un état initial à un état final, les états intermédiaires sont considérés comme des états d'équilibre. A chaque instant les variables thermodynamiques sont connues grâce à une équation d'état. L'équation d'état relie entre elles les grandeurs physiques du système. L'évolution est dite réversible si le retour à l'état initial est possible, irréversible sinon. En réalité les phénomènes thermodynamiques réels sont irréversibles et la considération réversible est en fait une approximation. Ces phénomènes se traduisent par des variations quantitatives des variables d'état notamment. Ces variables d'état sont considérées extensives quand elles décrivent une variation de taille du système (masse, volume, ...) et intensives si elles sont indépendantes des variations de taille du système (pression, température, ...). Un système dans un état d'équilibre thermodynamique se caractérise par des variables d'état indépendantes du temps.

Le premier principe de la thermodynamique exprime dans ce contexte la conservation de l'énergie d'un système subissant un échange de chaleur avec le milieu extérieur au système (on considère le cas simplifié d'une absence de travail $W=0$). La variation d'énergie interne dU s'écrit alors : $dU = \delta Q$, où δQ est la variation de chaleur.

2.1.2 Température d'un corps: définition, mesure et équilibre thermique

La thermique est la discipline qui s'intéresse aux échanges énergétiques de "chaleur" en impliquant principalement la notion et grandeur T . Fondamentalement la température T d'un corps résulte de l'agitation des atomes qui le constitue. Cependant analyser ces vibrations ne permet pas de mieux appréhen-

*agitation
des atomes*

der cette notion. En effet bien que cette notion apparaisse « évidente », elle tarade les esprits depuis des siècles. Car la température est jusqu'alors « analysée » par ses effets que sont le froid et le chaud, notions subjectives et liées à la sensation humaine du toucher. Définir une grandeur T quantifiable par le biais des phénomènes, des variations de longueurs et de volume dont elle est responsable, s'avère la meilleure solution. Il en découle une grandeur repérable mais non mesurable car non soumise à additivité. T est repérée en mesurant les variations de l'effet produit sur un corps. Il s'agit là du principe du thermomètre qui définit la température d'un autre corps. L'équilibre thermique rend cette définition possible.

Lorsque l'on met en contact deux corps, l'un chaud et l'autre froid dans un environnement isolé, le corps chaud se refroidit tandis que le froid se réchauffe jusqu'à un état d'équilibre qui se manifeste par l'égalisation de la température des deux corps. Dans le cas d'un thermomètre, celui-ci acquiert la température du corps en contact et renseigne sur sa température. L'équilibre thermique se caractérise par un flux de chaleur nul. Il persiste entre deux corps de températures différentes jusqu'au moment où ils ont la même température.

Afin de repérer la température, on se réfère à des échelles établies à partir de points de référence, ou points fixes déterminés à l'aide des conditions thermodynamiques et donc par des changements d'état (solide-liquide-gazeux). En effet, les changements d'état se produisent pour des conditions de température et de pression précise (l'eau a une température d'ébullition de 100°C et de fusion de 0°C à pression atmosphérique). Différentes échelles de température existent :

- le degré Celsius dont l'échelle date de 1742,
- le degré Fahrenheit $^{\circ}\text{F}$: $T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}(T(^{\circ}\text{F}) - 32)$,
- le degré Kelvin (K) datant de 1852 : $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$.

Alors que l'échelle Kelvin est absolue et découle du deuxième principe de la thermodynamique, les deux autres sont empiriques. L'échelle Kelvin renseigne sur la plus basse température possible, le zéro absolu (0 K).

Lorsque deux corps de températures différentes sont mis en contact l'un avec l'autre, un équilibre thermique se réalise par échange

de chaleur entre ces deux corps. La température finale dépend des températures initiales et respectives des deux corps, T_1 et T_2 :

$$T = \frac{C_V^1 T_1 + C_V^2 T_2}{C_V^1 + C_V^2}. \quad (2.1)$$

C_V est la capacité thermique (à volume constant), qui donne la quantité de chaleur à fournir pour élever la température du corps d'1 K :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.2)$$

Par souci de simplification, nous noterons C_V , C dans la suite du développement. Elle s'exprime en J K^{-1} . C'est une grandeur extensive. L'évolution de la température d'un corps de T_{ini} à T_{fin} par gain ou perte de quantité de chaleur s'exprime grâce à $Q = C(T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}})$. La convention de signe veut qu'une quantité d'énergie acquise est définie comme positive :

- si $T_{\text{ini}} > T_{\text{fin}}$, $Q < 0$: le système étudié subit une perte de chaleur.
- si $T_{\text{ini}} < T_{\text{fin}}$, $Q > 0$: il y a gain de chaleur.

La capacité thermique a été caractérisée expérimentalement par Dulong et Petit, qui ont défini une loi empirique :

$$C = 3R \quad (2.3)$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits. Cette loi est valable à haute température, comme on peut le voir sur la Figure 2.1 dans le cas de l'argent, du germanium et du beryllium. A basse température, la capacité thermique dévie de la loi de Dulong et Petit et se comporte en T^3 , ce qui a pu être décrit ultérieurement par le modèle de Debye. La température de Debye θ_D sépare le régime à basses températures du régime à hautes températures pour lesquelles la loi de Dulong et Petit est une bonne approximation. Dans le silicium, la température de Debye est de 645 K.

*capacité
thermique C*

2.2 LES RÉGIMES DE TRANSFERT THERMIQUE

Les échanges de température se modélisent suivant différentes formes au sein des ensembles thermodynamiques. Il y a en effet 3 régimes de transfert thermique :

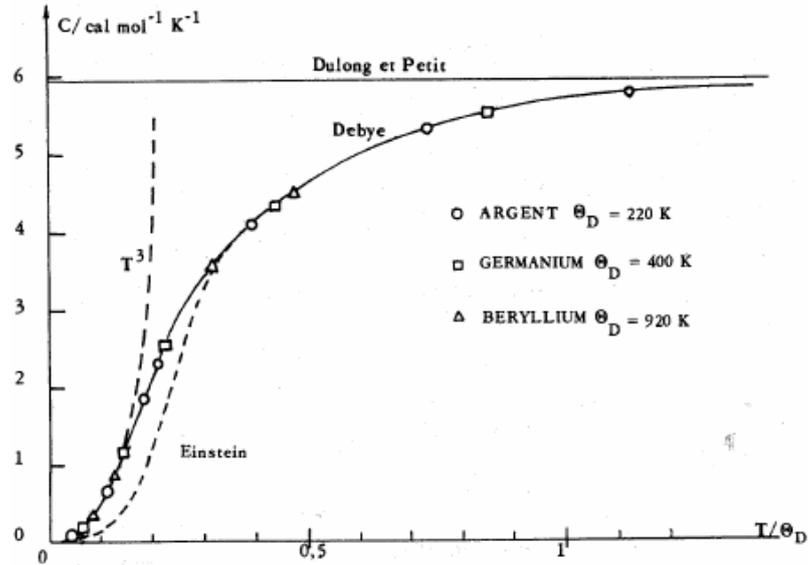


Figure 2.1: Capacité thermique de l'argent, du germanium et du beryllium en fonction de la température normalisée par la température de Debye θ_D . Les points sont les mesures, et on y voit aussi la loi de Dulong et Petit, la loi d'Einstein et la loi de Debye. Le comportement en T^3 à basse température est mis en évidence.

- La conduction

*conduction
collisions*

Le transfert thermique par conduction est la conséquence de collisions aux échelles moléculaire et atomique. C'est un transfert d'énergie à petite échelle dans un corps « au repos ». Le transfert de chaleur par conduction est décrit par la loi de Fourier (début 19^{ème} siècle). La structure et l'organisation du matériau entrent en jeu dans ce phénomène. La conduction a plus largement lieu dans les structures solides que dans les fluides, ainsi que dans les liquides mais dans une moindre mesure dans les gaz. Une analogie peut être établie avec la conduction électrique.

- La convection

La convection est un transfert thermique dû à un mouvement d'ensemble du matériau. Elle engage donc des supports fluides (gaz ou liquide). Des échanges de chaleur entre une surface et un fluide ont lieu ou encore un déplacement de chaleur engageant un mouvement d'ensemble de molécules d'un point à un autre se produit. On distingue deux modes de convection : la convection forcée, où un fluide est mis en mouvement par un apport d'énergie mécanique extérieur, et la convection naturelle, où le fluide contient l'énergie nécessaire au mouvement. Ce transfert thermique est décrit par la loi de Newton (début 18^{ième} siècle) [7].

*convection
mouvement
d'ensemble*

- Le rayonnement

Les ondes électromagnétiques ne nécessitent aucun support matériel pour se propager contrairement aux ondes sonores. La matière émet ces ondes qui dépendent de la température et correspondent au rayonnement thermique. Ce rayonnement s'étend de l'ultra-violet à l'infrarouge long. Il est décrit par la loi de *Stefan* (fin du 19^{ième} siècle).

*rayonnement
émission
d'ondes*

Ce travail de thèse est consacré au premier de ces 3 régimes, la conduction. Nous allons maintenant détailler le formalisme mathématique qui permet de la décrire pour les milieux continus.

2.3 TRANSFERT THERMIQUE PAR CONDUCTION : LA LOI DE FOURIER ET L'ÉQUATION DE LA CHALEUR

2.3.1 *Loi de Fourier et conductivité thermique*

La diffusion de la chaleur par conduction est caractérisée par le flux de chaleur Φ , à savoir la quantité d'énergie thermique transportée par unité de temps ou encore densité de flux de chaleur \vec{j} , à savoir le flux de chaleur par unité de surface. La diffusion de la chaleur a été traitée pour la première fois par Fourier dans son "Traité analytique de la chaleur". Ce traité contient ses célèbres décompositions en série. La loi de Fourier est une loi phénoménologique. Elle résulte en effet d'observations et de résultats expérimentaux : Fourier étudie un tube où se propage un

*flux de
chaleur*

flux de chaleur constant et où les températures sont stabilisées dans le temps. Il en déduit la loi qui porte son nom :

loi de
Fourier

$$\vec{j} = -\kappa \rightarrow \text{grad}T \quad (2.4)$$

conductivité
thermique

κ , la conductivité thermique est une grandeur visant à quantifier mathématiquement l'inclination d'un matériau à transmettre la chaleur. Elle s'exprime en $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$. Une conductivité thermique élevée traduit la propension d'un matériau à être bon conducteur, la chaleur se diffuse facilement en son sein, comme pour les métaux. Au contraire pour un isolant, la conductivité thermique a tendance à être faible et s'oppose à une bonne diffusion de la chaleur, c'est le cas de l'air. La Figure 2.2 donne les conductivités thermiques de matériaux classés en 3 catégories. Elle

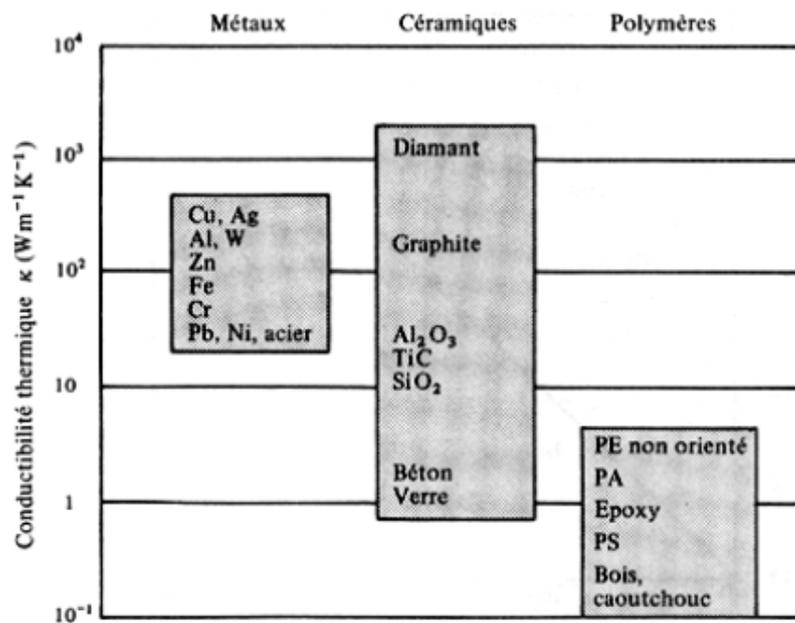


Figure 2.2: **Conductivité thermique des matériaux par classe.** *Issu de :* http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/A_4_C_1_1.html.

s'étendent sur plus de 4 ordres de grandeur. La conductivité thermique du silicium à température ambiante est d'environ $130 - 150 \text{ W K}^{-1} \text{m}^{-1}$. [8]

2.3.2 Dérivation de l'équation de la chaleur

Analytiquement l'équation de la chaleur permet d'établir l'évolution de la température en tout point du système et à chaque instant. On considère un élément de volume V (Fig. 2.3), délimité par une surface S , et de masse $M = \iiint_V \rho \, dv$, d'un solide homogène et isotrope de densité ρ (m^{-3}) et de capacité thermique C ($J \, K^{-1}$). Selon le premier principe de la thermodynamique, un

équation de la chaleur

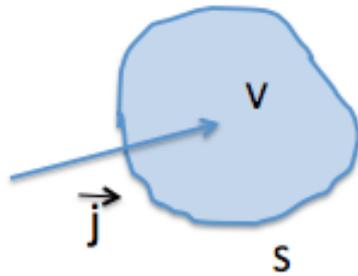


Figure 2.3: Schéma de l'élément de volume étudié.

changement infinitésimal d'énergie interne dU dans le volume V entre les instants t et $t + dt$ est égal, en l'absence de travail ($\delta W = 0$), au changement infinitésimal de la quantité de chaleur δQ apportée à l'élément de volume :

$$dU = \delta Q. \quad (2.5)$$

Ce changement d'énergie interne est égal à :

$$dU = U(t + dt) - U(t) = \frac{\partial U}{\partial t} dt, \quad (2.6)$$

que l'on peut écrire sous forme d'intégrale et en faisant intervenir la capacité thermique C :

$$dU = \left(\iiint_V C \frac{\partial T}{\partial t} \rho \, dv \right) dt. \quad (2.7)$$

En l'absence de source de chaleur interne, la quantité de chaleur entrante δQ est donnée cette fois par le flux de chaleur à travers la surface S :

$$\delta Q = \left(- \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} \right) dt, \quad (2.8)$$

que l'on peut transformer en intégrale sur le volume V à l'aide du théorème de Green-Ostrogradski :

$$\delta Q = \left(- \iiint_V \operatorname{div}(\vec{j}) \, dv \right) dt. \quad (2.9)$$

On utilise ensuite la loi de Fourier (Eq. 2.4) pour exprimer le flux \vec{j} , ce qui aboutit à :

$$\delta Q = \left(\iiint_V \kappa \Delta T \, dv \right) dt. \quad (2.10)$$

En égalisant les intégrantes des intégrales de volume de la quantité de chaleur reçue δQ et la variation d'énergie interne dU , on obtient l'équation de la chaleur :

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = D \Delta T, \quad (2.11)$$

avec la diffusivité thermique D définie par :

$$D = \frac{\kappa C}{\rho}. \quad (2.12)$$

2.4 EXEMPLE DE SOLUTION DE L'ÉQUATION DE LA CHALEUR: CAS D'UN RÉGIME TRANSITOIRE EN 1D

Dans le cas d'un transport de chaleur à 1D, l'équation de la chaleur dont nous venons de rappeler la dérivation s'écrit [9]

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}. \quad (2.13)$$

Prenons par ailleurs l'hypothèse que κ , ρ et C sont constants. On peut résoudre analytiquement cette équation en écrivant la solution $T(t, z)$ sous la forme (séparation des variables) :

$$T(t, z) = \theta(t) \zeta(z) \quad (2.14)$$

En introduisant cette expression dans l'équation 2.13, on obtient :

$$\frac{1}{D} \frac{1}{\theta(t)} \frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{1}{\zeta(z)} \frac{d^2 \zeta(z)}{dz^2}. \quad (2.15)$$

Comme la partie à droite de l'égalité ne dépend que de z , et la partie à gauche que de t , pour que cette égalité soit vérifiée en tout point de l'espace et à tout moment, il faut que chacun de ces termes soit constant et égal à une constante que nous appelons λ . Il faut donc résoudre les deux équations suivantes :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \lambda D\theta(t), \quad (2.16)$$

et

$$\frac{d^2\zeta(z)}{dz^2} = \lambda\zeta(z). \quad (2.17)$$

La solution de la première équation est :

$$\theta(t) = \theta_0 \exp(\lambda Dt). \quad (2.18)$$

On peut montrer qu'une solution non-nulle pour la seconde équation n'existe que pour $\lambda < 0$, soit :

$$\zeta(z) = A \cos(\alpha z) + B \sin(\alpha z), \quad (2.19)$$

avec $\lambda = (i\alpha)^2 = -\alpha^2$.

2.4.1 Cas d'un système périodique

Dans le cas d'un système de longueur L_Z auquel on applique des conditions aux limites périodiques, la température et le flux sont identiques en $z = 0$ et $z = L_Z$,

*système
périodique*

$$\begin{aligned} \zeta(0) &= \zeta(L_Z) \\ \frac{d\zeta(0)}{dz} &= \frac{d\zeta(L_Z)}{dz} \end{aligned} \quad (2.20)$$

ce qui conduit à un système de deux équations pour les 2 inconnues A et B :

$$\begin{aligned} A &= A \cos(\alpha L_Z) + B \sin(\alpha L_Z) \\ \alpha B &= -\alpha A \sin(\alpha L_Z) + \alpha B \cos(\alpha L_Z) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Des solutions n'existent que si le déterminant est nul :

$$(1 - \cos(\alpha L_Z))^2 + \sin^2(\alpha L_Z) = 0 \quad (2.22)$$

soit $1 - \cos(\alpha L_Z) = 0$.

La périodicité implique donc qu' α prenne les valeurs :

$$\alpha = \frac{2\pi n}{L_Z} \quad (2.23)$$

avec $n = 0, 1, 2, \dots$ entier et par conséquent que λ prenne les valeurs :

$$\lambda = -\frac{4\pi^2}{L_Z^2} n^2 \quad (2.24)$$

La partie temporelle de la solution de l'équation de la chaleur a ainsi pour forme :

$$\theta(t) = \theta_0 \exp\left(-\frac{tn^2}{\tau}\right) \quad (2.25)$$

avec

$$\tau = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L_Z^2}{D} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L_Z}{S} \frac{C}{\kappa}, \quad (2.26)$$

où on a utilisé le fait que $\rho = 1/V = 1/(S.L_Z)$, S étant la section du système considéré.

La solution globale $T(t, z)$ est donc la série de Fourier:

$$T(t, z) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos(\alpha_n z) + B_n \sin(\alpha_n z)) e^{-t.n^2/\tau}, \quad (2.27)$$

avec

$$A_0 = \frac{1}{L_Z} \int_0^{L_Z} T(0, z) dz, \quad (2.28)$$

et

ainsi que

$$B_n = \frac{2}{L_Z} \int T(0, z) \sin\left(\frac{2\pi n}{L_Z} z\right) dz. \quad (2.30)$$

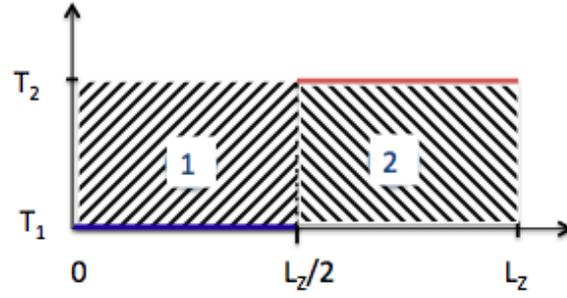


Figure 2.4: Profil initial de température $T(0, z)$.

2.4.2 Conditions initiales sous forme de profil carré

Prenons le cas particulier d'un profil de température sous forme d'un profil carré (Fig. 2.4). Les A_n sont nuls pour ces conditions initiales sauf A_0 qui est égal à :

$$A_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad (2.31)$$

alors que les B_n sont non-nuls pour les n impairs et égaux à :

$$B_n = \frac{2(T_2 - T_1)}{n\pi}. \quad (2.32)$$

La solution s'écrit donc :

$$T(t, z) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2(T_2 - T_1)}{(2m+1)\pi} \sin\left(\frac{2\pi(2m+1)}{L_z} z\right) \times e^{-t(2m+1)/\tau}. \quad (2.33)$$

Elle possède une contribution dominante sinusoïdale pour $m = 0$:

$$T(t, z) = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) + \frac{2}{\pi}(T_2 - T_1) \sin\left(\frac{2\pi}{L_z} z\right) \times e^{-t/\tau}. \quad (2.34)$$

Cette solution est représentée sur la Figure 2.5.

La différence de température ΔT entre la zone 1 et la zone 2 s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{1}{L_z/2} \int_0^{L_z/2} T(t, z) dz + \frac{1}{L_z/2} \int_{L_z/2}^{L_z} T(t, z) dz \quad (2.35) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8(T_2 - T_1)}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-t(2m+1)^2/\tau}. \end{aligned}$$

profil
carré

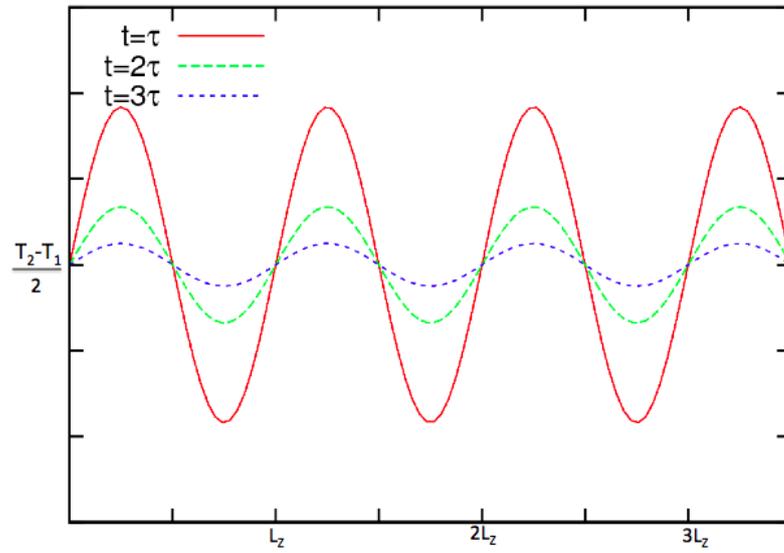


Figure 2.5: Profil de température à $t = \tau, 2\tau$ et 3τ .

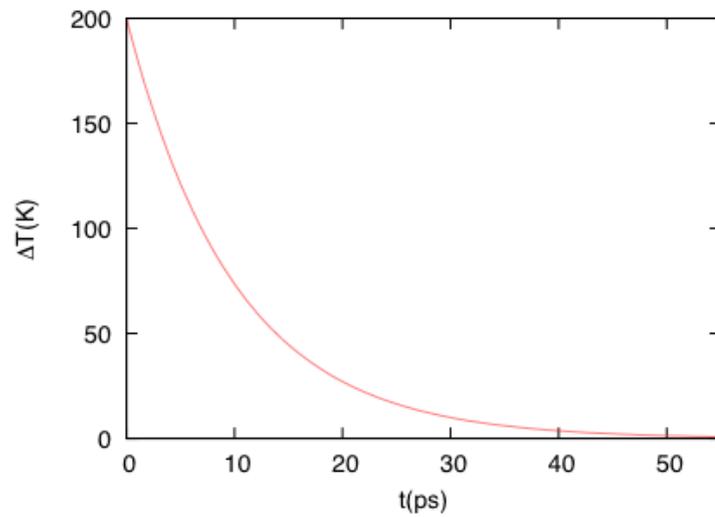


Figure 2.6: Différence de température entre les zones 1 et 2 au cours du temps avec $\tau = 10 \text{ ps}$.

C'est une somme d'exponentielles avec une contribution dominante pour $m = 0$ égale à :

$$\Delta T(t) = \frac{8}{\pi^2} (T_2 - T_1) e^{-t/\tau} \quad (2.36)$$

Cette solution est représentée sur la Figure 2.6. Cette résolution analytique est utilisée dans la partie 2 pour analyser les simulations et extraire la conductivité thermique.

2.5 CONCLUSION

Ce premier chapitre nous a permis de définir les transferts thermiques sous leur aspect théorique et dans leur nature continue. La conduction constitue le mode de transfert étudié dans cette thèse. La résolution de l'équation de la chaleur à partir de la loi de Fourier dans le cas d'un régime transitoire 1D est volontairement effectuée en amont car il s'agit du cas pratique le plus exploité dans le corps du développement de cette thèse, notamment dans les chapitres [4,5,6].

3

LES TRANSFERTS THERMIQUES À L'ÉCHELLE ATOMIQUE

Contents

3.1	Introduction	20
3.2	Structure atomique de la matière	20
3.3	Approche simplifiée des phonons: la chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques	22
3.4	Anharmonicité, conductivité thermique et libres parcours phononiques	24
3.5	Les phonons dans les matériaux nanométriques	27
3.6	Conclusion	29

3.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous rappelons l'origine microscopique des phénomènes de transfert thermique, les phonons. Après un bref rappel sur la structure de la matière au niveau atomique, nous commençons par une approche simplifiée du concept de phonons: les modes propres de vibration d'une chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques. A partir de ce point de départ, l'effet de l'anharmonicité du potentiel d'interaction est introduit, ce qui nous amène à la notion de libres parcours moyens des phonons ainsi que de conductivité thermique finie. Enfin, l'impact sur les phonons d'une réduction des dimensions des matériaux à la nanoéchelle est discutée.

3.2 STRUCTURE ATOMIQUE DE LA MATIÈRE

Les atomes sont les éléments constitutifs de la matière. Dans le silicium cristallin, les atomes sont organisés [10] suivant la maille diamant (Fig. 3.1). A température nulle (0 K), les atomes sont situés exactement aux noeuds de la maille. Lorsque la température aug-

*maille
diamant*

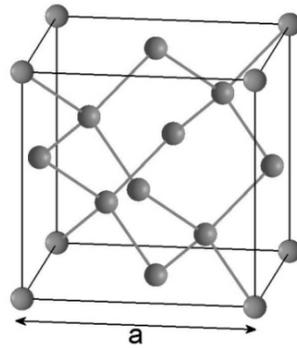


Figure 3.1: **Maille cristalline du silicium.** Issu de : <http://e.maxicours.com/img/4/2/0/9/420953.jpg>

mente, les atomes vibrent autour de ces positions. Le principe d'équipartition de l'énergie permet de relier la température d'un système macroscopique aux vitesses des atomes le constituant :

$$T = \frac{1}{3N_{\text{at}}k_B} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} m_i v_i^2 \quad (3.1)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, N_{at} le nombre d'atomes, v_i la vitesse de l'atome i de masse m_i . Lorsque la température reste inférieure à la température de fusion, les positions atomiques sont en moyennes celle du cristal à 0 K.

L'arrangement des atomes dans une structure cristalline particulière résulte des forces entre les atomes, qui dans le cas d'une force conservative est reliée à un potentiel interatomique U par une dérivée spatiale :

*force et
potentiel*

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r}. \quad (3.2)$$

Dans le cas du silicium, les forces sont covalentes, elles résultent de l'hybridation des fonctions d'onde électronique des couches extérieures incomplètes. Si l'on ajoute la répulsion des noyaux, on obtient un profil d'énergie en fonction de la distance entre noyaux qui est schématisé par la courbe tracée avec un trait continu rouge sur la figure 3.2. La force attractive et la force répulsive se combinent pour fixer une distance d'équilibre correspondant au minimum en énergie. Autour de ce minimum, l'énergie peut-être

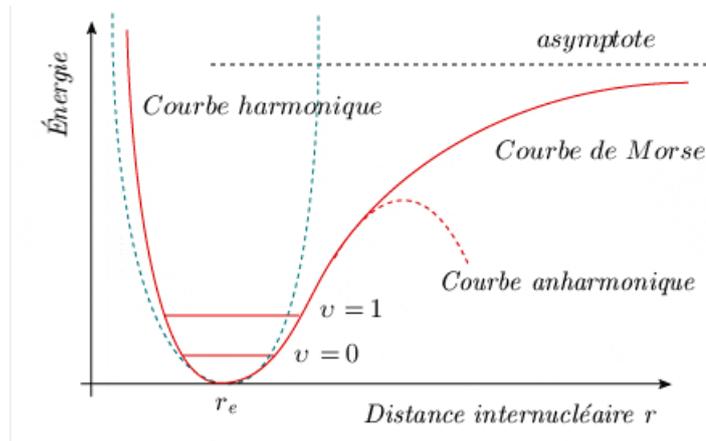


Figure 3.2: Représentation schématisée de l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre deux noyaux atomiques. Autour du minimum en énergie, la courbe peut-être approximée par un potentiel harmonique (en r^2) (courbe bleue en pointillés). Si l'on s'éloigne du minimum, la contribution anharmonique devient importante (courbe rouge en pointillés). Issu de: http://benhur.teluq.quebec.ca/~mcouture/Fodar99/theorie/mod_2_theo.php

approximée de manière harmonique, autrement dit par un potentiel quadratique de la forme :

$$U(r) = \frac{K(r - r_0)^2}{2}, \quad (3.3)$$

ce qui équivaut à assimiler le système à un ensemble d'oscillateurs harmoniques.

3.3 APPROCHE SIMPLIFIÉE DES PHONONS: LA CHAÎNE LINÉAIRE D'OSCILLATEURS HARMONIQUES

*interactions
harmoniques*

Afin d'introduire la notion de phonon [11], nous commençons par une approximation qui consiste à étudier une chaîne linéaire d'atomes dont les interactions sont harmoniques. Les atomes de masse m sont séparés par une distance a selon un axe noté z . On note u_n le déplacement de l'atome n par rapport à sa position d'équilibre $z_n = na$ (Fig. 3.3). La force exercée sur l'atome n par ses voisins n et $n - 1$ s'écrit :

$$F_n = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1}). \quad (3.4)$$

*équation de
Newton*

Le déplacement de l'atome n est régi par l'équation de Newton ,

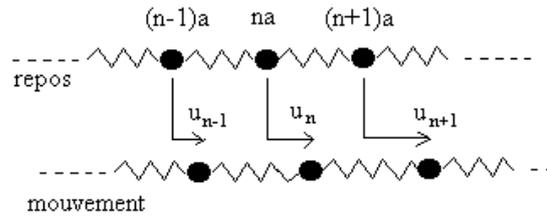


Figure 3.3: **Chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques.** *Issu de:*
http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/synophys/221chato/Image17.gif

qui donne dans ce cas :

$$m \frac{du_n^2}{dt^2} = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (3.5)$$

Cherchons une solution sous forme d'une onde plane progressive de pulsation ω et de vecteur d'onde k :

$$u_n(t) = u_{n_0} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (3.6)$$

On obtient la relation de dispersion :

$$\omega = +/ - \sqrt{2 \frac{K}{m} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|}, \quad (3.7)$$

représentée sur la figure 3.4 sur la première zone de Brillouin. L'application de conditions aux limites périodiques en $z = Na$ conduit à discrétiser les valeurs de k qui deviennent égale à $k_n = \frac{2\pi n}{Na}$, où n est un entier. Les solutions correspondantes sont les modes normaux de la chaîne linéaire.

Le système est donc le siège d'ondes de vibration, les phonons, dont la vitesse de groupe est maximale en centre de zone. Cela correspond plus précisément au mode acoustique longitudinal (LA) dans un matériau réel (voir pour le silicium, Fig. 3.5), dont le diagramme de dispersion est beaucoup plus complexe. On trouve en effet une autre branche à vitesse de groupe élevée en centre de zone de Brillouin, la bande transverse acoustique (TA), et deux autres branches quasi plates à plus haute énergie, qui correspondent aux modes de vibration optique (longitudinal, LO, et transverse, TO). Les modes optiques ont une vitesse de groupe très faible.

ondes de vibrations phonons

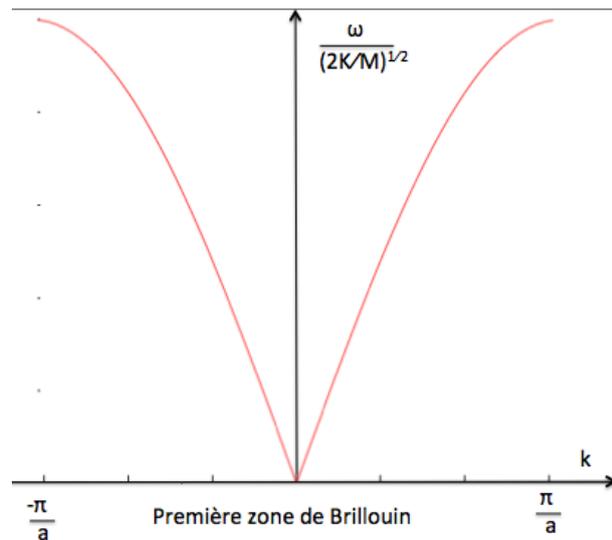


Figure 3.4: Représentation de la pulsation ω en fonction du vecteur d'onde k .

La population de phonon dépend de la température, elle est donnée par la statistique de Bose-Einstein :

$$N_n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_n}{k_B T}\right) - 1}. \quad (3.8)$$

3.4 ANHARMONICITÉ, CONDUCTIVITÉ THERMIQUE ET LIBRES PARCOURS PHONONIQUES

Si on se limite à un système d'oscillateurs harmoniques comme on vient de le faire, on ne peut expliquer le fait que la conductivité thermique des matériaux soit finie. En effet, les modes normaux ne sont pas atténués dans le temps, et existent en tout point de l'espace. On peut aussi voir les choses sous l'angle de l'aspect corpusculaire et non plus ondulatoire du phonon : les phonons se déplacent indépendamment l'un de l'autre sans collision, leur temps de vie est infini, il n'existe dès lors pas de relaxation des modes de vibration. Pour obtenir une conductivité thermique finie, il faut prendre en compte l'anharmonicité du potentiel. Si cette anharmonicité est faible, les solutions du problème peuvent être développées dans la base des modes propres du système d'oscillateurs harmoniques, mais les ondes vont interagir et s'atténuer, ce qui revient à dire que les corpuscules vont avoir une

*anharmonicité
du potentiel*

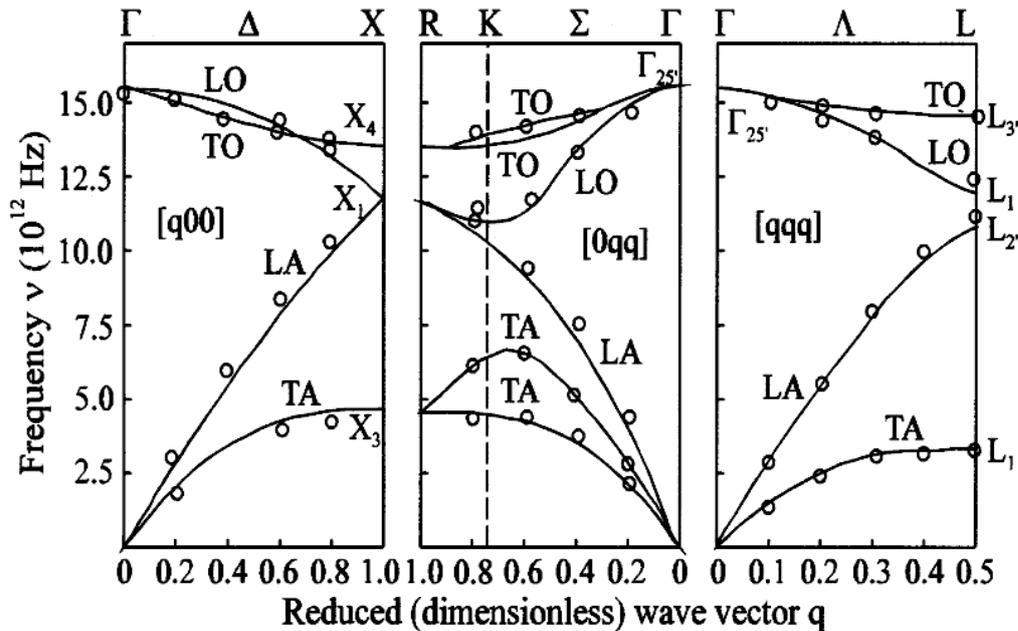


Figure 3.5: Diagramme de dispersion du silicium selon certaines directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.. Issu de: Réf. [12]

durée de vie finie car elles vont subir des collisions entre elles. Ces collisions peuvent concerner 2 phonons, 3, 4, ... La figure 3.6 schématise dans l'espace réciproque le cas d'une collision de 2 phonons.

Dans le cas d'un processus normal, le moment total est conservé : c'est un processus non résistif. Dans le cas d'un processus Umklapp, le phonon est replié dans la direction opposée dans la zone de Brillouin, le moment n'est pas conservé : c'est un processus résistif. Ce sont les collisions entre phonon par processus Umklapp qui sont à l'origine d'une valeur finie de conductivité thermique.

Les phonons vont donc subir des collisions entre eux, et auront une durée de vie finie. Une manière équivalente de le dire passe par la notion de libre parcours moyen (LPM), qui définit la distance parcourue par un phonon avant qu'il se recombine (dans la suite, nous parlerons souvent de libre parcours phononique en omettant le terme moyen). En plus des collisions entre eux, d'autres mécanismes interviennent dans la fin de vie des phonons, comme la recombinaison en surface ou sur des défauts. La figure

processus normal

processus Umklapp

collisions des phonons

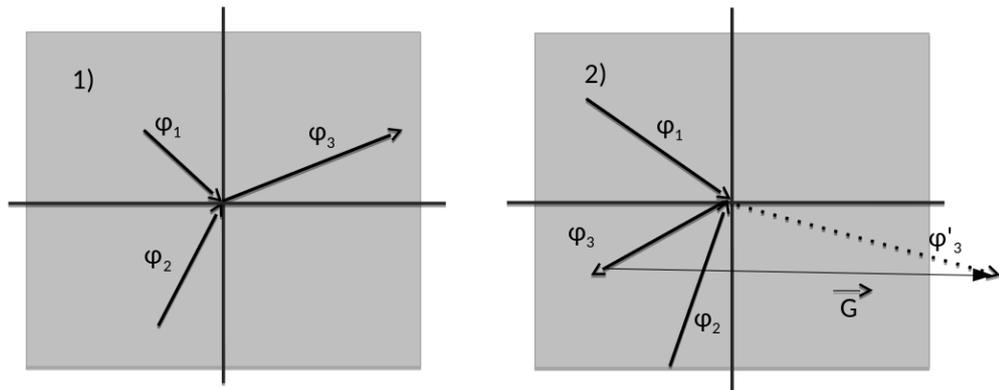


Figure 3.6: 1) Processus normal. 2) Processus Umklapp. Les phonons de vecteur d'onde φ_1 et φ_2 entrent en collisions, ce qui aboutit à la création d'un phonon de vecteur d'onde φ_3 . Dans le processus normal, le moment total est conservé, au contraire du processus Umklapp. \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. La zone grisée schématise la première zone de Brillouin.

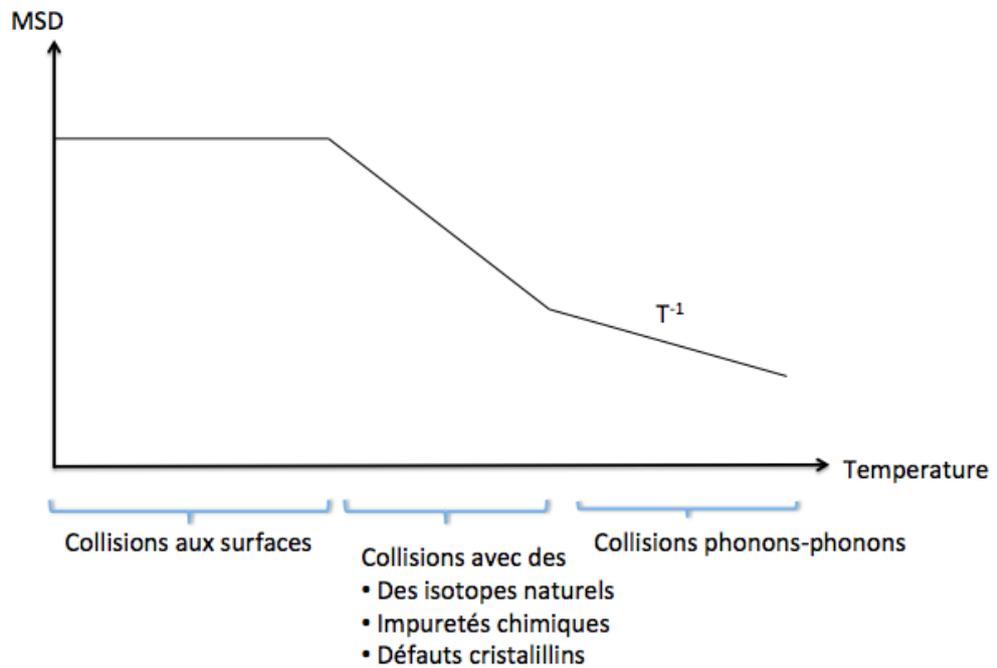


Figure 3.7: Libres parcours moyens(LPM-MSD) et types de recombinaisons des phonons en fonction de la température.

3.7 présente l'évolution des libres parcours moyens phononiques en fonction de la température.

Aux basses températures, il y a très peu de recombinaison phonon-phonon, même si les modes normaux sont actifs. Les phonons parcourent tout le système avant de se recombinaison aux surfaces. A des températures intermédiaires, les collisions avec des isotopes naturels, des impuretés chimiques et des défauts cristallins fixent les libres parcours moyens. A haute température, l'anharmonicité du potentiel est davantage explorée, les collisions entre phonons augmentent et fixent le libre parcours moyen, qui évolue alors en T^{-1} .

La théorie cinétique définit une relation simplifiée mais souvent utilisée entre la conductivité thermique et un libre parcours phononique moyen l_{ph} . Il convient de noter par exemple, que pour $T = 300K$ le $LPM=MSD = 45nm$. Sans les faits les MSD suivent plutôt une distribution sur un intervalle donné. Plus les phonons ont un *libre parcours moyen* élevé plus ils sont capables de transporter la chaleur sur une longue distance. De manière analogue, un temps de vie moyen du phonon est défini.

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l_{ph} \quad (3.9)$$

avec C la capacité thermique et v la vitesse du son. Si on l'applique au silicium, on trouve $l_{ph} \approx 50$ nm à température ambiante. Il faut toutefois se méfier de cette valeur, car les libres parcours phononiques sont distribués sur plusieurs ordres de grandeur dans le silicium. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5 notamment.

3.5 LES PHONONS DANS LES MATÉRIAUX NANOMÉTRIQUES

Lorsque les dimensions des matériaux sont réduits à l'échelle nanométrique, plusieurs phénomènes vont impacter le transport de chaleur, et donc les phonons. Tout d'abord le diagramme de dispersion, comme on peut le voir sur la figure 3.8.

La zone de Brillouin est à 1D dans ce cas (fil), les bandes n'existent que selon une direction, et il y a une multitudes de bandes venant des états de la section du fil. On reconnaît toutefois l'allure d'une bande acoustique pour les basses fréquences. La

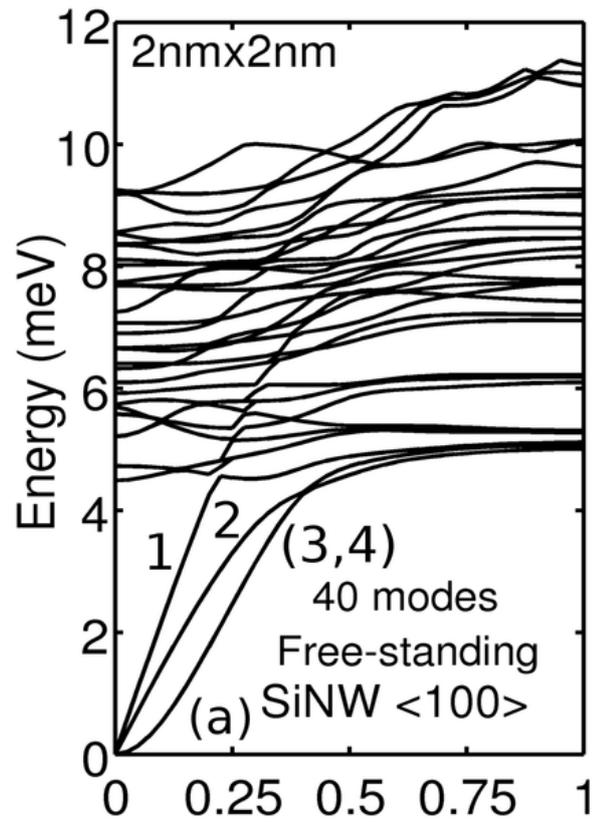


Figure 3.8: Diagramme de dispersion d'un nanofil de silicium de 2 nm de diamètre. Seules les 40 bandes les plus basses sont représentées. Issu de: Réf. [13]

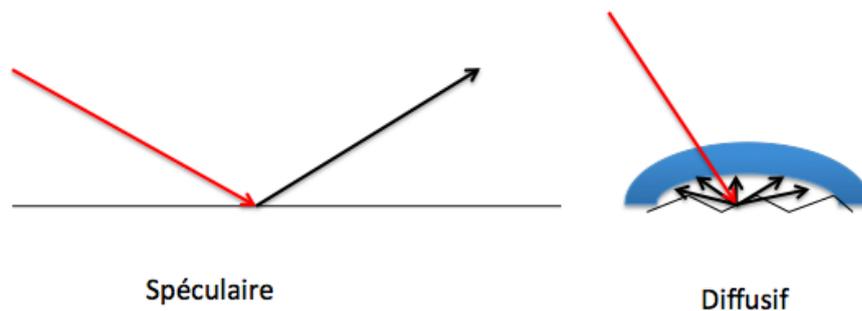


Figure 3.9: Représentation schématique de réflexions spéculaire et diffuse d'un phonon sur une surface.

conductivité thermique et les libres parcours moyens diminuent dans les nanostructures.

Un deuxième effet est l'importance prise par les surfaces, qui vont être davantage "ressenties" par les phonons. Les collisions en surface se classent en deux types : spéculaire et diffuse (Fig. 3.9). Lors d'une recombinaison spéculaire, le phonon est réfléchi par la surface, et il n'y a pas de résistivité thermique supplémentaire, au contraire d'une recombinaison diffuse associée typiquement à une rugosité d'interface, et pour laquelle une résistivité thermique supplémentaire est issue de la génération de phonons réfléchis dans de multiples directions. Les libres parcours phononiques sont réduits par la réflexion à la surface dans ce deuxième cas.

A l'extrême, lorsque les dimensions du système sont plus petites que les libres parcours phononiques, on atteint le régime ballistique qui caractérise le déplacement phononique en l'absence de collisions phonon-phonon. La loi de Fourier n'est alors plus valide.

*effet
de surface*

*recombinaison
spéculaire*

*régime
ballistique*

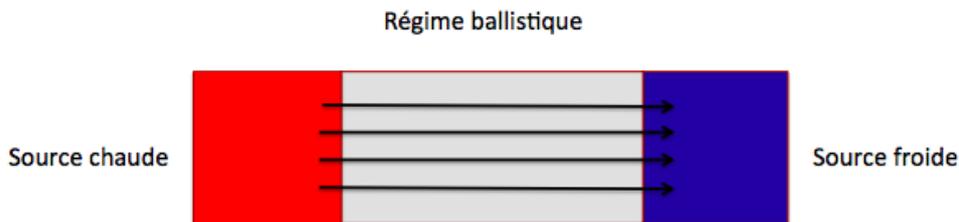


Figure 3.10: Illustration d'un régime de transport ballistique.

3.6 CONCLUSION

Ce chapitre, en traitant à l'échelle microscopique la matière, montre le rôle fondamental de l'analyse du mouvement à savoir la vibration de l'atome et de ses voisins, dans les transferts thermiques. L'introduction du phonon, vibration créée d'ailleurs par l'excitation atomique, permet d'expliquer les phénomènes observés à cette échelle. L'objet de ce travail sera d'approfondir à

la fois les aspects microscopiques et macroscopiques des transferts thermiques de différentes nanostructures (nanofils à surface lisse ou rugueuse, nanofils et membranes nanostructurées) à l'aide d'une approche de simulation à l'échelle atomique.

Part II

L'APPROCHE DE SIMULATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

4

LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE D'APPROCHE À L'ÉQUILIBRE, AEMD

Contents

4.1	Les simulations par dynamique moléculaire	32
4.1.1	Principe de la dynamique moléculaire	32
4.1.2	Algorithme de <i>velocity Verlet</i>	33
4.1.3	Ergodicité et calcul des observables	34
4.1.4	Les ensembles statistiques	35
4.1.5	Description des interactions entre particules	37
4.1.6	Temps de calcul et parallélisation	40
4.2	La dynamique moléculaire pour le transport thermique	43
4.2.1	La méthode de Green-Kubo	44
4.2.2	Méthode directe ou NEMD	45
4.2.3	La méthode AEMD	45
4.3	Conclusion	51

4.1 LES SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

4.1.1 *Principe de la dynamique moléculaire*

*dynamique
moléculaire
échelle
atomique*

Notre approche consiste à utiliser la dynamique moléculaire [5], une méthode de simulation numérique permettant l'étude des propriétés dynamiques de la matière à l'échelle atomique. Grâce au suivi de l'évolution temporelle des déplacements infinitésimaux des atomes les uns par rapport aux autres, la dynamique moléculaire calcule la trajectoire d'un ensemble de particules N_{part} dans l'espace des phases $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$ où \vec{r}_i et \vec{p}_i sont respectivement les vecteurs de positions et de moments avec $i \in \{1..N_{\text{part}}\}$.

Les trajectoires atomiques sont obtenues via l'équation de Newton écrite pour chaque atome i :

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} = \vec{F}_i, \quad (4.1)$$

avec m_i la masse de l'atome i de position $\vec{r}_i(t)$ à l'instant t et \vec{F}_i la force exercée par tous les atomes voisins sur l'atome i . Un des éléments cruciaux pour modéliser le système physique est le choix du potentiel interatomique $U(r_1, \dots, r_{N_{\text{part}}})$ dont dérivent les forces impliquées dans l'équation de Newton: $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}U(r_1, \dots, r_{N_{\text{part}}})$.

L'équation de Newton est résolue de manière itérative grâce à un algorithme qui permet de déterminer l'évolution spatiale et temporelle des atomes. Les atomes étant considérés comme des masses ponctuelles, la discrétisation spatiale est donc assurée. Il manque alors une discrétisation temporelle des équations pour calculer les trajectoires dans l'espace des phases.

*équation de
Newton*

4.1.2 Algorithme de velocity Verlet

Il y a plusieurs algorithmes utilisés en dynamique moléculaire pour intégrer l'équation de Newton. Parmi les plus importants, on trouve: l'algorithme de Verlet[14], l'algorithme *velocity Verlet*[15], l'algorithme *leapfrog*. Les deux derniers sont implémentés dans le code de simulation DL_Poly[16] que j'ai utilisé pendant ma thèse, mais c'est celui de *velocity Verlet* que j'ai utilisé, et que je vais donc présenter maintenant.

*velocity
verlet*

L'algorithme de *velocity Verlet* procède en 2 étapes, en démarrant des positions $\vec{r}_i(t)$, des vitesses $\vec{v}_i(t)$ et des forces $\vec{F}_i(t)$ à l'instant t . Dans un premier temps, on exprime les vitesses jusqu'à l'instant $t + \delta t/2$, où δt est le pas de temps, par intégration de la force :

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}, \quad (4.2)$$

puis on exprime les positions au temps $t + \Delta t$ en utilisant les vitesses à mi-pas de temps dans un développement de Taylor d'ordre 1: [17]

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t, \quad (4.3)$$

Entre les 2 étapes, on calcule la force $\vec{F}_i(t + \Delta t)$ avec les nouvelles positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$.

Puis dans une dernière étape, on exprime les vitesses de $t + \frac{\Delta t}{2}$ à $t + \Delta t$ en utilisant la force mise à jour:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i}. \quad (4.4)$$

Cet algorithme, un peu plus perfectionné qu'un simple développement de Taylor d'ordre 1, permet d'améliorer la précision sur les vitesses. Cet algorithme possède l'avantage d'être stable numériquement et rapide d'exécution d'une part et de s'implémenter aisément, d'où son emploi fréquent dans les codes de dynamique moléculaire. Il est utilisé de manière itérative du temps initial $t = 0$, jusqu'au temps final t_{fin} .

4.1.3 Ergodicité et calcul des observables

A partir des trajectoires obtenues par l'intégration numérique des équations du mouvement, des observables thermodynamiques sont calculées. En mécanique statistique, l'état thermodynamique macroscopique d'un système est représenté par un ensemble statistique de configurations microscopiques. Cet ensemble statistique se définit par la fonction de distribution correspondant $\rho(\vec{r}, \vec{p})$, nommée distribution de probabilité de la configuration microscopique (\vec{r}, \vec{p}) . Par suite, une observable O mesurée expérimentalement est définie par:

fonction de distribution

$$O = \bar{O} = \lim_{t_{max} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} \hat{O}(p^n(t), r^n(t)) dt. \quad (4.5)$$

ergodicité

L'hypothèse de l'ergodicité est utilisée afin de calculer l'observable telle une moyenne dans l'espace des phases :

$$\bar{O} = \langle \hat{O} \rangle = \int \rho(r^n, p^n) \hat{O}(r^n, p^n) dr^n dp^n, \quad (4.6)$$

soit:

$$O = \langle \hat{O} \rangle = \bar{O}. \quad (4.7)$$

Les simulations de dynamique moléculaire sont généralement réalisées en deux temps. Une première étape consiste à équilibrer

l'échantillon jusqu'à ce qu'une grandeur d'intérêt ne subisse plus de variation significative mais fluctue autour d'une valeur stable. Puis dans une deuxième étape, les données sont collectées pour cette grandeur le long de la trajectoire d'équilibre.

Les observables les plus utilisées sont la température T , l'énergie potentielle E_p et la pression P .

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet de relier la température d'un système macroscopique aux énergies moyennes des particules microscopiques de ce système. Chaque degré de liberté (r_i^δ, p_i^δ) du système possède une énergie $\frac{1}{2}k_B T$ qui permet d'exprimer la température T en *Kelvin* à partir des vitesses des atomes:

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{N_{\text{part}}} m_i v_i^2(t) \quad (4.8)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

L'énergie potentielle est définie à partir des énergies de paires :

$$E_p(t) = \sum_{i \neq j} U_{i,j}. \quad (4.9)$$

La pression P est obtenue à partir du théorème du *viriel* :

$$P(t) = \frac{Nk_B T(t)}{V} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N_{\text{part}}} \vec{F}_i(t) \cdot \vec{r}_i(t). \quad (4.10)$$

4.1.4 Les ensembles statistiques

Pour collecter les propriétés thermodynamiques, les calculs doivent avoir lieu dans des conditions correspondant à des ensembles statistiques, et qui vont fixer la forme de la fonction de distribution $\rho(\vec{p}, \vec{q})$. Les simulations sont généralement menées dans trois ensembles : l'ensemble *microcanonique* {NVE}, l'ensemble *canonique* {NVT} et l'ensemble isotherme-isobare {NPT}.

- Ensemble microcanonique {NVE} : Si le système est choisi avec un nombre de particules N , un volume V et une énergie E maintenus constants, les particules évolueront dans

microcanonique

l'ensemble microcanonique. Cet ensemble correspond à un système isolé, sans interaction avec son environnement. L'ensemble microcanonique est l'ensemble de base d'une simulation de dynamique moléculaire. Dans ce système, aucune contrainte n'est imposée, les température et pression sont libres. Il est toutefois possible de fixer une température initiale en générant les vitesses initiales des atomes selon la distribution de Maxwell-Boltzman (Eq. 4.11) pour une particule de masse m à la température T :

$$f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-m\mathbf{v}^2/2k_B T} \quad (4.11)$$

canonique

- Ensemble canonique $\{NVT\}$: L'ensemble canonique est un ensemble fermé permettant l'échange énergétique avec son milieu sans échange de matière. Ce système est en interaction avec un bain thermique fixé à une température T .

Il y a plusieurs méthodes permettant d'imposer une température T_{cible} à un ensemble d'atomes décrit en dynamique moléculaire. La plus simple, dite *velocity scaling* consiste à appliquer à intervalles de temps réguliers un facteur multiplicatif $\lambda(t)$ aux vitesses:

$$\lambda(t) = \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T^{\text{inst}}(t)}} \quad (4.12)$$

où $T^{\text{inst}}(t)$ est la température au temps t , pour obtenir :

$$\mathbf{v}(t) \leftarrow \lambda(t)\mathbf{v}(t). \quad (4.13)$$

La méthode est très efficace, la température atteint très rapidement la valeur ciblée, toutefois elle ne décrit pas vraiment les échanges thermiques avec un thermostat. Cela peut-être fait de manière plus réaliste en utilisant des thermostats, comme celui de Nosé-Hoover [18],[19]. Dans l'algorithme de Nosé Hoover, les équations de Newton sont modifiées par l'adjonction d'un coefficient de frottement $\chi(t)$ pour simuler les échanges avec un bain thermique. Cela est fait concrètement par l'ajout d'une variable S de masse associée Q . L'amplitude de Q détermine la force du couplage entre le

bain thermique et le système atomique et influence par conséquent les fluctuations de température. L'équation du mouvement devient dès lors :[20]

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{F}(t)}{m} - \chi(t) \vec{v}(t), \quad (4.14)$$

le coefficient de frottement $\chi(t)$ étant contrôlé par l'équation différentielle d'ordre 1 :

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{2E_c(t) - 2\sigma}{Q}, \quad (4.15)$$

où E_c est l'énergie cinétique, et la masse du thermostat écrite sous la forme $Q = 2\sigma\tau_T^2$ qui fait apparaître une constante de temps spécifique τ_T .

- Ensemble {NPT}: Lorsque le système est maintenu à pression et à température fixes, on parle de système isotherme-isobare.

isotherme-isobare

4.1.5 Description des interactions entre particules

Dans l'équation de Newton un élément-clé pour la modélisation du système physique est la force d'interaction entre les atomes. En dynamique moléculaire classique, la force est dérivée d'un potentiel interatomique empirique. Pour construire un potentiel il faut tout d'abord lui choisir une forme analytique. Une forme simple consiste en une somme de termes à deux corps/de paires avec une énergie dépendant de la distance relative des particules (potentiel de Lennard-Jones). Le potentiel de paire de Lennard – Jones est défini par: $\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6]$ [21]. Ce potentiel modélise les interactions entre une paire d'atomes, il a une portée attractive pour de grands r , et est fortement répulsif pour de plus courtes distances. Il atteint un minimum pour 1.222σ . Les termes ϵ et σ sont choisis selon les propriétés physiques du matériel étudié.

potentiel interatomique

Lennard-Jones

Des formes plus complexes, et plus adaptées au matériau qui nous intéresse, le silicium, prennent en compte des termes à plusieurs corps, *via* des fonctions qui dépendent des

Stillinger-
Weber
Tersoff
EDIP

distances interatomiques mais aussi des angles en présence, voire de la coordination des atomes. Il y a de nombreux potentiels interatomiques pour le silicium, nous parlerons ici des trois les plus couramment exploités: le potentiel de Stillinger-Weber constitué d'un terme radial et d'un terme angulaire clairement identifiables, le potentiel de Tersoff qui se base sur le concept d'ordre de liaison, et le potentiel EDIP pour *Environnement Dependent Interatomic Potential* dont le terme angulaire s'adapte explicitement au nombre de voisins de l'atome.

Dans notre étude, nous avons essentiellement utilisé le potentiel de Tersoff [22]. L'énergie est écrite comme une somme d'interactions de paires :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (4.16)$$

où :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (4.17)$$

f_R et f_A sont les termes d'attraction et de répulsion du potentiel et sont exprimés sous la forme de

$$f_R(r_{ij}) = A \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot r) \quad (4.18)$$

et

$$f_A(r_{ij}) = -B \cdot \exp(-\lambda_2 \cdot r), \quad (4.19)$$

avec r_{ij} la distance séparant deux atomes i et j .

Le coefficient du terme attractif $b_{i,j}$ dans le potentiel dépend de l'environnement local de la manière suivante:

$$\begin{aligned} b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} & (4.20) \\ \zeta_{ij}^n &= \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \\ g(\theta) &= 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos \theta)^2] \\ a_{ij} &= (1 + \alpha^n \nu_{ij}^n)^{-1/2n} \\ \nu_{ij} &= \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \end{aligned}$$

Grandeur	Valeur
A	1.8308×10^{-3} eV
B	4.7118×10^2 eV
λ	2.4799 \AA^{-1}
μ	1.7322 \AA^{-1}
β	1.1000×10^{-6}
n	7.8734×10^{-1}
c	1.0039×10^5
d	1.6217×10^1
h	-5.9825×10^{-1}
r_c	2.7 \AA
S	2.8 \AA

Table 2: Paramètres du potentiel de Tersoff[22] pour le silicium

avec θ_{ijk} l'angle entre les liaisons ij et ik . La fonction de coupure f_c amène doucement le potentiel d'interaction à 0 au niveau du rayon de coupure r_c . Elle s'écrit:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & ,r < r_c - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right] & ,R - D < r < R + D \\ 0 & ,r > r_c + D \end{cases} \quad (4.21)$$

Les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 2. Ils ont été obtenus par un ajustement sur les propriétés connues du silicium, comme le paramètre de maille et les constantes élastiques.

Le potentiel de Tersoff décrit bien les propriétés élastiques du silicium. Il décrit correctement la structure cristalline et la structure amorphe du silicium, ce qui nous semblait important pour décrire des systèmes présentant les deux phases, comme dans le cas d'une surface oxydée. Les paramètres du potentiel de Tersoff ont par ailleurs été ajustés par Munetoh et al. [23] afin de pouvoir décrire les liaisons O-O et Si-O dans ce dernier matériau.

Le potentiel de Stillinger-Weber a été également utilisé dans ce travail pour calculer la conductivité thermique du silicium massif. Ce dernier s'écrit sous la forme d'un terme à 2 corps

et d'un terme à 3 corps qui force l'angle à la valeur de la structure cristalline diamant :

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik})(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3})^2 \quad (4.22)$$

Le potentiel de Stillinger-Weber a été développé pour simuler les phases cristalline et liquide du silicium, et décrit moins bien la phase amorphe, qui peut prendre la structure d'un liquide figé.

Enfin, le potentiel EDIP est une version perfectionnée du potentiel de Stillinger Weber, dans lequel le terme angulaire s'adapte au nombre de voisins de l'atome [24], ce qui le rend a priori mieux adapté pour décrire les liaisons aux surfaces ou en présence de défauts, lorsque la coordination des atomes de silicium n'est pas égale à 4.

Les spectres de phonons ont été calculés avec le potentiel de Tersoff, le potentiel de Stillinger Weber et le potentiel EDIP par Porter et al. [25] (voir Fig. 4.1) Les branches acoustiques sont bien rendues par les 3 potentiels, les branches optiques sont mieux prédites avec le potentiel de Tersoff. Il y a d'autres aspects qui vont rentrer en jeu pour bien prédire la conductivité thermique, en particulier la qualité de l'ajustement de la partie anharmonique. Or l'ajustement des paramètres est réalisé pour rendre compte des propriétés élastiques en régime linéaire. Les déformations sont faibles, on ne s'éloigne pas énormément du minimum du potentiel et l'ajustement de la partie harmonique du potentiel sera plus quantitative que celui de la partie anharmonique. Les mérites des différents potentiels en matière de prédiction de la conductivité thermique seront discutés dans le chapitre sur le calcul de la conductivité thermique du silicium massif.

4.1.6 Temps de calcul et parallélisation

*durée de
trajectoire
pas de
temps*

La durée de la trajectoire d'une simulation de dynamique moléculaire dépend de la valeur du pas de temps et du nombre de pas. Ce pas de temps Δt est de l'ordre de la femtoseconde (entre 0.1 et 1 fs). Il est déterminé afin de bien

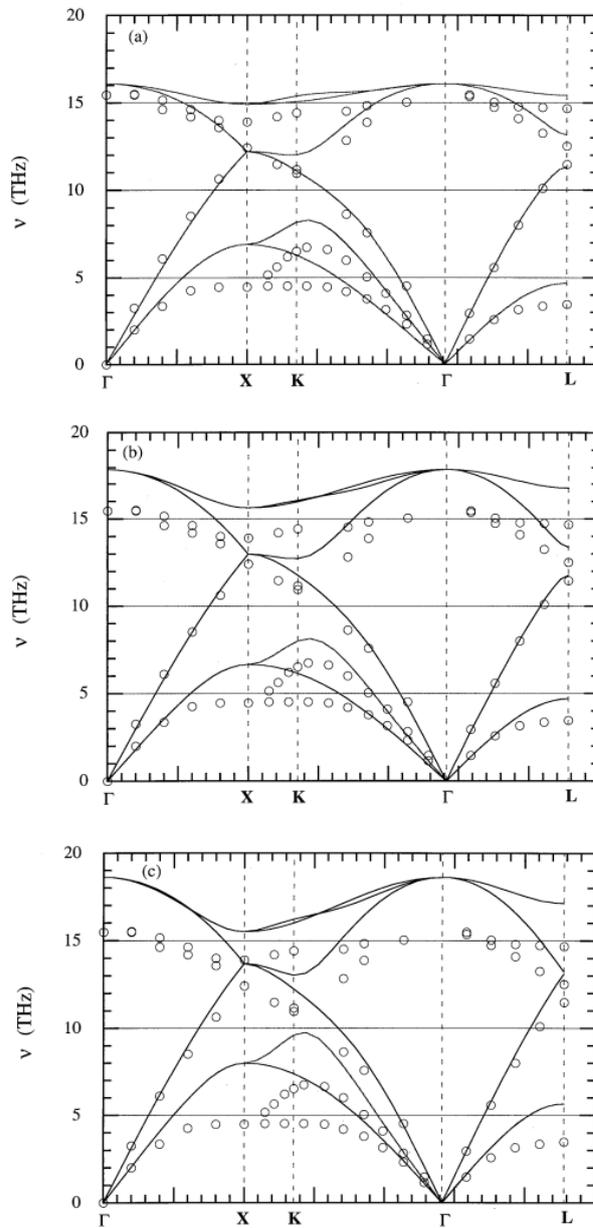


Figure 4.1: Courbes de dispersion des phonons pour le silicium à 0 K obtenues avec (a) le potentiel de Tersoff, (b) le potentiel de Stillinger-Weber, et (c) le potentiel EDIP. Les données expérimentales sont représentées par des points. *Issu de : Réf. [25]*

échantillonner les vibrations atomiques, qui vont jusqu'à $f_{\max}=15$ THz (voir Fig. 4.1), qui correspond à une valeur de $\frac{1}{f_{\max}} \approx 70$ fs. L'algorithme de la dynamique moléculaire étant un algorithme itératif, la durée de la trajectoire sera donc égale à $N_{\text{step}} \times \Delta t$. Si nous voulons pouvoir décrire des phénomènes physiques intervenant sur des temps longs, il faut donc être capable de simuler l'une des N_{steps} étape le plus rapidement possible. Il y a plusieurs moyens d'accélérer le temps de calcul par étape.

*rayon de
coupure*

Le premier moyen est d'utiliser un rayon de coupure r_c . Ce rayon de coupure limite les calculs engageant la force F_i aux atomes j situés à $r_{ij} < r_c$. Ceci contribue à diminuer les coûts de calculs, on ne fait la boucle de calcul des forces que pour les voisins de l'atome i .

parallélisation

Une deuxième solution numérique aide à accélérer les calculs. Il s'agit de la parallélisation des calculs. La dynamique moléculaire se prête bien à la parallélisation en utilisant par exemple une décomposition de domaines: la boîte de simulation est divisée en n_p domaines ou blocs où n_p est le nombre de processeurs. A chaque pas de temps, le calcul des forces est fait par chacun des processeurs attribué à chaque domaine. La taille de l'échantillon et la durée de simulation dépendent fortement des capacités calculatoires à disposition. Des échantillons de petites tailles ont été simulés dans le cluster de calcul du laboratoire, *clustphy*. Pour les tailles les plus grandes ($(N_{\text{part}}) > 700000$), j'ai utilisé les centres de calcul nationaux, en particulier la machine OCCIGEN du CINES et la machine CURIE de l'IDRIS. Ces différentes machines possèdent des architectures de processeurs similaires, mais le nombre de nœuds et de cœurs par nœud est supérieur sur les centres nationaux.

*conditions aux
limites
périodiques*

Même avec les machines de calcul les plus puissantes, on ne pourra pas atteindre les dimensions d'un échantillon de taille réelle. Pour pallier cette limite, on a recours à une astuce supplémentaire, qui est l'utilisation de conditions aux limites périodiques (CLP) qui vont permettre de gommer des effets de surface d'une boîte de simulation de taille finie. La simulation n'a alors plus de surface libre et ressemble plus à un matériau massif. Le principe est exposé sur la Figure 4.2.

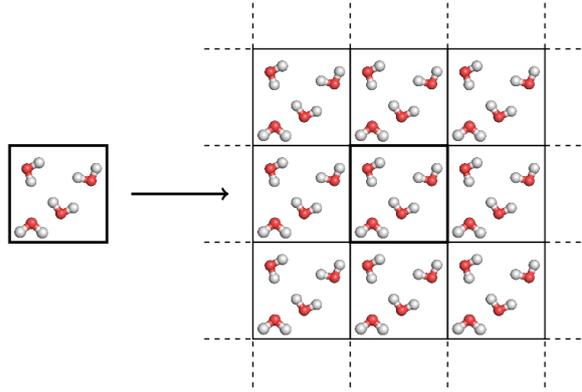


Figure 4.2: **Réplication de la première boîte.** Issu de : http://gvallver.perso.univ-pau.fr/wp/wp-content/uploads/periodic_bound.png Réf. [26]

Un atome sortant de la boîte de simulation unitaire voit son image de la boîte voisine injectée par l'autre côté. Pour un matériau massif, les CLP sont utilisées dans les 3 dimensions de l'espace, pour une membrane dans 2 directions et pour un nanofil dans une seule direction de l'espace.

4.2 LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE POUR LE TRANSPORT THERMIQUE

Deux méthodes de calcul sont couramment utilisées en dynamique moléculaire pour calculer la conductivité thermique : la méthode de Green-Kubo (GK) [27] et la méthode directe ou NEMD (Non-Equilibrium Molecular Dynamics)[28]. Récemment, une autre méthode, l'AEMD, pour Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics,[29, 30] a été développée au sein de mon équipe d'accueil. Elle se différencie des deux autres par le fait qu'elle se base sur le régime transitoire, alors que GK et NEMD sont en régime stationnaire. Cela permet d'obtenir des résultats beaucoup plus rapidement comme nous le verrons par la suite, ou alternativement d'étudier des systèmes contenant plus d'atomes. Dans cette section, je décrirai tout d'abord succinctement les méthodes GK et NEMD avant de présenter l'AEMD de manière plus exhaustive.

*Green-Kubo
méthode
directe
AEMD*

*régime
transitoire
régime
stationnaire*

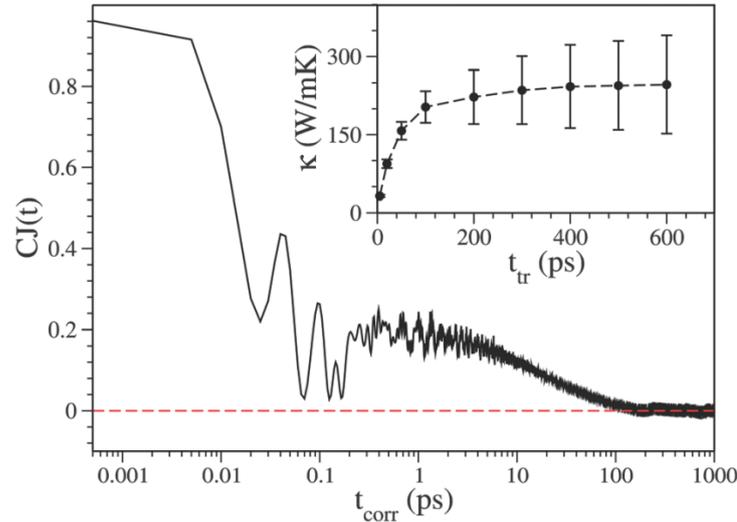


Figure 4.3: Fonction d'autocorrélation normalisée du flux de chaleur ($CJ(t)$) d'un échantillon de silicium cristallin de 4096 atomes à température ambiante en fonction du temps. L'insert montre la conductivité thermique κ qui en est déduite Issu de : Réf. [26]

4.2.1 La méthode de Green-Kubo

réponse
linéaire

Cette méthode repose sur la théorie de la réponse linéaire et sur le théorème de la fluctuation à l'équilibre de la dissipation de l'énergie. La formule de Green-Kubo est appliquée pour relier la conductivité thermique à l'intégrale sur le temps de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur \vec{j} , illustrée sur la Fig.4.3. Dans le cas d'un matériau isotrope, la conductivité thermique s'écrit suivant une seule composante géométrique :

$$\kappa = \frac{V}{\kappa_B T^2} \int_0^\infty \frac{\langle \vec{j}(t) \cdot \vec{j}(0) \rangle_0}{3} dt, \quad (4.23)$$

avec le flux de chaleur égal à:

$$\vec{j} = \frac{1}{V} \sum_i [E_i \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} N_{ij} (\vec{F}_{ij} \cdot \vec{v}_j)], \quad (4.24)$$

avec V le volume, E_i l'énergie d'une particule, et N_{ij} est le nombre d'atomes en interaction de pair.

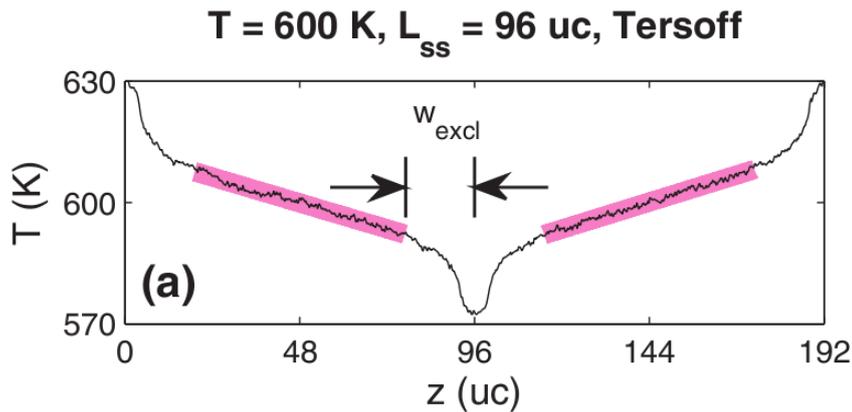


Figure 4.4: Exemple de profil de température dans un système étudié avec la méthode NEMD. Issu de : Réf. [33]

En plus du temps nécessaire à ce que la conductivité converge, il faut généralement répéter la simulation sur une dizaine de conditions initiales afin de réduire l'incertitude sur κ .

Une plus ample description est disponible dans la référence [31].

4.2.2 Méthode directe ou NEMD

La méthode directe ou NEMD [32] est une méthode qui permet aussi le calcul de la conductivité thermique. Elle repose sur l'établissement d'un flux thermique constant entre une source de chaleur et un piège de chaleur (voir Fig. 4.4). Un profil de température linéaire s'établit entre la source (à $z=0$ et 192 UC sur la Figure 4.4) et le piège (à $z=96$ UC sur la Figure 4.4). La pente de la droite permet d'extraire la conductivité thermique, selon la loi de Fourier (Eq. 2.4).

*état
stationnaire*

4.2.3 La méthode AEMD

La dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre, AEMD, est une méthode transitoire. Elle repose sur une simulation de dynamique moléculaire en 2 phases, dont les résultats

*méthode
transitoire*

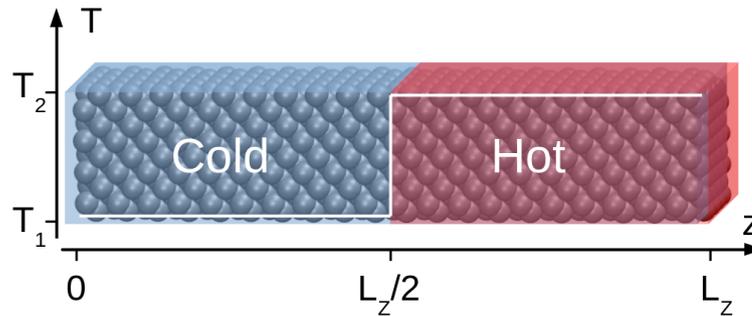


Figure 4.5: Blocs froid et chaud dans une boîte de simulation allongée suivant la direction z .

sont exploités au regard de la solution de l'équation de la chaleur (Eq. 2.13) résolue dans les mêmes conditions de dimensionnalité, conditions aux limites et conditions initiales que la simulation de dynamique moléculaire.

Les 2 phases de l'AEMD sont la création d'un bloc chaud et d'un bloc froid (phase 1) puis l'approche à l'équilibre (phase 2). Prenons l'exemple d'une structure de silicium répliquée selon des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace pour présenter plus concrètement la méthode. Nous supposons une boîte de simulation rectangulaire, de longueur L_z et de côté c (Fig. 4.5). Pour instaurer les blocs chaud/froid (profil carré présenté sur la Fig. 4.6), deux portions de cristal chauffées respectivement à la température T_2 et T_1 pendant 10 ps sont mises en contact. La différence de température initiale $\Delta T_0 = T_2 - T_1$ est choisie égale à 200 K. La température cible est choisie égale à 500 K, ce qui est suffisamment élevé pour que nos conclusions ne soient pas altérées par l'absence de prise en compte des effets quantiques (la température de Debye du silicium est de 645 K). Les températures T_2 et T_1 sont donc égales à 600 et 400K. Puis le système est laissé libre d'évoluer vers son état d'équilibre pendant une étape dans l'ensemble microcanonique : il s'agit de la phase 2 d'approche à l'équilibre. La figure 4.7 présente la différence de température entre les blocs chaud et froid lors de cette phase. La décroissance est exponentielle, comme en atteste la variation linéaire sur le graphe semi-logarithmique. Par ailleurs, le profil de température

*blocs
chaud-froid*

*relaxation
vers
l'équilibre*

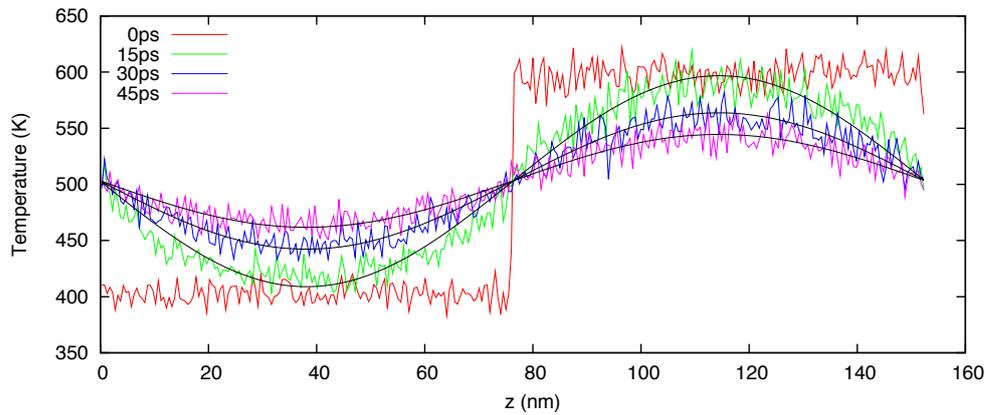


Figure 4.6: Profils de température pendant les deux phases de l'AEMD: fin de la phase 1 (rouge), 15 ps (vert), 30 ps (bleu) et 45 ps (magenta). Les lignes noires sont des ajustements sinusoïdaux $\sin(2\pi z/L_z)$. Cas d'une boîte de $L_z=152$ nm de long, de côté $c=4.3$ nm et de $N=143360$ nombres d'atomes.

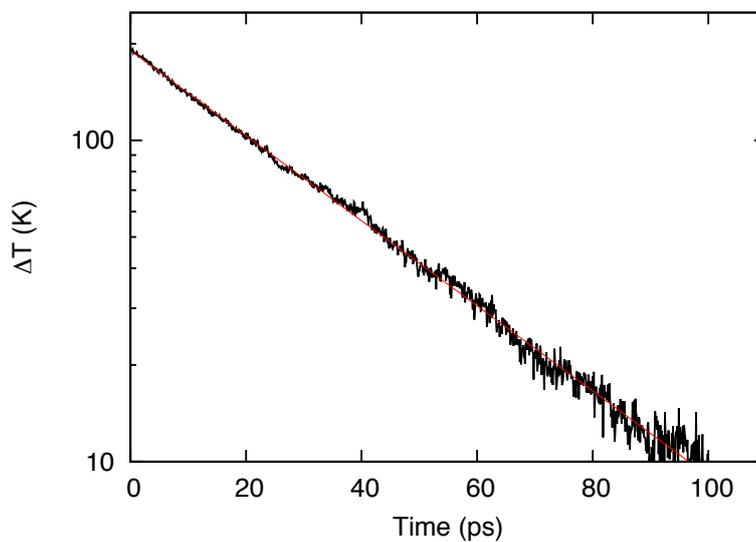


Figure 4.7: Différence de température entre le bloc chaud et le bloc froid du même système que sur la Fig. 4.6. Les résultats de simulation en noir sont ajustés par une exponentielle décroissante $\exp(-t/\tau)$ (ligne rouge), avec $\tau=32$ ps.

durant cette phase 2 est donné sur la Fig. 4.6. Il évolue en $\sin(2\pi z/L_Z)$, comme en attestent les ajustements réalisés à 3 instants de la décroissance, avec une amplitude qui décroît au cours du temps.

Ces caractéristiques sont tout à fait conformes à ce qu'on obtient lorsqu'on résout l'équation de la chaleur dans les mêmes conditions : courant de chaleur à 1D, conditions aux limites périodiques en L_Z , profil de température initial carré. Cette solution a été obtenue comme exemple de solution de l'équation de la chaleur (Eqs. 2.33 et 2.36) dans le chapitre . Les termes dominants (premier terme de la série) sont rappelés ci-dessous :

$$T(t, z) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{2(T_1 - T_2)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{L_Z} z\right) e^{-t/\tau}, \quad (4.25)$$

$$\Delta T(t) = \frac{8(T_1 - T_2)}{\pi^2} e^{-t/\tau}. \quad (4.26)$$

Cet accord nous permet d'exploiter les résultats de la dynamique moléculaire afin de remonter à la conductivité thermique via la relation 2.26, rappelée ci-dessous :

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L_Z C}{S \tau}, \quad (4.27)$$

avec une chaleur spécifique égale à $3N_{\text{part}}k_B$ (loi de Dulong et Petit pour un système classique). Ainsi la conductivité thermique correspondant aux Figs. 4.6 et 4.7 est égale à :

$$\kappa = 38.6 \text{WK}^{-1} \text{m}^{-1}. \quad (4.28)$$

*conductivité
thermique
temps de
décroissance*

La détermination de la conductivité thermique κ repose donc sur l'extraction du temps de décroissance τ qui doit être la plus précise possible, et assortie d'un calcul d'erreur. Pour cela, nous avons développé une procédure basée sur un ajustement multiple mono exponentiel glissant. Avant d'en expliquer le principe, il faut d'abord dire que souvent la décroissance présente un premier régime très court. Ce

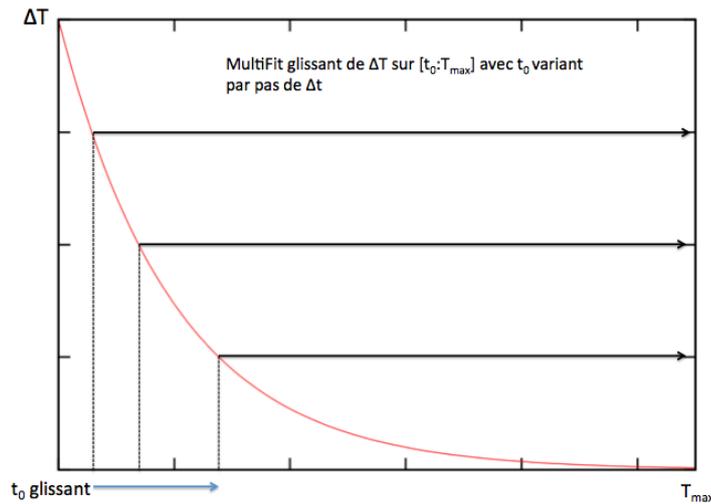


Figure 4.8: Schéma explicatif de la procédure d'ajustements avec origine décalée.

régime peut-être lié à plusieurs phénomènes. Tout d'abord, il faut un temps d'adaptation entre le profil à la fin de la phase 1 et le profil sinusoïdal de la phase 2. Il se pourrait également que le terme d'ordre immédiatement supérieur ($m=1$) soit visible. Enfin, des effets non-linéaires pourraient intervenir, dû à la différence de température initiale importante (200 K). Ce choix permet toutefois d'avoir une décroissance de ΔT sur 2 ordres de grandeurs dans la phase 2, et ainsi d'augmenter la précision sur l'extraction de τ . On n'exploite donc que le régime asymptotique dans lequel seul reste le terme $m = 0$. Dans ce but, on effectue une série d'ajustements mono exponentiels, en variant à chaque fois le début t_0 de l'intervalle de fit (voir le schéma explicatif Fig. 4.8). La Fig. 4.9 présente un exemple de résultat de τ en fonction de t_0 . On sépare ainsi clairement le premier régime dans lequel le transitoire court entre en jeu, du régime asymptotique. Ainsi, on calcule un τ moyen, et une barre d'erreur. A cette erreur venant de l'exploitation de $\Delta T(t)$, s'ajoute l'incertitude statistique, que l'on a prise en compte en répétant les simulations avec des distributions initiales des vitesses atomiques.

La méthode *AEMD* présente plusieurs avantages. Le premier est que le flux d'énergie n'a pas besoin d'être connu, contrairement à la méthode *NEMD*. Le second est que comme la

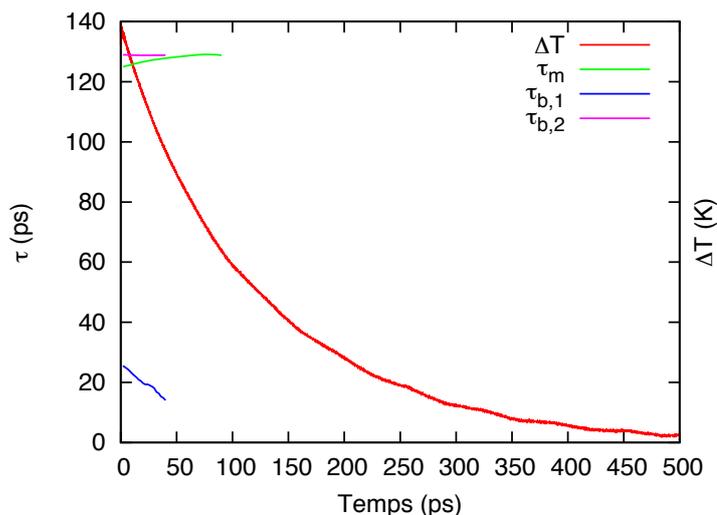


Figure 4.9: Différence de température en fonction du temps (en rouge), et τ (ordonnée) en fonction de t_0 (abscisse). En vert, le résultat d'un fit monoexponentiel τ_m , depuis t_0 jusqu'à 500 ps. En rose et bleu, les deux τ d'un fit bi-exponentiel: le plus grand $\tau_{b,2}$, en rose, correspond à la valeur asymptotique du τ obtenu par fit monoexponentiel. Le plus petit $\tau_{b,1}$, en bleu, n'est plus visible après 50 ps (transitoire court).

AEMD

méthode tire partie du régime transitoire, elle est plus rapide que les méthodes qui demandent d'avoir atteint le régime stationnaire comme la méthode NEMD. On peut estimer que le gain est d'un facteur 10, en comparant un calcul de conductivité effectué par AEMD et par la méthode directe, dans les mêmes conditions. Il s'agit d'un barreau de silicium, décrit avec le potentiel de Stillinger-Weber à la température de 900 K, et dont on cherche la conductivité thermique pour une longueur d'environ 400 nm. Howell [33] présente le résultat avec la méthode directe sur la Fig. 4.4 de l'article Réf. [33]. Il lui faut 2 ns pour atteindre l'état stationnaire, et 2 autres ns pour l'acquisition, soit 4 ns au total. Pour avoir cette même valeur, il nous faut 1 ns en AEMD. Toutefois, il faut deux fois plus d'atomes avec la méthode directe qu'en AEMD, et donc atteindre 4 ns demandera au mieux 2 fois plus de temps si la scalabilité du code est idéale. On peut donc approximer le gain de l'AEMD à un facteur 8. La comparaison du temps de calcul avec la méthode Green-Kubo est plus complexe, car les effets de taille sont différents, comme nous le verrons dans le

chapitre suivant qui sert de première application de la méthode AEMD explicitée ici.

4.3 CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de présenter la méthodologie de calcul de la conductivité thermique par de dynamique moléculaire. Nous avons présenté les principes généraux de la dynamique moléculaire en explicitant l'algorithme permettant l'intégration des équations du mouvement. Parmi les méthodes exploitant la dynamique moléculaire, c'est l'AEMD que nous choisissons d'utiliser afin de calculer la conductivité thermique de nanostructures de silicium dans la suite de ce développement. Ce choix est, nous l'avons vu motivé par plusieurs raisons : il s'agit d'une méthode qui présente l'avantage d'être plus rapide en exploitant le transitoire de température et de traiter des structures de plusieurs millions d'atomes, ce qui s'avère approprié pour l'étude des dispositifs qui suivront.

5

EXEMPLE DU SILICIUM MASSIF ET DÉPENDANCE EN LONGUEUR DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

Contents

5.1	Introduction	52
5.2	Etat de l'art	53
5.3	Conductivité thermique du Si massif et sa dépendance en longueur	53
5.4	Extrapolation de la conductivité thermique du silicium massif	59
5.5	Comparaison avec les mesures et les autres approches de simulation	60
5.6	Conclusion	62

5.1 INTRODUCTION

Avant d'appliquer la méthode AEMD à des nanostructures, nanofils et membranes, nous commençons dans ce chapitre par illustrer les résultats obtenus dans un cas d'école, le silicium massif, et nous nous penchons en particulier sur la dépendance en longueur de la conductivité thermique. Cette dépendance est présentée, son origine est expliquée, et une loi d'extrapolation est obtenue dans le cas présent où le régime de saturation n'est pas observable même avec les structures les plus longues que nous avons étudiées. Nous terminons par une étude comparative des résultats obtenus avec différentes méthodes et différents potentiels interatomiques.

5.2 ETAT DE L'ART

Aux petites dimensions, les propriétés thermiques se voient modifiées, en particulier lorsque la longueur caractéristique de diffusion devient comparable à la longueur caractéristique du système. La conductivité thermique décroît [34, 35], tandis que la conductivité électrique est affectée dans une moindre mesure, ce qui fait des matériaux nanostructurés de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques. Dans les circuits intégrés atteignant l'échelle nanométrique les effets combinés dus au ratio surface/volume et l'impact de la résistance thermique réfrènent la dissipation de la chaleur produite au sein du canal des transistors avancés[36]. Comprendre les phénomènes intervenant au niveau atomique dans le transport thermique apparaît crucial pour surmonter ces obstacles. Dans ce contexte, les simulations de dynamique moléculaire peuvent contribuer à comprendre les paramètres physiques de contrôle du transport de la chaleur lorsque les effets d'échelle prennent le dessus. Nous utilisons notre méthode d'AEMD[29, 30] pour pousser les limites en taille par rapport aux autres méthodes de dynamique moléculaire vues au chapitre précédent [37],[38] ou des méthodes basées sur l'exploitation elles aussi d'un transitoire de température [39],[40]. L'enjeu sera d'analyser l'origine physique de la dépendance en longueur et la manière de le déterminer numériquement.

*conductivité
thermique*

*dispositifs
thermoélectriques*

*effets
d'échelle*

*dépendance en
longueur*

5.3 CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU SI MASSIF ET SA DÉPENDANCE EN LONGUEUR

Un barreau de silicium massif allongé suivant la direction z est construit (Fig. 5.1). Les interactions Si-Si sont décrites par le potentiel de Tersoff. Le côté c du barreau est égal à 16 unités cristallines, soit 8.7 nm. Nous avons démontré qu'à cette valeur il n'y a plus de dépendance en fonction de c de la conductivité thermique [41]. La longueur L_z quant à elle varie de 70 à 2200 unités cristallines, ce qui correspond à 38 nm et 1.2 μm respectivement à 300 K. La différence de température entre les blocs chaud et froid lors de la phase 2 de

*barreau
de Si massif*

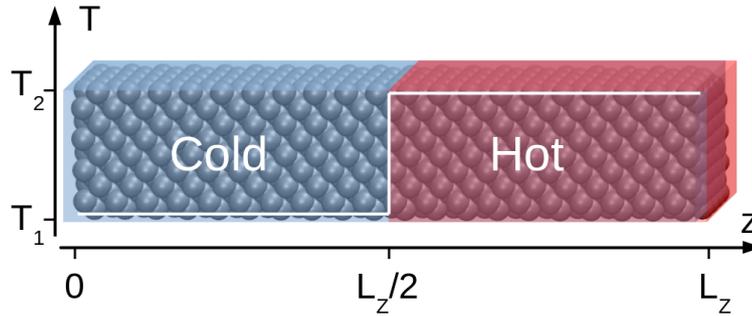


Figure 5.1: Blocs froid et chaud dans une boîte de simulation allongée suivant la direction z .

l'AEMD est présentée sur la Fig. 5.2 à 300 K, et pour les différentes longueurs L_z . Le temps de décroissance τ aug-

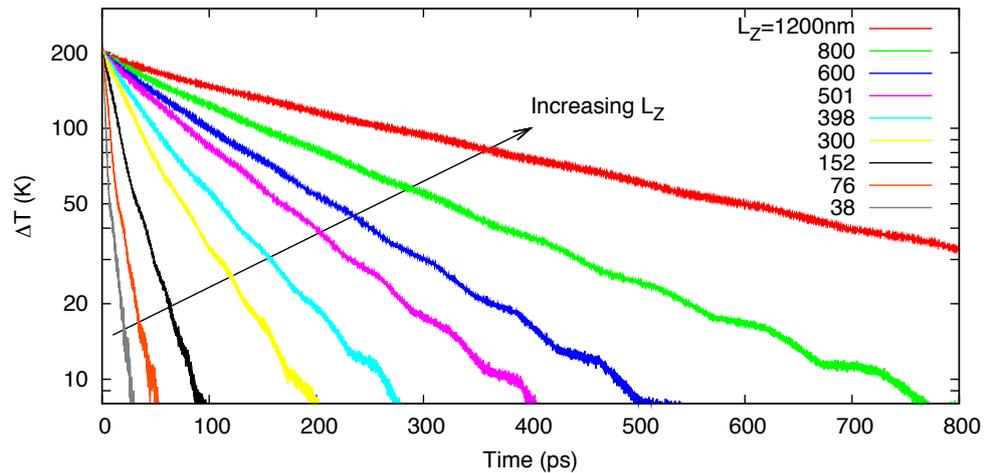


Figure 5.2: Différence en température entre le bloc chaud et le bloc froid pour des longueurs de barreau L_z compris entre 38 nm à 1.2 μm .

mente avec la longueur L_z . Le temps de décroissance est utilisé pour calculer la conductivité thermique à partir de l'équation 5.1. Les résultats sont représentés sur la figure 5.3. La température cible, égale à la moyenne des valeurs initiales des blocs froid et chaud, s'étend de 300 à 1000 K, par pas de 100 K. Pour les dimensions les plus réduites ($L_z \leq 150$ nm), la valeur est obtenue en moyennant sept simulations initialisées avec différentes vitesses atomiques obtenues grâce à différents tirages aléatoires suivant la distribution de Maxwell-

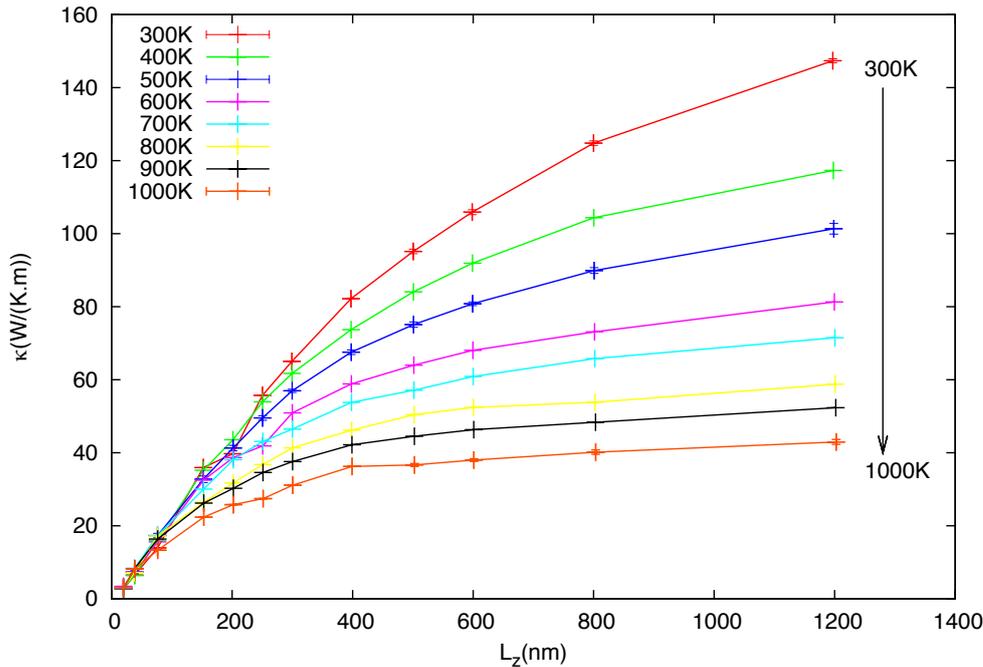


Figure 5.3: Conductivité thermique κ du silicium en fonction de la longueur L_z pour des températures allant de 300 à 1000 K.

Boltzmann à la température d'intérêt. De plus à $T=300, 500,$ et 1000 K, l'analyse statistique est étendue à l'ensemble de l'intervalle de longueur. Les barres d'erreur sont à peine visibles sur le graphe, ce qui met en évidence la précision de la méthode.

La conductivité thermique calculée dépend fortement de la longueur du barreau, et ceci sur tout l'intervalle de température. Par ailleurs, même pour des longueurs aussi grandes que $L_z = 1.2 \mu\text{m}$, la conductivité thermique κ ne sature pas à grande longueur. La valeur supposée de saturation est plus éloignée que la longueur de simulation maximale que nous pouvions étudier. La saturation est plus éloignée à basse température qu'à haute température : de $L_z = 0.8$ à $1.2 \mu\text{m}$, la conductivité thermique augmente de 15% à 300 K, 10 % à 500 K et de 7 % à 1000 K. Nous savons que les libres parcours moyens des phonons, Λ , diminuent lorsque la température augmente, car les vibrations atomiques commencent à échantillonner les régions du paysage énergétique éloignées du minimum harmonique. Afin de déterminer si ces deux effets sont liés, nous comparons les courbes $\kappa(L_z)$ à celles

κ dépend
de L

de $\kappa(\Lambda_{\max})$, courbes de conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen maximum des phonons, obtenues par Henry et Chen [42]. Dans ce travail, Henry et Chen ont calculé la conductivité thermique à partir de l'équation de Boltzmann, par une intégration sur les vecteurs d'onde des phonons \mathbf{k} , et en sommant sur les modes phononiques ν :

$$\kappa_{\text{bulk}} = \frac{1}{V} \sum_{\nu} \int \hbar \omega_{\nu} v_{\nu}(\mathbf{k}) \Lambda_{\nu}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_{\text{BE}}(\omega_{\nu}, T)}{\partial T} d\mathbf{k}, \quad (5.1)$$

où $\hbar \omega_{\nu}$ est l'énergie du mode ν , $v_{\nu}(\mathbf{k})$ est la vitesse de groupe, f_{BE} est la distribution de Bose-Einstein des phonons à la température T , et $\Lambda = \tau_{\mathbf{k}, \nu} v_{\mathbf{k}, \nu}$ est le libre parcours moyen, avec $\tau_{\mathbf{k}, \nu}$ le temps de relaxation du mode. Henry et Chen effectuent l'intégration sur les fréquences de phonon en utilisant la densité d'état $D(\nu)$. Des calculs de dynamique de réseau sont réalisés pour obtenir les fréquences des modes de phonon et leurs vecteurs propres, les vitesses de groupe $v_{\mathbf{k}, \nu}$ et la densité d'état $D(\nu)$ à partir de la matrice dynamique. Les temps de relaxation $\tau_{\mathbf{k}, \nu}$ sont obtenus à partir de trajectoires de dynamique moléculaire transformées en coordonnées de mode-normal. Les calculs de conductivité thermique ont été effectués suivant les directions [100], [110] et [111], puis ont été moyennés pour obtenir la conductivité thermique du massif κ_{bulk} . Enfin, une intégration de $\nu = 0$ à ν_{\max} permet d'obtenir les courbes d'accumulation de la conductivité thermique $\kappa(\Lambda_{\max})$.

Les calculs de Henry et Chen ont été effectués à l'aide du potentiel EDIP, et donnent des conductivités thermiques de 175 et 25 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ à respectivement 300 et 1000 K. Afin de faire une comparaison de nos courbes $\kappa(L_Z)$ à ces courbes $\kappa(\Lambda_{\max})$ dans les mêmes conditions, nous avons effectué d'autres calculs de conductivité thermique en AEMD en utilisant le même potentiel interatomique, à 300, 500 et 1000 K. Le côté du barreau est plus petit pour pousser la dépendance en longueur à des tailles plus grandes : c est égal à 7 unités cristallines, excepté pour les plus grandes longueurs ($L_Z > 1 \mu\text{m}$) qui sont obtenues en utilisant un côté de 4 unités cristallines. Nous avons vérifié pour des longueurs plus petites ($L_Z = 520 \text{ nm}$) que les transitoires différaient de moins

de 1 % entre les deux valeurs de côté. Par contre, si on continue à diminuer le côté, on observe une déviation ainsi qu'une augmentation significative du bruit (Fig. 5.4).

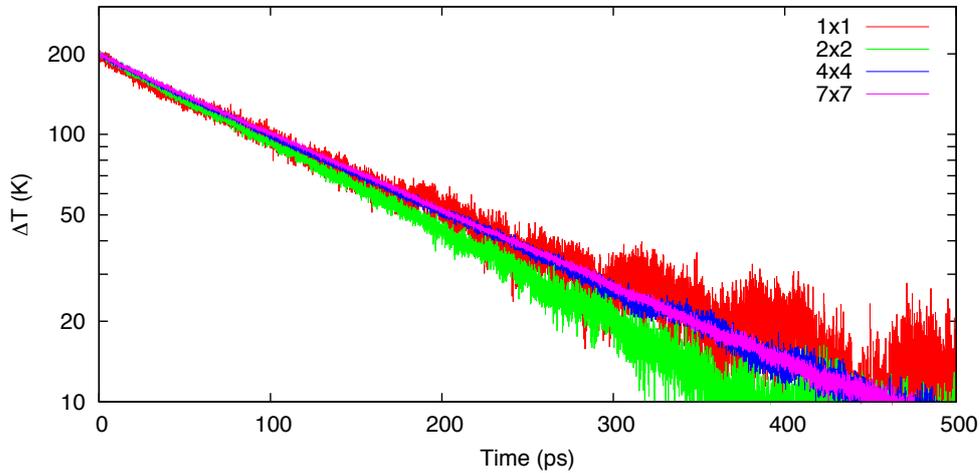


Figure 5.4: Effet de la diminution de la section sur le transitoire de température pour un barreau de 520 nm de long. Potentiel EDIP, 300 K.

Les deux courbes de conductivité thermique $\kappa(L_Z)$ et $\kappa(\Lambda_Z)$ sont superposées sur la Figure 5.5.

Notre hypothèse d'un lien entre la taille du barreau et le libre parcours phononique maximum est donc validée. Afin de mieux quantifier la relation entre la longueur de la supercellule et les libres parcours moyens des phonons, nous avons déterminé pour chaque valeur de L_Z , le libre parcours phononique maximum Λ_{\max} correspondant à la même valeur de conductivité thermique. Le résultat est tracé sur la Figure 5.6 et montre une forte corrélation entre les deux (la droite bleue correspond à $\Lambda_{\max} = L_Z$).

L_{barreau} et
 Λ_{\max}

La dépendance en longueur de la conductivité thermique obtenue en AEMD est donc due à la taille finie du barreau qui agit comme une coupure dans la distribution des libres parcours moyens phononiques. Lorsque la longueur du barreau est augmentée, on accumule progressivement les contributions correspondant aux libres parcours moyens phononiques maintenant inclus. La courbe $\kappa(L_Z)$ agit donc comme

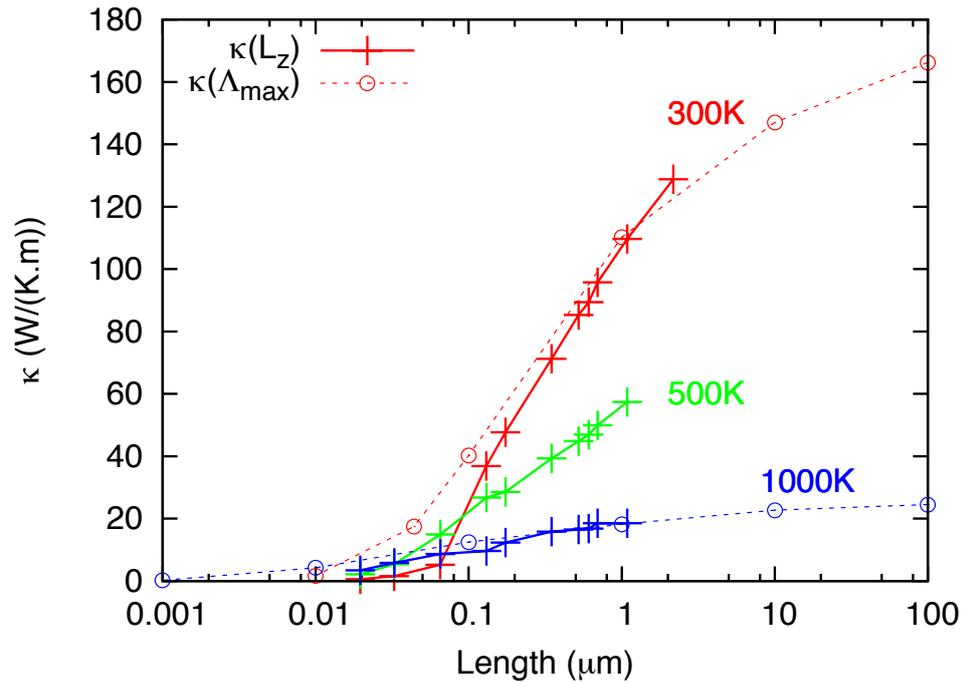


Figure 5.5: Conductivité thermique $\kappa(L_z)$ obtenue en AEMD en fonction de la longueur du barreau et en fonction du libre parcours moyen maximum $\kappa(\Lambda_{\text{max}})$ (Réf. [42]). Températures de 300 (rouge), 500 (vert) et 1000 K(bleu).

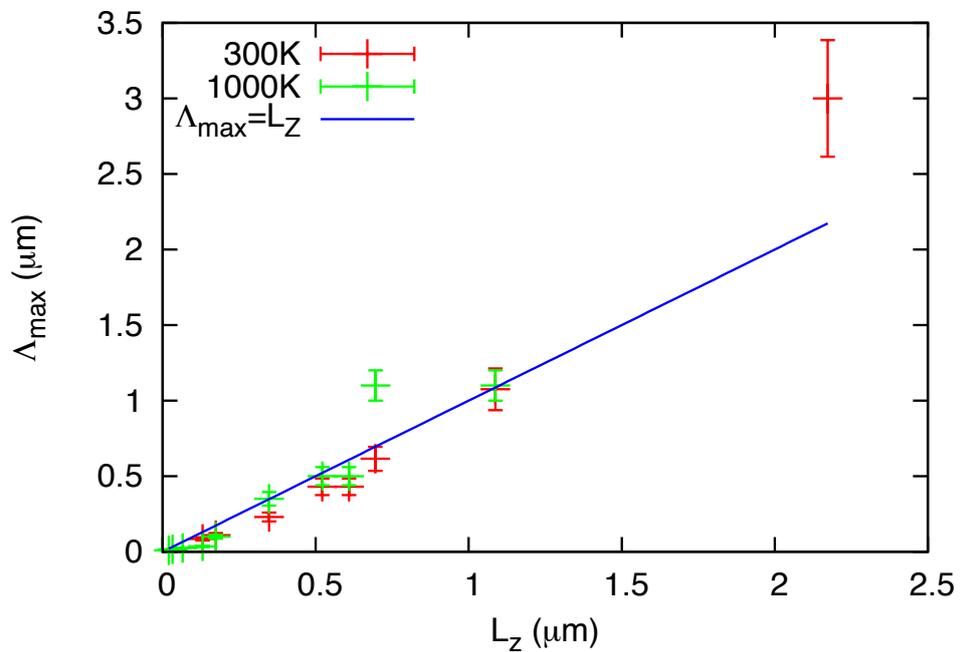


Figure 5.6: Libre parcours phononique maximum en fonction de la longueur du barreau. EDIP, 300 et 1000K.

une fonction d'accumulation, comme d'autres travaux [43] basés sur notre méthode AEMD l'avaient anticipé, et que nous avons démontré.

5.4 EXTRAPOLATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU SILICIUM MASSIF

Lorsque la longueur de la boîte de simulation dépasse le libre parcours moyen phononique maximum du matériau, la conductivité thermique ne dépend plus de L_Z . Nous avons observé cette saturation dans des matériaux massifs moins bons conducteurs thermiques que le silicium (α -quartz et silice amorphe [41]), et nous verrons plus loin dans ce manuscrit que l'on observe la saturation de la conductivité thermique également dans des nanostructures. Dans le silicium, la saturation n'est pas encore obtenue pour des longueurs de $1.2 \mu\text{m}$, la plus grande taille que nous avons réussi à étudier. Cela signifie donc que la distribution de libres parcours phononiques s'étend au-delà de cette valeur, ce qui a déjà été observé par Sellan et al. [44] et Henry et Chen [42]. Dans le cas où la saturation n'est pas atteignable, il est donc nécessaire de développer une extrapolation de la courbe $\kappa(L_Z)$ afin de déterminer la conductivité du matériau massif κ_{bulk} .

*saturation
de κ*

Dans ce but, nous avons développé une extrapolation qui repose d'une part sur le fait que la longueur finie de la boîte L_Z impose un cutoff sur les libres parcours phononiques, soit $\Lambda_{\text{max}} = L_Z$, et d'autre part que les collisions phonon-phonon sont principalement celles du mécanisme Umklapp, modélisées par une dépendance en fréquence $\Lambda \propto \frac{1}{\omega^2}$. Cette formulation, dont la dérivation pourra être trouvée de manière exhaustive dans la référence [41], est :

extrapolation

$$\kappa(L_Z) = \kappa_{\text{bulk}} \left(1 - \sqrt{\frac{\Lambda_0}{L_Z}} \right), \quad (5.2)$$

Λ_0 est un paramètre d'ajustement. Cette équation est un cas particulier des formes générales de fonction d'accumulation obtenues par Yang et Dames [47]. L'extrapolation développée n'est valide par construction que pour des grandes longueurs.

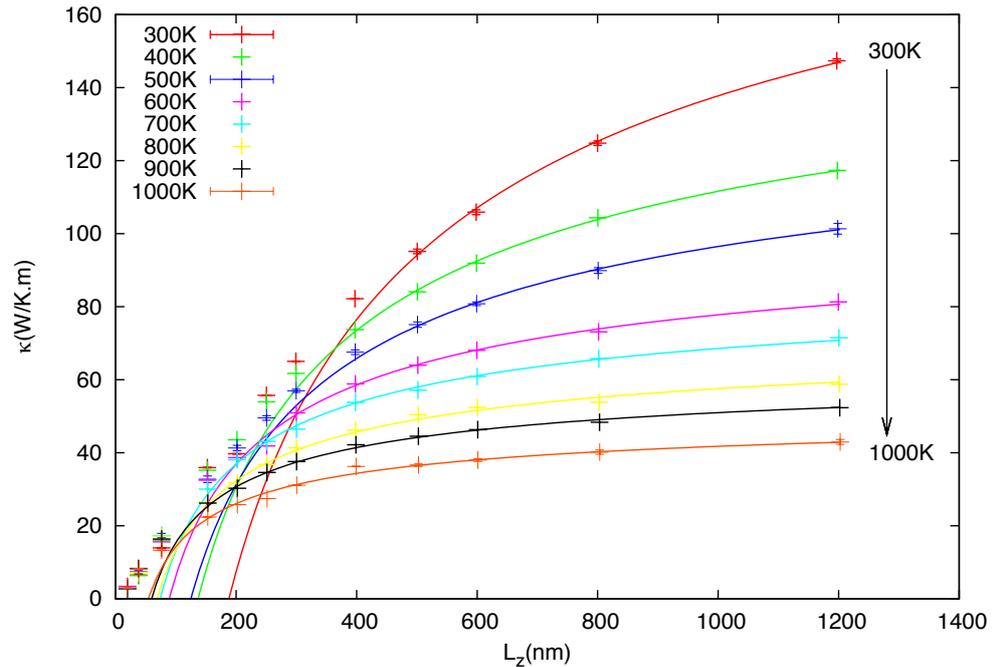


Figure 5.7: **Conductivité thermique du silicium en fonction de la longueur obtenue par AEMD (points) et extrapolée avec la loi 5.2 (lignes). Potentiel de Tersoff.**

La figure 5.7 montre les résultats obtenus avec le potentiel de Tersoff. La dépendance en longueur pour des L_z élevés est bien rendue dans tous les cas. Les hypothèses, à savoir celle d'une dépendance en longueur égale à l'accumulation des libres parcours moyens, et celle des libres parcours moyens des phonons dus à la dissipation intrinsèque par phénomène de Umklapp, sont donc validées. Par ailleurs, la validation a également été faite sur une large gamme de potentiels empiriques et de températures, les résultats de κ_{bulk} et Λ_0 étant donnés dans les tableaux 3 et 4.

*accumulations
des LPM*

5.5 COMPARAISON AVEC LES MESURES ET LES AUTRES APPROCHES DE SIMULATION

La conductivité thermique obtenue en AEMD pour le silicium décrit avec quatre potentiels interatomiques différents, est représentée sur la figure 5.8. Les calculs sont en bon accord qualitatif avec les mesures. Toutefois, nous obtenons

Table 3: κ_{bulk} ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$) obtenus à partir de l'ajustement de nos résultats par l'équation pour 3 potentiels empiriques et 8 températures 5.2.

Temperature (K)	300	400	500	600	700	800	900	1000
EDIP	169	-	81	-	-	-	-	23
Tersoff	233	176	145	111	96	76	66	54
Stillinger-Weber	-	-	152	-	-	-	-	-
Lee	-	-	124	-	-	-	-	-

Table 4: Λ_0 (nm) obtenus à partir de l'ajustement de nos résultats par l'équation 5.2.

Temperature (K)	300	400	500	600	700	800	900	1000
EDIP	130	-	90	-	-	-	-	30
Tersoff	188	137	125	90	74	68	60	54
Stillinger-Weber	-	-	119	-	-	-	-	-
Lee	-	-	98	-	-	-	-	-

un véritable accord quantitatif avec les mesures en utilisant le potentiel EDIP. La conductivité thermique est surestimée lorsque les potentiels de Tersoff et de Stillinger-Weber sont utilisés. Le point labellisé "Lee" est obtenu avec un potentiel de Stillinger-Weber reparamétrisé par Lee et Wang [50] afin de renforcer le terme angulaire pour se rapprocher de la valeur expérimentale. Le résultat n'est toutefois pas aussi proche de la valeur expérimentale qu'avec le potentiel EDIP.

EDIP

Dans le cas du silicium décrit avec le potentiel de Tersoff , la Figure 5.9 présente les résultats que nous avons obtenus, ainsi que les résultats obtenus par d'autres approches de simulation.

Tersoff

La conductivité thermique obtenue par Howell 5.9 (points en noir) [33] avec la méthode directe ou NEMD est comparable aux résultats en AEMD (la légère différence est due à une meilleure précision dans nos simulations grâce à l'emploi d'un L_z plus grand). Plus intéressante encore apparaît la comparaison de l'AEMD avec les méthodes ne présentant pas de dépendance en longueur intrinsèque, comme c'est le cas pour les calculs de Green-Kubo et de dynamique de

NEMD

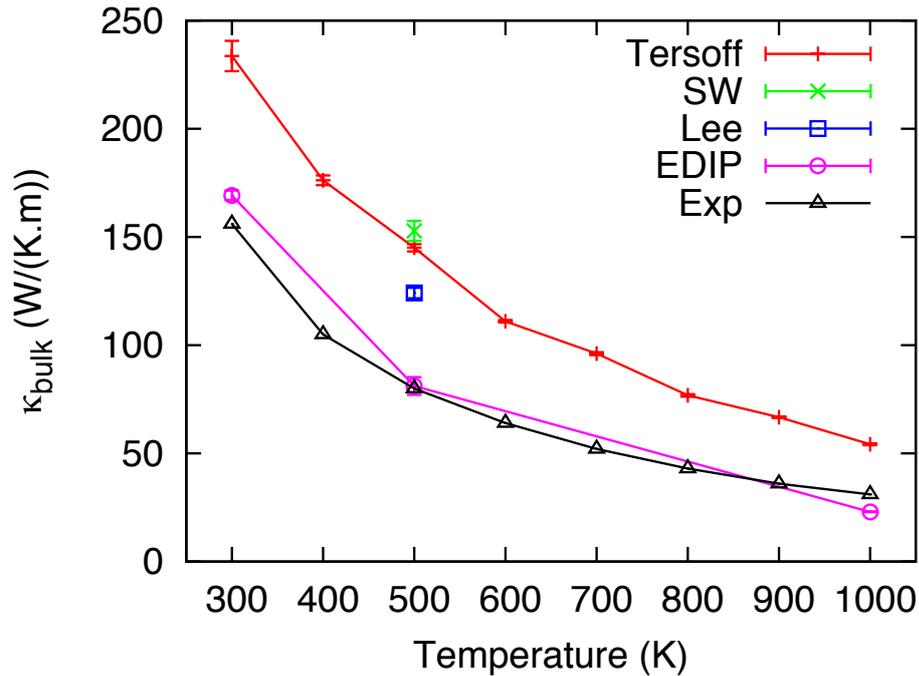


Figure 5.8: Conductivité thermique du silicium en fonction de la température. Calculs AEMD exploitant différents potentiels interatomiques et résultats expérimentaux[49].

Green-
Kubo

réseaux. Les résultats obtenus à 300 K par He et al. [26] par Green-Kubo sont en excellent accord avec nos valeurs. Par conséquent, on peut en conclure que même si en AEMD on utilise des boîtes de simulation allongées, avec un rapport d'aspect qui peut être élevé (plus de 900), une véritable conductivité 3D est extraite, et non pas une valeur 1D qui serait plus petite. Finalement, les résultats obtenus à 300 K par dynamique de réseaux ("LD" pour *Lattice Dynamics*) en se limitant aux collisions phononiques d'ordre 3 se situent légèrement au-dessus des résultats obtenus en AEMD. Cet écart peut être dû en partie au fait qu'en dynamique moléculaire, on ne se limite pas aux mécanismes d'ordre 3, mais tous les mécanismes de collision sont intrinsèquement décrits.

5.6 CONCLUSION

Grâce à un travail exhaustif mené pour étudier la conductivité thermique simulée par dynamique moléculaire

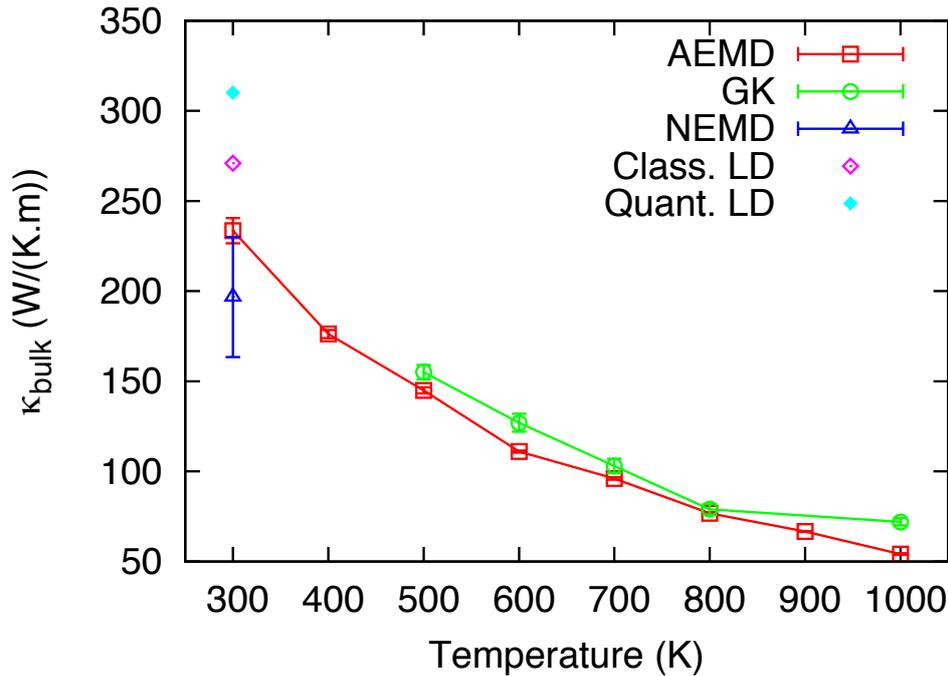


Figure 5.9: Conductivité thermique du silicium, décrit avec le potentiel de Tersoff, obtenu par différentes approches de dynamique moléculaire: AEMD extrapolé à partir de la formule 5.2, la méthode de Green-Kubo ("GK") [26] et la méthode directe ou NEMD [33] extrapolé par la relation de Schelling et al. [32]. Des résultats [26] de dynamique de réseaux avec distribution de phonons classique ("Class. LD") et quantique ("Quant. LD") sont également représentés.

d'approche à l'équilibre, la dépendance en longueur de celle-ci a pu être analysée, et nous avons démontré qu'elle vient de ce que les libres parcours phononiques possèdent une distribution de valeurs et non une valeur unique, et que cette distribution est graduellement explorée lorsque la longueur de la boîte est augmentée. Ainsi, lorsque la saturation de la conductivité thermique est obtenue, comme ce sera le cas dans les nanostructures qui vont maintenant être étudiée, on obtient deux informations des courbes $\kappa(L)$: la valeur de κ au plateau donne la conductivité thermique du matériau "macroscopique", alors que la longueur L_z à laquelle débute le plateau nous indique la valeur maximale des libres parcours phononiques dans le système.

Part III

LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES
NANOFILS

CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS DE SILICIUM À SURFACE LISSE

Contents

6.1	Introduction	65
6.2	Etat de l'art sur les nanofils de Si	67
6.3	Création et équilibration des nanofils pour l'AEMD	71
6.4	Analyse du transitoire de température et conductivité thermique en 1D	75
6.5	Régime de conduction dans les nanofils	78
6.6	Evolution de la conductivité thermique à grande longueur	80
6.6.1	Saturation ou pas à grande longueur ?	80
6.6.2	Comparaison avec la littérature	82
6.7	Libres parcours phononiques dans les nanofils	86
6.8	Dépendance en température	88
6.9	Conclusion	89

6.1 INTRODUCTION

La conductivité thermique des nanofils de silicium (NFs) d'un diamètre compris entre 22 et 115 nm et de quelques micromètres de long a été mesurée il y a plus de 10 ans [51]. A température ambiante, on passe d'environ $150 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le silicium massif [8] à environ $10 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [52] pour des structures bidimensionnelles et pour les fils les plus fins [51]. Cette réduction a soulevé un très grand intérêt pour appliquer les nanofils à la réalisation de dispositifs thermoélectriques efficaces [53]. Une amélioration non négligeable dans

*convertisseurs
thermoélectriques*

la figure de mérite des convertisseurs thermoélectriques est en effet obtenue lorsque la conductivité thermique est minimale [54], tout en préservant une valeur élevée de conductivité électrique [55].

*controverse
loi de
Fourier*

De nombreux travaux théoriques [56, 57] se sont intéressés à la conductivité thermique des nanofils. Ils seront présentés dans la partie 6.2. Il ressort de ces différents travaux qu'une controverse subsiste, à savoir le transport de chaleur se comporte-t-il ou non selon la loi de Fourier. Cette controverse prend son origine avant tout dans la dépendance en longueur de la conductivité thermique qui selon certains auteurs montre une rupture dans le comportement diffusif de la chaleur [58, 59, 60]. Expérimentalement, il est très difficile de mesurer la distribution spatiale de la température et du flux de chaleur à l'échelle nanométrique. Cette difficulté augmente encore lorsque des NFs de diamètre réduit sont étudiés, tels les NFs de moins de 10 nm de diamètre utilisés dans la plupart des technologies avancées en nanoélectronique [61, 62, 63, 64, 65]. Ce problème est aussi présent dans d'autres systèmes 1D comme les nanotubes de carbone et de nitrure de bore [66] ainsi que les nanofils de SiGe [67]. Cependant, comme nous l'avons vu dans le cas de l'AEMD, et qui est également vrai en NEMD [32], la dépendance en longueur de la conductivité thermique est aussi obtenue dans le silicium massif. On peut donc se demander s'il y a ou non un effet de déviation de la loi de Fourier propre aux nanofils .

*dépendance
en L*

nanofils

Un autre point de débat porte sur le régime à grande longueur, certains calculs comme ceux de Hu et al. [60] montrent une saturation vers une valeur constante de conductivité thermique , alors que N. Yang [58] et X. Yang [59] obtiennent une divergence de κ en fonction de L .

*saturation
 $\kappa(L)$*

*divergence
 $\kappa(L)$*

Nous avons donc voulu mettre à profit notre méthode de simulation, l'AEMD, afin d'étudier systématiquement la dépendance en longueur, pour des grandes longueurs et des diamètres élevés, afin d'étudier ces points particuliers [68].

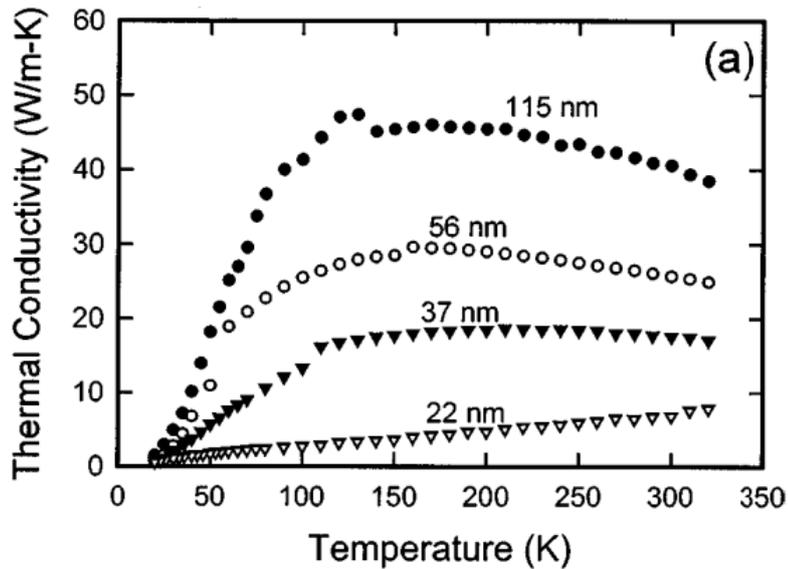


Figure 6.1: Conductivité thermique de nanofils de silicium de diamètre compris entre 22 et 115 nm. Issu de : Réf. [51]

6.2 ETAT DE L'ART SUR LES NANOFILS DE SI

Les travaux expérimentaux de Li et al. [51], repris sur la figure 6.1 font encore aujourd'hui office de référence sur la conductivité thermique des nanofils de silicium. A température ambiante, la conductivité thermique descend jusqu'à $10 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [52] pour le plus petit diamètre étudié (22 nm). La surface du silicium se recouvrant très rapidement d'un oxyde natif, il est probable que ces nanofils soient entourés d'une fine coquille de silice. Des nanofils beaucoup plus fins sont utilisés par exemple dans les technologies de transistor alternatives, mais à ce jour il n'y a pas de mesures réalisées à de si petites tailles.

*technologies
transistor*

La conductivité thermique des nanofils de silicium a été étudiée par simulation par différents groupes. Volz et Chen [69] ont ouvert la voie en 1999 en étudiant la conductivité thermique de nanofils de silicium avec la méthode de Green-Kubo [37]. Les dimensions atteignables avec les moyens de calcul de l'époque sont évidemment très petites. Plus récemment, la méthode Green-Kubo a été utilisée par Donadio et Galli [70, 71] afin d'étudier des nanofils ayant des diamètres jusqu'à 15 nm, différents niveaux de défauts dans le coeur

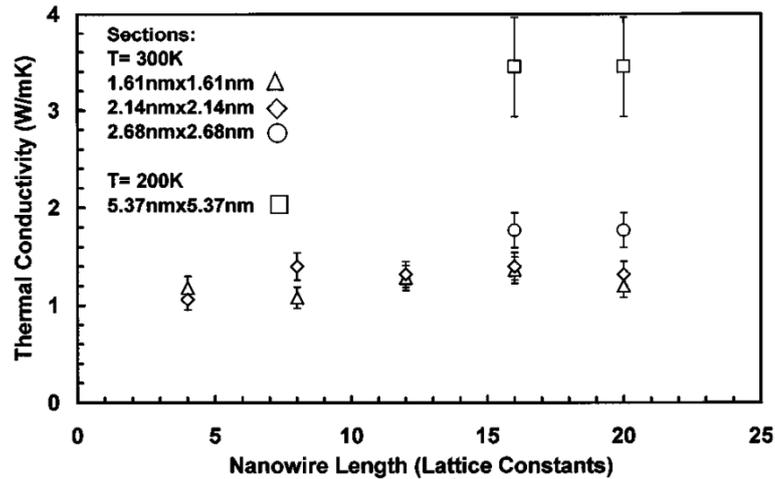


Figure 6.2: Premiers calculs de la conductivité thermique de nanofils de silicium par dynamique moléculaire. Issu de : Réf. [69]

dépendance
au diamètre

cristallin et divers états de surface (Fig. 6.3). Ces travaux avaient notamment pour but d'expliquer pourquoi la conductivité thermique obtenue en dynamique moléculaire est beaucoup plus élevée que ce qui est obtenu expérimentalement. Leurs calculs montrent que la conductivité thermique est réduite d'un tiers à un quart de la valeur du silicium massif pour des nanofils lisses et sans défauts. La dépendance en diamètre de leur différents travaux nous apparaît inexplicable, la conductivité thermique étant la même, de l'ordre de $[50-60] \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, pour des diamètres de 2, 3 ou 15 nm. Nous garderons comme point de référence le plus grand diamètre dans la suite. Il n'y a pas d'effet de dépendance avec la méthode Green-Kubo, et les temps de simulations sont tels qu'il ne serait pas possible de l'étudier. Une supercellule de courte longueur est périodisée le long de l'axe du fil, et la conductivité thermique d'un nanofil de longueur infinie est obtenue. Pour les questions qui nous intéressent, on retiendra donc que la conductivité thermique est finie, mais il n'y a pas de réponse apportée au problème de la dépendance en longueur et du régime de transport de chaleur.

La « méthode directe » ou NEMD [28] a également été utilisée pour étudier la conductivité thermique des nanofils. Dans les premières études publiées, les longueurs des

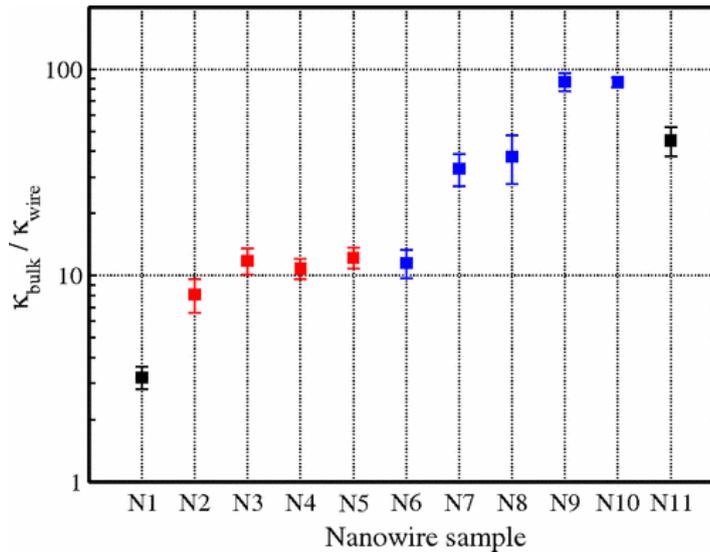


Figure 6.3: **Réduction de conductivité thermique de nanofils de silicium en fonction des défauts du coeur et de l'état de surface.** *Issu de : Réf. [71]*

nanofils sont réduites [72, 73]. La méthode NEMD présente une dépendance en longueur de la conductivité thermique, mais l'extrapolation d'une valeur est rendue très difficile si les longueurs sont trop petites pour approcher la saturation de la conductivité thermique. D'autres travaux plus poussés ont porté sur des nanofils beaucoup plus longs. Ils se classent en 2 catégories. Les travaux de N. Yang et al. [58] (Fig. 6.4) et X. Yang et al. [59] (Fig. 6.5) montrent une conductivité thermique qui augmente lorsque la longueur augmente, même à grande longueur.

Par contre, les travaux de Hu et al. [60] (Fig. 6.6), et tout récemment de Hou et al. [74] (Fig. 6.7), obtenus en poussant les limites des simulations grâce à l'utilisation d'un code tournant sur GPU (Graphics Processing Units), la méthode NEMD résulte dans une saturation des courbes de conductivité thermique en fonction de la longueur. Tous ces travaux portent sur des nanofils à section carrée. La lecture de ces différents travaux ne permet pas d'identifier la cause de ces comportements différents.

Par ailleurs, que la courbe de conductivité thermique sature ou non à grande longueur, l'existence d'un régime bal-

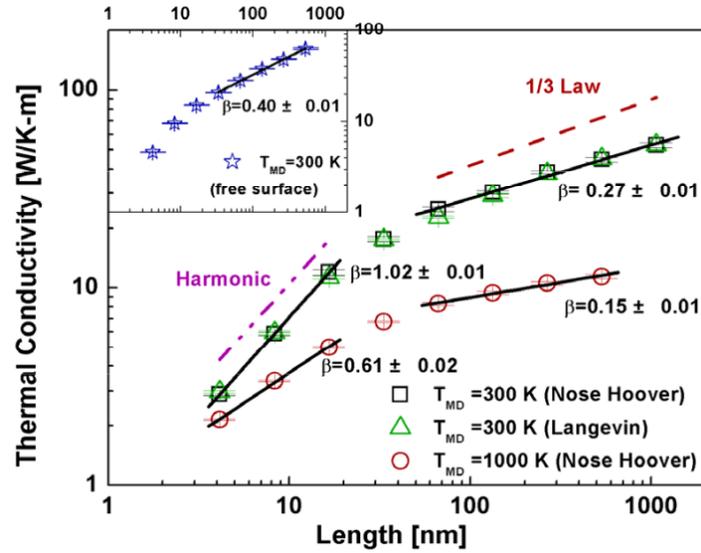


Figure 6.4: Conductivité thermique de NFs en fonction de la longueur calculée en NEMD par N. Yang et al. Issu de : Réf. [58]

régime
ballistique

listique est avancée dans tous ces travaux pour les petites longueurs. Cette conclusion est systématiquement obtenue en comparant la longueur du nanofil à la valeur moyenne de libre parcours moyen de phonon (LPM) l_{ph} déduit de la conductivité thermique du massif κ_{bulk} en utilisant la théorie cinétique (voir Partie I) :

$$\kappa_{bulk} = \frac{1}{3} C v l_{ph}. \quad (6.1)$$

C étant la chaleur spécifique et v la vitesse du son. On obtient $l_{ph} \sim 50$ nm dans le silicium à température ambiante. La dépendance en longueur observée pour des valeurs inférieures à 50 nm est donc attribuée à un régime ballistique, où les phonons n'ont pas de collisions car la taille du système est plus petite que l_{ph} .

Cette hypothèse ne nous convient pas pour plusieurs raisons. Tout d'abord, on sait maintenant que les libres parcours phononiques sont distribués sur une large gamme de valeurs, allant de 10 nm à 10 μ m par exemple pour le silicium massif [44, 42]. L'explication est donc trop simplifiée. Ensuite, il paraît probable que les libres parcours phononiques soient réduits dans les nanostructures comme les nanofils. Enfin, une dépendance en longueur de la conductivité thermique

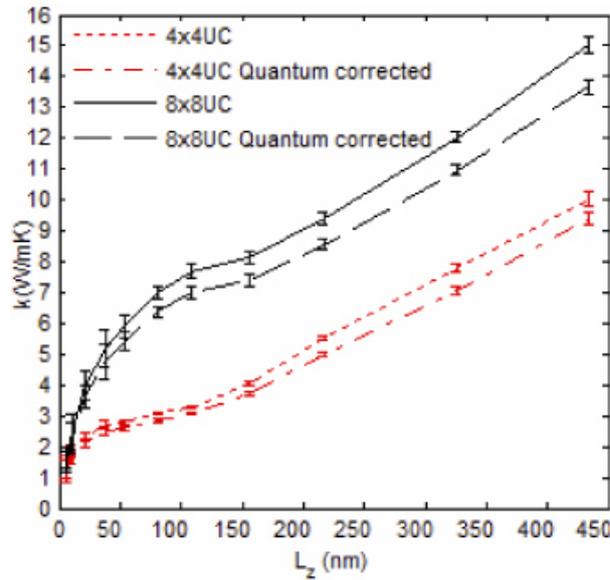


Figure 6.5: Conductivité thermique de NFs en fonction de la longueur calculée en NEMD par X. Yang et al. *Issu de : Réf. [59]*

calculée en NEMD est également obtenue dans le silicium massif pour lequel le régime de Fourier n'est pas remis en question.

Il sera donc important d'étudier non seulement si la conductivité thermique des nanofils sature ou non à grande longueur, mais également quel est le régime de transport à petite et grande longueur. C'est ce que nous ferons dans la suite de ce chapitre.

6.3 CRÉATION ET ÉQUILIBRATION DES NANOFILS POUR L'AEMD

Nous avons créé des nanofils de silicium à surface lisse en découpant des cylindres de diamètre D et de longueur L dans des blocs de silicium (Fig. 6.8). Dans la majeure partie de nos travaux, la section circulaire est préférée à la section carrée car elle est plus conforme à la réalité expérimentale, que ce soit pour les nanofils fabriqués avec les technologies *top-down* ou *bottom-up* [61, 75]. Les interactions atomiques sont modélisées avec le potentiel de Tersoff [22]. Le paramètre de maille est pris égal à celui du silicium massif, soit $a_0=5.45$

*section
circulaire*

Tersoff

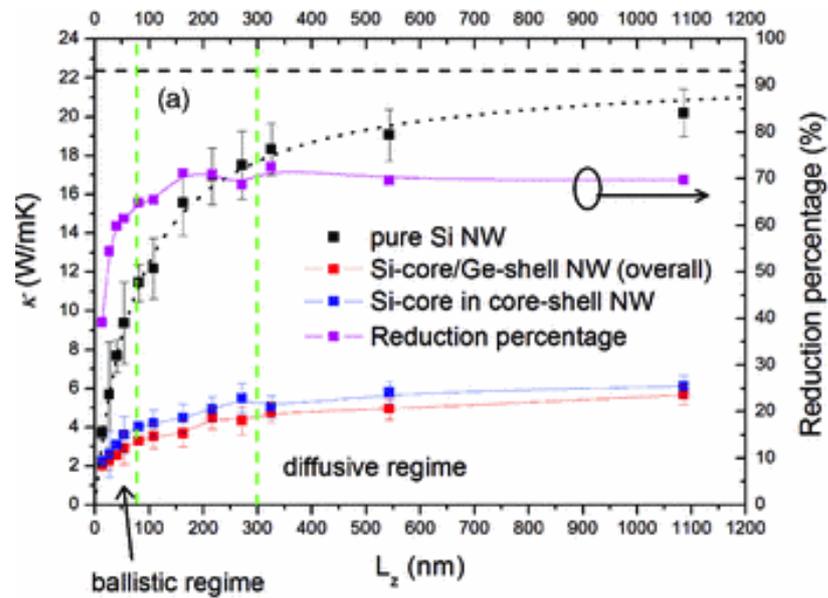


Figure 6.6: (Conductivité thermique de nanofils de silicium purs, ou de SiGe, calculée en NEMD par Hu et al. *Issu de* : Réf. [60])

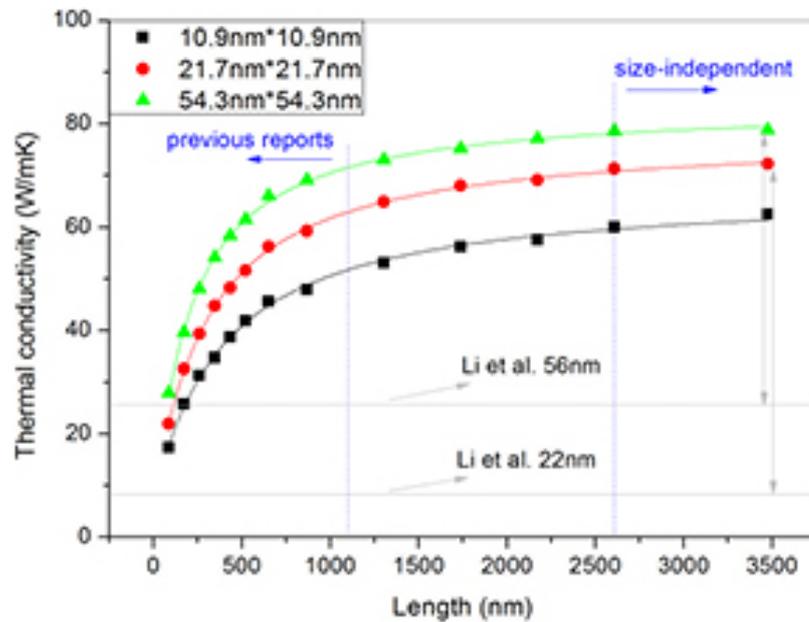


Figure 6.7: Conductivité thermique de nanofils de silicium de grande longueur et grand diamètre calculée en NEMD par Hou et al. *Issu de* : Réf. [74])

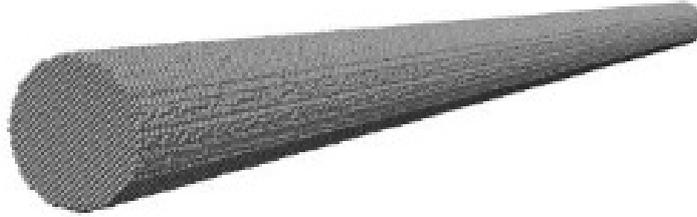


Figure 6.8: Structure atomique d'un fil de silicium cristallin avec $D=10$ nm et $L=200$ nm.

À 500 K. Les nanofils sont allongés selon la direction $[001]$ afin d'induire un courant thermique suivant cet axe noté z . Le diamètre D varie de 1 nm pour le plus fin à 14 nm pour le plus épais. Les fils ont des longueurs comprises entre 38 nm et 1.2 μm . Des conditions aux limites périodiques sont appliquées selon la direction z .

Tout d'abord, les nanofils sont équilibrés. Une étape de simulation en {NVE} permet de suivre l'évolution de l'énergie cinétique et de l'énergie totale au cours du temps dans le nanofil, et d'estimer le temps de la relaxation inhérent à ces structures à grand rapport surface/volume. Par exemple, la figure 6.9 montre que pour des nanofils de diamètre $D=2.4$ et 8 nm et de longueur $L=141$ nm, la structure est stabilisée en quelques 100 ps.

NVT

NVE

La première phase d'AEMD, dont le but est de créer les blocs chaud et froid, est menée en appliquant simultanément deux thermostats de Nosé-Hoover. Une température « froide » $T=400$ K est appliquée comme consigne pour $0 < z < \frac{L}{2}$, et une température « chaude » de $T=600$ K pour $\frac{L}{2} < z < L$, dans le but d'obtenir une température d'équilibration de 500 K. La présence des surfaces dans les nanofils induit une thermalisation des blocs plus lente que dans le cas du silicium massif. Nous avons donc testé en préliminaire aux différents calculs le temps nécessaire à la première phase d'AEMD. Nous n'avons pas obtenu de différence dans la conductivité thermique si ce temps est pris égal à 100 ps ou poussé à 1 ns. Comme par ailleurs les effets de stabilisation de la structure sont également de l'ordre de la centaine de ps (voir Fig. 6.9), nous avons choisi de conduire la première phase

2 thermostats

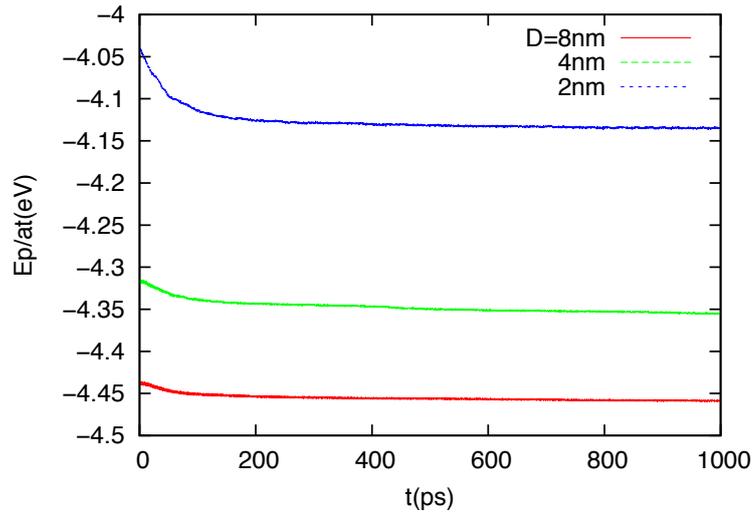


Figure 6.9: **Energie potentielle et cinétique dans des fils de diamètre $D=2.4$ et 8 nm et de longueur $L=141$ nm.**

d'équilibration pendant 100 ps afin de minimiser le coût en temps de calcul.

équilibration

Les deux thermostats sont levés après la phase d'équilibration, le système est laissé libre d'évoluer vers sa température d'équilibre T_{eq} au cours d'une simulation dans l'ensemble $\{NVE\}$. La différence de température ΔT entre les blocs est relevée le long de cette approche à l'équilibre. Le graphe semi-log de la figure 6.10 montre que ΔT tend vers 0 en suivant une exponentielle décroissante $\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ de la même manière que dans le silicium massif (voir Chapitre 5, 5.2).

approche à l'équilibre

Pour chaque nanofil de dimensions différentes, un temps de décroissance τ est extrait par ajustement de la différence de température $\Delta T(t)$. La procédure présentée dans le chapitre 4 est utilisée afin d'avoir la meilleure précision possible sur l'extraction du temps de décroissance, et de ne garder que le temps asymptotique qui, seul, nous intéresse pour calculer la conductivité thermique.

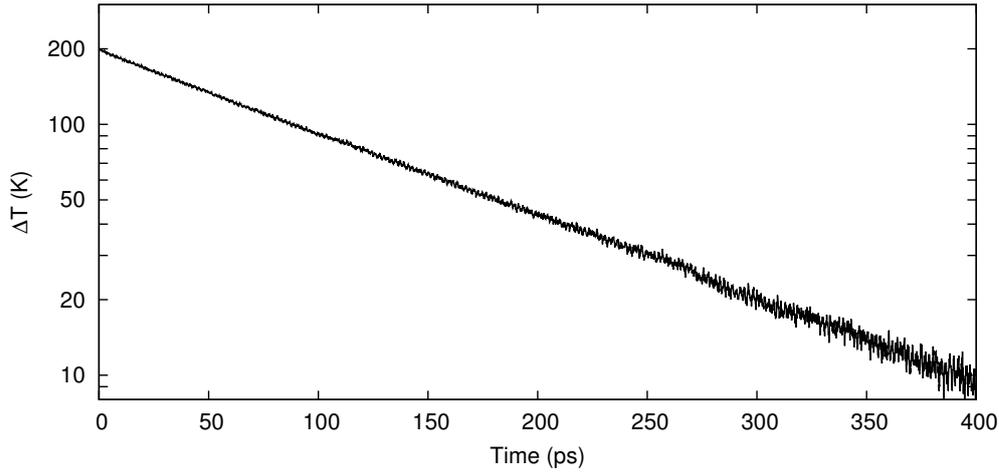


Figure 6.10: Différence de température entre les blocs chaud et froid pendant l'approche à l'équilibre. $D=10$ nm et $L = 200$ nm.

6.4 ANALYSE DU TRANSITOIRE DE TEMPÉRATURE ET CONDUCTIVITÉ THERMIQUE EN 1D

Les nanofils étudiés ont une section fixée par construction. Par conséquent, le courant thermique n'a pas besoin d'être normalisé par unité de section, comme c'est le cas dans le développement de l'équation de la chaleur pour un matériau massif (voir Chap. 5), ou par unité de longueur comme c'est le cas dans un matériau 2D comme le graphène. La loi de Fourier en 1D devient simplement :

$$\vec{\varphi}(W) = -\kappa_{1D} \overrightarrow{\text{grad}}T(K) \quad (6.2)$$

avec $\vec{\varphi}$, le courant thermique et κ_{1D} une conductivité thermique 1D dont les unités sont $W \text{ m } K^{-1}$.

A partir de cette loi, nous allons maintenant dériver l'équation de la chaleur adaptée à ce système 1D. Pour aider au développement, la structure du nanofil de longueur L étudiée par dynamique moléculaire, construite avec des conditions aux limites périodiques le long de z , est schématisée sur la Figure 6.11.

La quantité de chaleur δQ entre t et $t + dt$ est égale à :

$$\delta Q = (\varphi_i - \varphi_o) dt \quad (6.3)$$



Figure 6.11: **Représentation schématique du NF de longueur L périodisé suivant z . φ_i et φ_o sont les courants thermiques entrant et sortant.**

φ_i et φ_o sont respectivement les courants thermiques entrant et sortant. Dans le même intervalle de temps, le changement en enthalpie est égal à :

$$dH = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^L \rho C T dz \right) dt \quad (6.4)$$

où C est la capacité calorifique ($J K^{-1}$) et ρ la densité en 1D (m^{-1}). Nous pouvons, comme pour la dérivation de l'équation de la chaleur en 3D, introduire la dérivée en temps dans l'intégrale. Elle s'applique à T seulement, ce qui donne :

$$dH = \left(\int_0^L \rho C \frac{\partial T}{\partial t} dz \right) dt \quad (6.5)$$

D'autre part, δQ peut s'écrire à l'aide d'une intégrale en z , et on utilise ensuite la loi de Fourier 1D (Eq. 6.2) pour obtenir :

$$\delta Q = - \left(\int_0^L \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \right) dt = - \left(\int_0^L \kappa_{1D} \frac{d^2 T}{dz^2} dz \right) dt \quad (6.6)$$

Les quantités dH et δQ sont égales selon le premier principe de la thermodynamique, ce qui nous permet, en égalisant les arguments des intégrales des équations 6.5 et 6.6 de déduire l'équation de la chaleur en 1D :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa_{1D} \cdot L}{3Nk_B} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (6.7)$$

(La loi de Dulong et Petit est utilisée pour la chaleur spécifique.) Cette équation peut être résolue analytiquement

comme dans le cas du matériau massif (Chap. 4.2.3). La solution est une série de Fourier de contribution dominante :

$$T(t, z) = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) + \frac{2}{\pi}(T_2 - T_1) \sin\left(\frac{2\pi}{L}z\right) \times e^{-t/\tau} \quad (6.8)$$

où

$$\tau = \frac{3Nk_B L}{4\pi^2} \frac{1}{\kappa_{1D}} \quad (6.9)$$

La différence de température entre les blocs chaud et froid pendant l'approche à l'équilibre est la somme d'exponentielles décroissantes suivantes :

$$\Delta T(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8(T_2 - T_1)}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \quad (6.10)$$

Cette expression tend vers une exponentielle décroissance unique pour les temps longs $t \gg \tau$, où seule reste la contribution correspondant à $m = 0$. C'est ce temps que nous extrayons des décroissances créées et observées en AEMD, ce qui nous permet de déterminer la conductivité thermique en 1D à partir de τ en suivant la relation :

$$\kappa_{1D} = \frac{3Nk_B L}{4\pi^2} \frac{1}{\tau} \quad (6.11)$$

La conductivité thermique des nanofils de silicium que nous avons étudiés est représentée en fonction de la longueur sur la Figure 6.12, pour des diamètres compris dans l'intervalle [1;14] nm .

L'utilisation de transitoires de température permet, en rendant le calcul plus rapide, de dépasser les dimensions étudiées jusqu'à présent [58, 59, 60] dans des codes standards (le code sur GPU fait mieux), que ce soit en diamètre ou en longueur des structures [58, 59, 60]. J'ai simulé des nanofils pouvant contenir une dizaine de millions d'atomes pour la structure la plus volumique ($D = 14$ nm et $L = 1200$ nm).

La conductivité thermique 1D varie sur 4 décades en fonction du diamètre, et elle diminue lorsque le diamètre diminue,

$\kappa(L)$

transitoire de température

κ_{1D}

diamètre

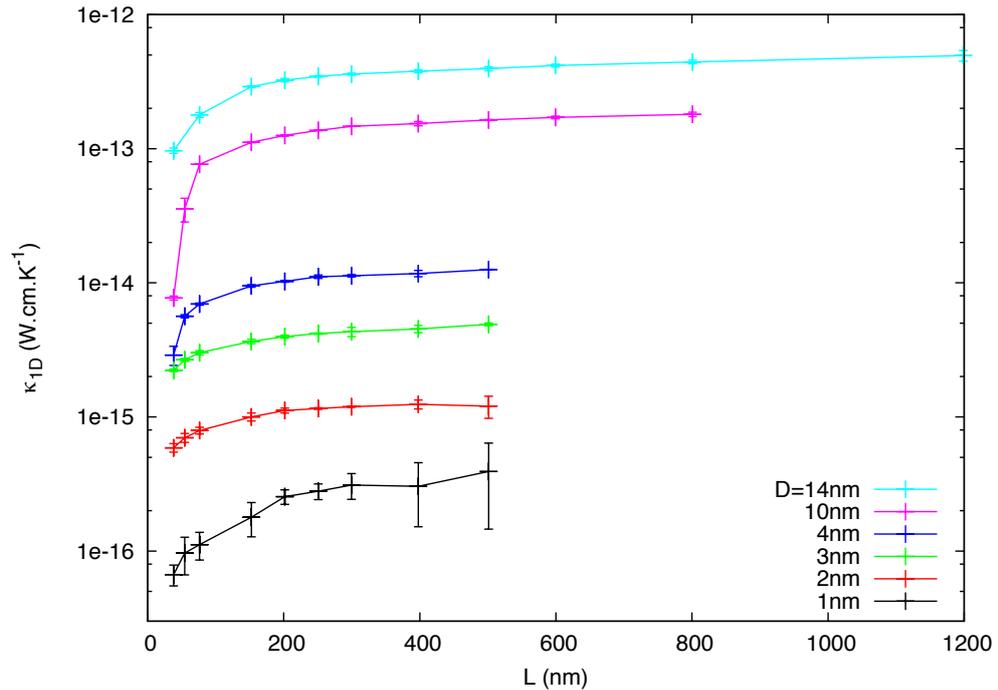


Figure 6.12: **Conductivité thermique 1D κ_{1D} des NF en fonction de la longueur L et du diamètre D de 1 à 14 nm.**

comme on l'attend des effets de confinement. A diamètre fixé, la conductivité thermique varie en fonction de la longueur jusqu'à un facteur 20 (diamètre de 10 nm). Une dépendance en longueur existe dans le matériau massif (Chap. 5) et s'explique par une accumulation progressive des contributions des plus longs libres parcours phononiques lorsque l'on augmente la longueur de la boîte de simulation. Cette dépendance en longueur dans les nanofils et les conséquences pour les libres parcours moyen sont discutés dans les paragraphes suivants.

dépendance
en L

6.5 RÉGIME DE CONDUCTION DANS LES NANOFILS

Dans la gamme de longueurs étudiées, la question se pose de savoir si le régime de Fourier est toujours valide. Pour y répondre, il faut vérifier si le profil en température et la décroissance de température entre les blocs chaud et froid sont conformes à l'équation de la chaleur, et donc du type des équations 6.8 et 6.10. Cette question est abordée dans le cas

du nanofil de plus grand diamètre ($D = 14$ nm). Ce choix est motivé par le fait que nous allons étudier la température dans des tranches de fil perpendiculaires à son axe. Le nombre d'atomes par tranche sera le plus élevé dans le fil le plus épais, et par conséquent les fluctuations de température y seront les plus faibles.

Nous avons choisi trois longueurs de nanofil : $L = 600$ nm, qui correspond à la région de saturation de la conductivité thermique en fonction de la longueur (voir Fig.6.12), et $L = 75$ et 150 nm qui se situent à deux points de la zone de variation de la conductivité thermique en fonction de la longueur.

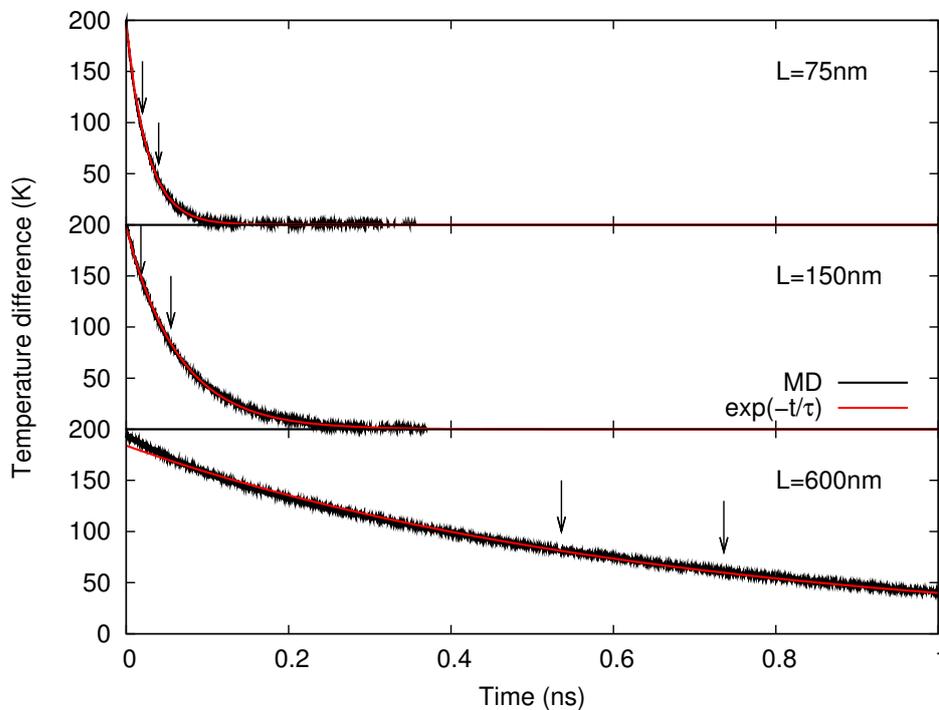


Figure 6.13: Différence en température dans la phase d'approche à l'équilibre pour le nanofil le plus épais ($D=14$ nm) et 3 longueurs ($L=75$, 150 et 600 nm). Les lignes noires sont les résultats de dynamique moléculaire. Les lignes rouges sont des exponentielles décroissantes ajustées sur les résultats de dynamique moléculaire.

Pour ces trois longueurs, la différence de température décroît de manière exponentielle en fonction du temps aux temps

décroissance

6.10. Ce comportement est mis en évidence en superposant une exponentielle décroissante $\propto \exp(-t/\tau)$ sur les courbes issues de la dynamique moléculaire (Fig. 6.13). On note toutefois un écart de la courbe aux temps faibles ($t < 50$ ps) pour la plus grande des longueurs. Cette déviation s'explique par la transition entre la phase 1 et la phase 2 de l'AEMD, au cours desquelles le profil de température est différent. On peut imaginer également que des ordres supérieurs ($m > 0$) dans la somme donnée dans l'équation 6.10 pourraient être visibles en tout début de décroissance. L'important est de n'exploiter que la décroissance de température après cette phase initiale.

Les intervalles d'étude du profil en température choisis selon ce critère sont indiqués par des flèches pour chaque longueur sur la Figure 6.13. Ces intervalles correspondent tous par ailleurs à une différence de température aux alentours de 100 K. Les profils de température moyennés le long de ces intervalles sont représentés sur la Figure 6.14. Les profils de température sont représentés sur la même échelle en z . Ils sont répétés suivant les conditions aux limites périodiques pour $L = 75$ et 150 nm. Des fonctions sinusoidales de la forme $T(z) = T_m + \Delta T \sin(2\pi z/L)$ (en rouge) se superposent parfaitement aux profils en température issus de la dynamique moléculaire (en noir). On peut donc en conclure que quelque soit la longueur, tout se comporte en conformité avec l'équation de la chaleur dans le nanofil. Le régime en présence est donc bien celui de Fourier, mais avec une valeur de conductivité thermique qui n'est pas celle du silicium massif.

*régime de
Fourier*

6.6 EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE À GRANDE LONGUEUR

6.6.1 Saturation ou pas à grande longueur ?

Nous en venons maintenant au débat sur la saturation ou non de la conductivité thermique à grande longueur. Comme on peut le voir sur la figure 6.12, nos résultats de conductivité

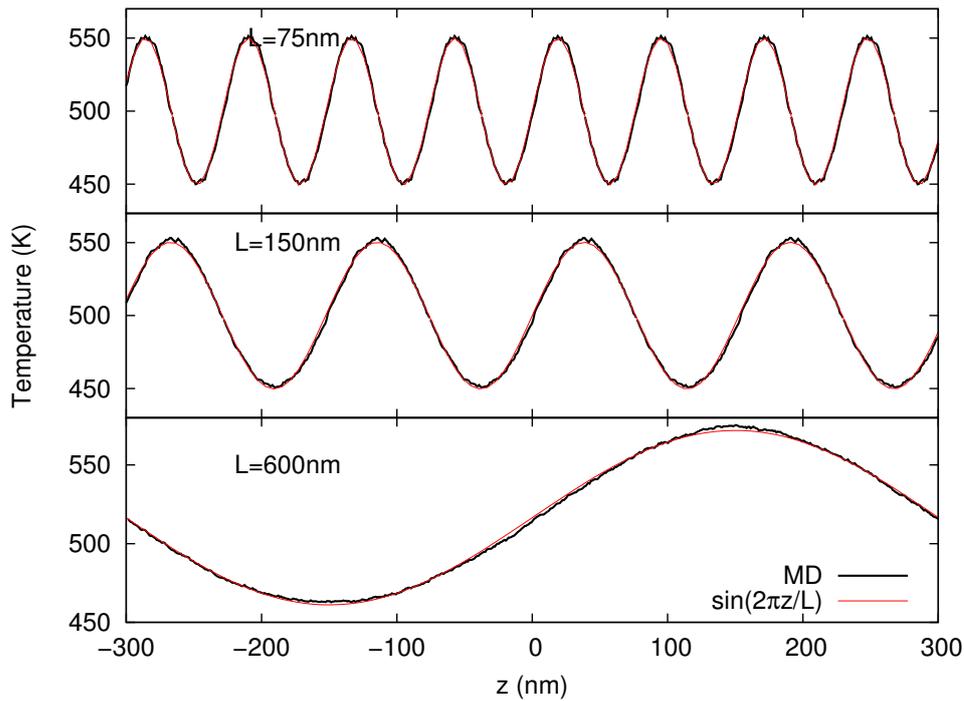


Figure 6.14: Profil de température dans des nanofils de $D = 14\text{nm}$ et de longueurs $L = 75, 150$ et 600nm . Les droites tracées en noir sont les résultats de dynamique moléculaire. Les lignes en rouge sont des sinusoides ajustées sur le profil de température obtenu en dynamique moléculaire.

thermique ne montrent pas de divergence à longueur élevée, mais saturent comme le montre le plateau obtenu quand la longueur du nanofil augmente. En particulier, regardons le cas du nanofil de diamètre $D = 2\text{nm}$ pour lequel le rapport longueur sur section est poussé à des valeurs très élevées (250). La Figure 6.15 montre que pour des longueurs dépassant 250 nm, la conductivité thermique reste constante. Toutefois, les barres d'erreur augmentent pour les deux plus longs nanofils ($L=400$ et 500nm). Ceci est dû au fait que pour ces fils très longs, un échauffement progressif du fil est observé, que nous attribuons à une relaxation à long terme de l'état de surface. La décroissance en température est donc exploitée sur un intervalle de temps restreint, ce qui augmente l'incertitude sur la détermination du temps de décroissance.

Le nanofil étudié sur la figure 6.15 a une section comparable à celle des nanofils (carrés) étudiés par N. Yang et al. [58] et X. Yang et al. [59]. Dans le premier de ces 2 travaux, la con-

*pas de
divergence en L
saturation*

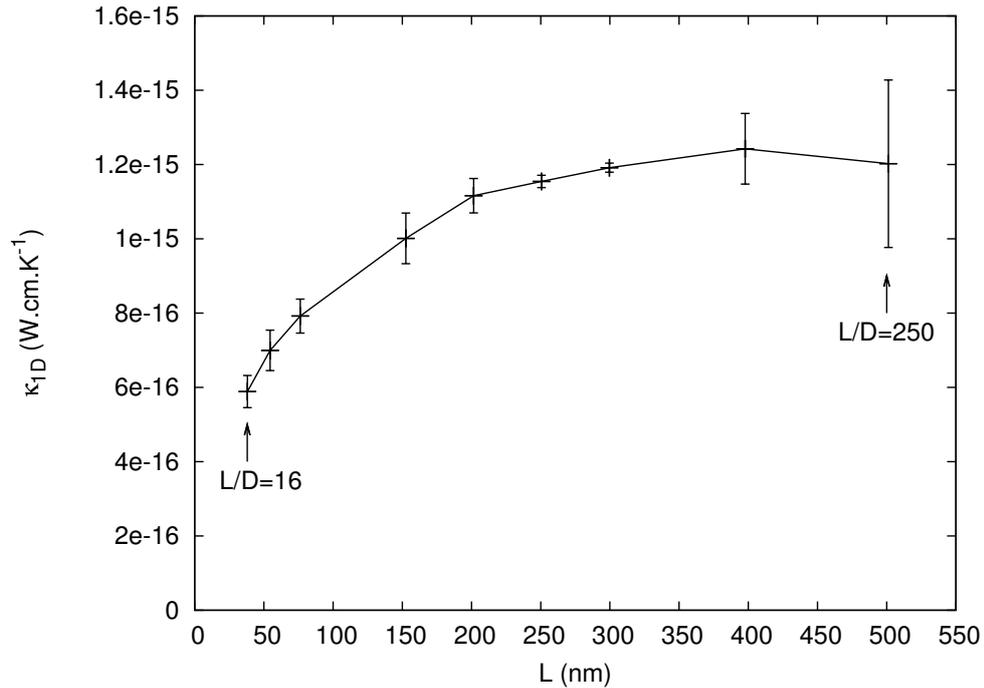


Figure 6.15: **Conductivité thermique 1D d'un nanofil de $D = 2$ nm en fonction de la longueur L .**

ductivité thermique double de $L = 200$ à $L = 400$ nm. Dans le second, la conductivité thermique double entre $L=200$ nm et $L=1000$ nm. Même avec une barre d'erreur plus grande à grande longueur, nos résultats ne montrent pas ce comportement.

L'origine de l'absence de saturation observée par N. Yang et X. Yang reste donc inexpliquée, mais n'est pas validée par les calculs que nous avons réalisés en AEMD. Notons enfin qu'il est possible d'extraire expérimentalement des valeurs finies de conductivité thermique, [51] ce qui ne va pas dans le sens d'une divergence de la conductivité thermique à grande longueur.

6.6.2 Comparaison avec la littérature

La dépendance en longueur de la conductivité thermique obtenue en AEMD est propre à la méthode. Elle est probablement différente de celle qui est observée avec la méthode directe. Les seules valeurs que l'on peut comparer

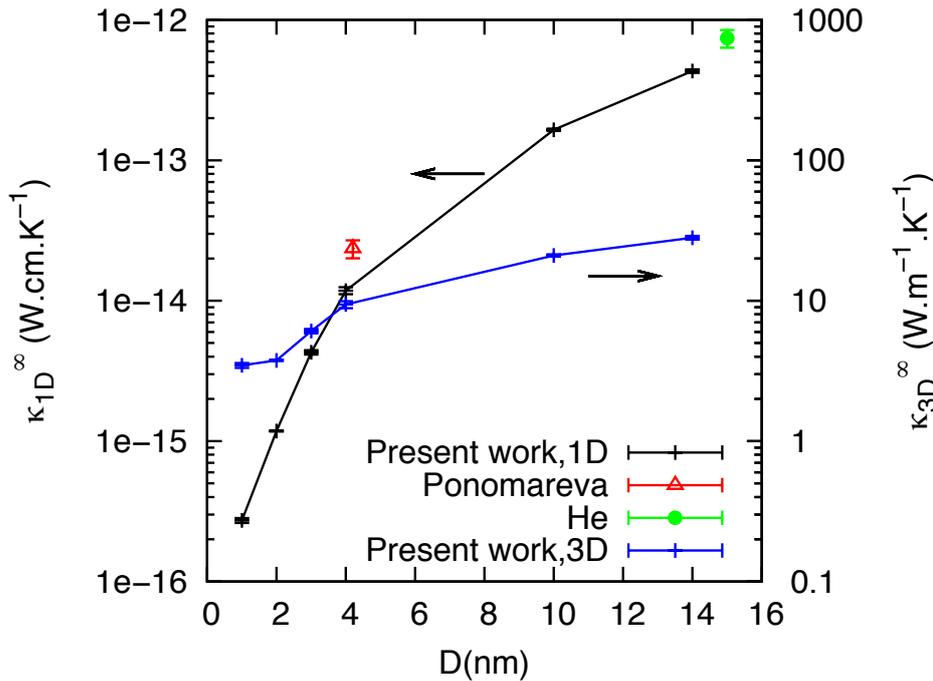


Figure 6.16: Conductivité thermique 1D et 3D à la saturation des courbes $\kappa(L)$ en fonction du diamètre (points en noir et en bleu). En rouge, les calculs de Ponomareva et al. [76]. En vert, les calculs de He et al. [71]. Les deux derniers calculs, obtenus en $W K^{-1} m^{-1}$ par les auteurs, ont été convertis en conductivité thermique 1D à l'aide de l'équation 6.12.

ensemble sont donc les valeurs de conductivité thermique à saturation, correspondant à des nanofils de longueur infinie. Le but de cette partie est de comparer nos résultats avec les résultats de la littérature obtenus par les méthodes de Green-Kubo ou la NEMD. La conductivité thermique qui correspond à un nanofil de diamètre donné mais de longueur "infinie" est représentée sur la Figure 6.16.

Afin de pouvoir comparer la conductivité thermique des nanofils à celle du silicium massif, il est possible d'obtenir une pseudo conductivité thermique κ en 3D en divisant la conductivité thermique 1D par la section S du nanofil en suivant la relation :

$$\kappa_{3D}(Wm^{-1}K^{-1}) = \frac{\kappa_{1D}(WmK^{-1})}{S(m^2)} \quad (6.12)$$

L'amplitude de variation est plus petite dans le cas de κ_{3D} que pour κ_{1D} , comme le montre la Figure 6.16 où les valeurs

comparaison

*Green
Kubo
NEMD*

en 3D obtenues à partir des valeurs en 1D sont tracées en bleu. Ceci devrait expliquer, du moins en partie, la quasi-absence de variation de $D = 2$ nm à 15 nm dans les résultats obtenus par Donadio et Galli avec la méthode directe [70, 71]. Pour $D = 1$ nm pourtant, l'augmentation de la conductivité thermique observée par Donadio et al. [70] et Ponomareva et al. [76] n'est pas observée à l'aide de notre approche. Dans ces nanofils, le nombre d'atomes par plan est très très petit (≈ 4). En d'autres termes, le coeur du nanofil n'existe quasiment pas. Le fait que la variation de la conductivité thermique ne soit pas monotone n'est donc pas significatif.

La conductivité thermique en 3D obtenue à partir des valeurs en 1D va de $\kappa_{3D} = 3.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $D = 1$ nm à $28 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour $D = 14$ nm. La conductivité thermique est donc réduite par rapport à celle du silicium massif, qui est égale à $\kappa_{\text{bulk}} = 145 \pm 2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ dans les mêmes conditions (potentiel de Tersoff, $T = 500$ K). La conductivité thermique est donc réduite d'un facteur ≈ 40 pour $D = 1$ nm et ≈ 5 pour $D = 14$ nm. Il n'est pas possible de comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux. En effet bien que des diamètres de nanofils de 10-15 nm sont utilisés en tant que NW-FETs, [61, 62, 63, 64, 65] et que par ailleurs des nanofils ultrafins de diamètre inférieur encore, de l'ordre de [3-5] nm [77, 78] sont fabriqués avec succès par des technologies de pointe, la conductivité thermique n'est mesurée que pour des diamètres minimum de 22 nm [51].

*section
carrée*

La plupart des nanofils étudiés par dynamique moléculaire ont une section carrée. Des différences sont attendues entre les résultats de nanofils à section carré et circulaire notamment en raison des différences sur les bords. En outre il faudrait fixer un paramètre de comparaison qui ne nous semble pas évident : faut-il comparer à aire identique ? à diamètre égal ? à côté égal ? Pour éviter des comparaisons hasardeuses, nous avons comparé les résultats obtenus en AEMD jusqu'à présent uniquement à des résultats de la littérature obtenus sur des nanofils à section circulaire. En complément, nous avons mené un calcul supplémentaire sur une géométrie de nanofil à section carrée.

*section
circulaire*

La figure 6.17 présente le résultat obtenu en AEMD pour un nanofil de section $S = 2.2 \times 2.2 \text{ nm}^2$, que nous allons comparer aux résultats de Wang et al. [72] réalisés sur des nanofils identiques, étudiés à la même température (500 K) avec le même potentiel interatomique (Tersoff) mais avec la méthode NEMD. Nous obtenons une conductivité thermique

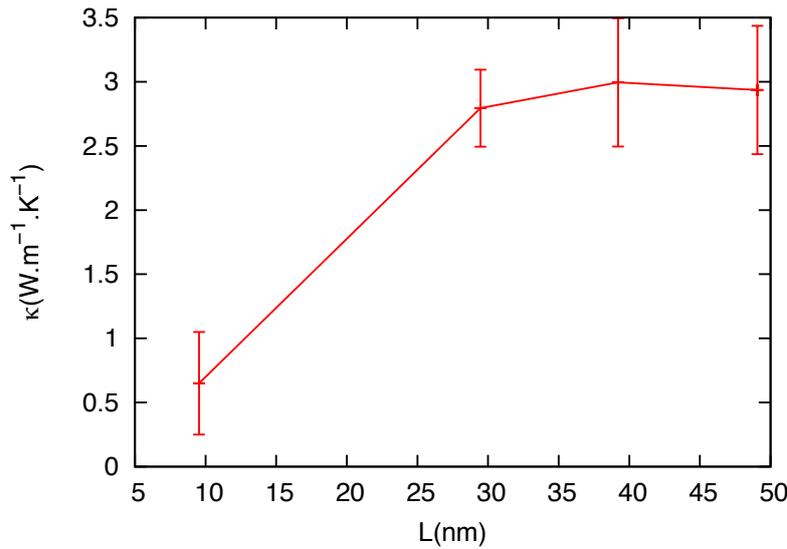


Figure 6.17: Conductivité thermique d'un nanofil de section $S = 2.2 \times 2.2 \text{ nm}^2$ en fonction de la longueur.

3D κ_{3D} égale à $3 \pm 0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (pour $L \geq 30 \text{ nm}$, la conductivité thermique ne dépend plus de la longueur). Cette valeur est en accord raisonnable avec le résultat de conductivité thermique extrapolée de Wang et al. [72] ($2.3 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Revenons maintenant à la comparaison de notre étude systématique sur les nanofils à section circulaire. Il n'y a pas de résultat dans la littérature réalisé dans les mêmes conditions strictement, c'est-à-dire à même potentiel interatomique et même température. Toutefois deux travaux sont réalisés dans des conditions suffisamment proches pour retenir notre attention. Il s'agit tout d'abord des travaux de Ponomareva et al. [76] sur des nanofils à section circulaire orientés selon la direction [111]. Ils utilisent un potentiel interatomique différent, celui de Stillinger-Weber [79], qui donne des valeurs

comparable

de conductivité thermique plus élevées pour le silicium massif (voir Chap. 5). Ponomareva et al. obtiennent une conductivité thermique qui s'élève à $17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $D = 4.2 \text{ nm}$. Transformée en conductivité thermique 1D, cette valeur correspond à $2 \times 10^{-14} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, en accord avec nos résultats (voir Fig. 6.16). He et Galli d'autre part obtiennent une réduction de conductivité thermique d'un facteur 3-4 pour des nanofils cylindriques de diamètre égal à 15 nm étudiés avec le potentiel de Tersoff. Toutefois l'étude est réalisée à température ambiante. Nous avons appliqué ce même ratio à la conductivité thermique du silicium massif décrit avec le potentiel de Tersoff à 500 K ($\approx 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et nous avons converti la valeur en une conductivité thermique 1D ($\kappa_{1D} = 7 \times 10^{-13} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ce point, placé sur la Fig. 6.16, est également en accord avec nos propres calculs.

En conclusion, les résultats que nous obtenons sont en bon accord avec les données issues de la littérature.

6.7 LIBRES PARCOURS PHONONIQUES DANS LES NANOFILS

LPM

Comme discuté dans le chapitre 5, la dépendance en longueur de la conductivité thermique obtenue par AEMD est due à une coupure à la valeur L de la distribution des libres parcours phononiques. Quand L augmente, la conductivité thermique augmente jusqu'à ce qu'une longueur seuil (L_{seuil}) soit atteinte. Au-delà de L_{seuil} , la conductivité thermique est constante et résulte de toute la distribution des LPM des phonons. La valeur de L_{seuil} correspond à la limite supérieure de la distribution de LPM de phonons dans le matériau: Λ_{max} , et nous donne donc une information très importante sur cette distribution. Les courbes $\kappa_{1D} = f(L)$ tracées sur la figure 6.12 sont ainsi utilisées afin d'obtenir la valeur de Λ_{max} en fonction du diamètre du nanofil (Fig. 6.18). Les libres parcours phononiques maximaux sont compris dans l'intervalle $[100-800] \text{ nm}$ pour les diamètres de nanofils que nous avons étudiés. Ces valeurs sont plus petites que dans le silicium massif. En effet en utilisant la même méthode, il nous a été impossible d'atteindre la sat-

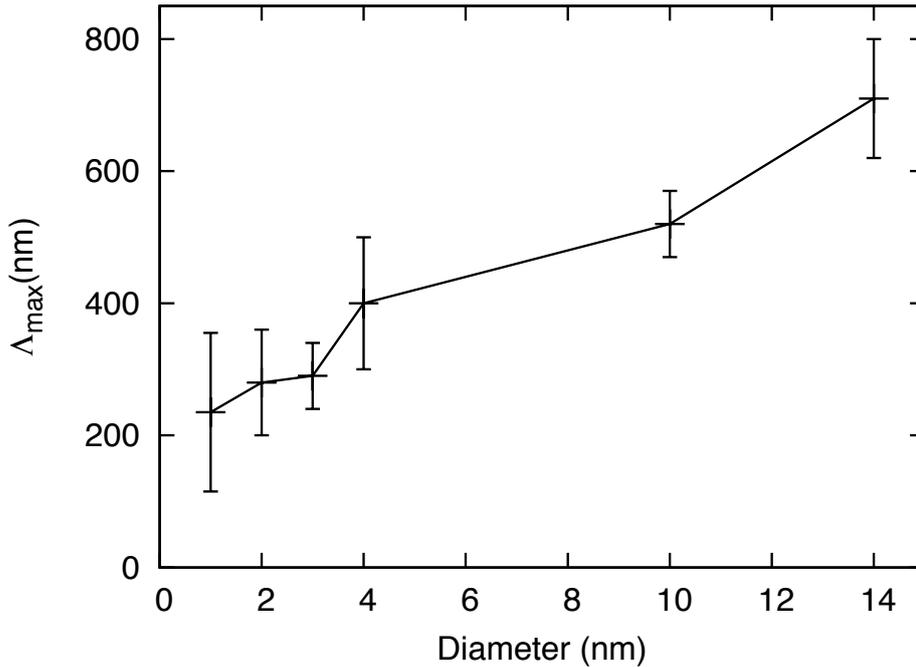


Figure 6.18: Libre parcours phononique maximal en fonction du diamètre des nanofils.

uration de la courbe $\kappa(L)$ même pour la taille de boîte la plus longue, $L = 1.2 \mu\text{m}$. D'autres calculs de la littérature [42, 44] montrent que la distribution de LPM s'étend jusque $10 \mu\text{m}$ dans le silicium massif. Malgré des libres parcours phononiques très réduits par rapport au silicium massif, ils restent toutefois relativement élevés, et d'environ 100 fois la valeur du diamètre du nanofil. Ces valeurs élevées ouvrent une piste pour améliorer la dissipation de l'échauffement dans les transistors à base de nanofils. En effet, il faudrait tenter de préserver au maximum ces longs libres parcours phononiques à l'aide d'un état de surface aussi lisse que possible.

Pour apporter une quantification de la contribution de ces longs libres parcours phononiques à la conductivité thermique, nous présentons un histogramme (Fig. 6.19) de la contribution à la conductivité thermique totale des premier, deuxième, troisième et quatrième quart de la distribution de libres parcours phononiques. Pour les 3 diamètres, la distribution est approximativement la même : 60 à 70 % de la conductivité thermique est apportée par les libres parcours phononiques de 0 à $\Lambda_{\max}/4$; 25 % de la conductivité ther-

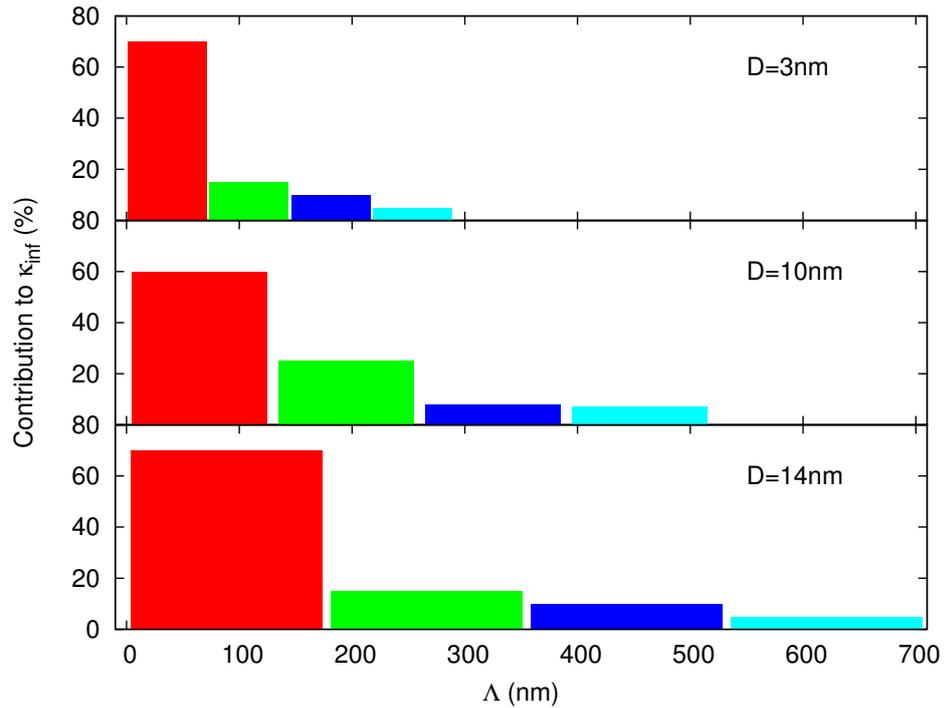


Figure 6.19: Contribution à la conductivité thermique en fonction des libres parcours des phonons dans des nanofils de diamètre égal à $D = 3, 10$ et 14 nm.

mique est apportée par ceux situés entre $\Lambda_{\max}/4$ et $3.\Lambda_{\max}/4$; les libres parcours phononiques les plus longs, situés de $3.\Lambda_{\max}/4$ à Λ_{\max} contribuent à $\approx 5\%$ de la conductivité thermique totale.

Pour les nanofils, les plus fins ($D = 3$ nm), 30 % de la conductivité thermique est fournie par les libres parcours phononiques compris dans l'intervalle $[75:300]$ nm. On passe à l'intervalle $[150:500]$ nm pour $D = 10$ nm et $[200:700]$ nm pour $D=14$ nm.

6.8 DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE

Jusqu'à présent, la température a été maintenue constante à $500 \sim$ K. Nous avons étudié l'effet de la température sur des nanofils de diamètre $D = 2$ nm de longueur variable. Le résultat pour $T = 300, 500$ et 1000 K et pour des longueurs L comprises entre 37 nm et 201 nm sont présentés sur la figure 6.20. Cette figure montre clairement que la conductivité ther-

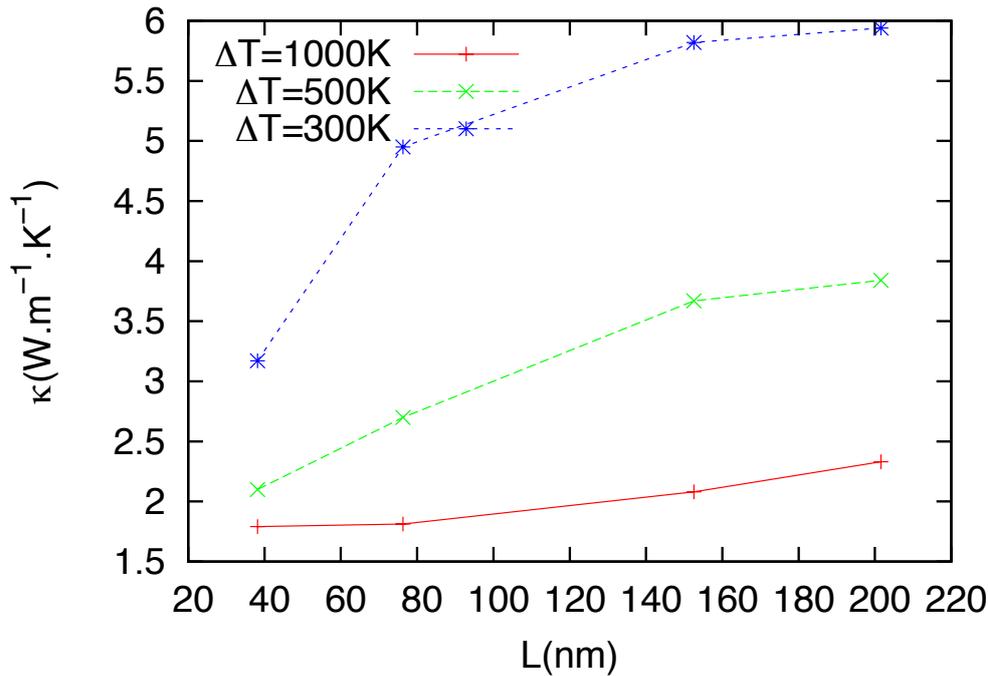


Figure 6.20: **Conductivité thermique en fonction de la longueur d'un nanofil de diamètre $D = 2$ nm, pour des températures de 300, 500 et 1000 K.**

mique est réduite lorsque la température augmente, comme on pouvait s'y attendre, et comme c'est le cas déjà pour le silicium massif (voir Chap. 5).

$\kappa(T)$

6.9 CONCLUSION

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre les calculs de conductivité thermique effectués avec la méthode AEMD pour des nanofils de silicium cylindriques à surface lisse, de diamètre compris entre 1 et 14 nm, et de longueurs s'élevant jusqu'à 1.2 μm . Le transitoire de température est analysé afin d'extraire une conductivité thermique 1D. Le transitoire de température et la distribution spatiale de la température sont conformes à la solution de l'équation de la chaleur, ce qui nous permet de conclure que le régime de Fourier est toujours valide. La conductivité thermique 1D sature à grande longueur. Elle s'étend sur 3 ordres de

*régime
de Fourier
validé*

grandeurs pour les diamètres étudiés. Ces valeurs concordent avec la littérature lorsque l'on extrapole les valeurs bibliographiques pour les rendre comparables à notre travail. Enfin la dépendance en longueur de κ permet de déterminer les libres parcours phononiques maximaux. Il est montré que, bien que ceux-ci diminuent par rapport au silicium massif, ils persistent à des valeurs élevées de quelques centaines de nanomètres.

CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉS ET RUGUEUX

Contents

7.1	Introduction	91
7.2	Conductivité thermique de nanofils de silicium évidés	92
7.3	Conductivité thermique de nanofils rugueux	97
7.3.1	Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium massif	97
7.3.2	Dépendance en température de la conductivité thermique des nanofils lisses et rugueux	100
7.3.3	Comparaison entre les approches AEMD et fonction de Green	103
7.4	Conclusion	105

7.1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent nous a permis d'avoir une vision claire du transport de chaleur dans les nanofils de silicium les plus parfaits, c'est-à-dire à surface lisse et cœur sans défaut. Le but de ce chapitre est, partant de ce point, d'apporter quelques modifications de structures au niveau du cœur et/ou de la surface. Le but est i) de comprendre l'impact de ces modifications sur la conductivité thermique, afin de mieux maîtriser ces phénomènes, ii) d'étudier des solutions permettant de réduire davantage la conductivité thermique, dans le but d'une application à la thermoélectricité et iii) d'estimer l'impact d'une structure de surface plus réaliste.

*nanofils
lisses
évidés*

*nanofils
rugueux*

Nous commençons par étudier des nanofils nanostructurés obtenus à partir des nanofils cylindriques à surface lisse étudiés dans le chapitre précédent, mais dont le cœur est évidé. Puis, nous présentons une étude sur des nanofils à surface rugueuse et à section carrée. Dans ce contexte il est généralement admis que la rugosité de surface participe grandement à rehausser les performances thermoélectriques des nanostructures notamment des nanofils de silicium [53]. Cette deuxième partie a pris place dans le projet ANR Noodles qui finance ma thèse pour moitié. Il nous a permis de confronter les résultats de deux approches de simulation appliquées à l'étude de la même structure atomique afin d'identifier le poids des effets de collision interne et en surface en fonction de la température.

7.2 CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS DE SILICIUM ÉVIDÉS

réduire κ

La conductivité thermique reste élevée dans les nanofils à surface lisse que nous avons étudiés au chapitre précédent, à peu près $20 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le nanofil de diamètre égal à 10 nm. Pour la thermoélectricité, il est nécessaire de réduire davantage la conductivité thermique. He et Galli [71] ont exploré deux modifications du cœur des nanofils (Fig. 7.1). Le nanofil N8 présente des trous de diamètre égal à 1 nm, alors que le nanofil N9 est composé de grains, et présente donc des joints de grain. La conductivité thermique diminue d'un facteur 4 avec les trous, et d'un facteur 10 avec les grains. Dans la perspective d'une application thermoélectrique, pour laquelle la conductivité électrique doit être préservée, la présence de trous et de joints de grain n'est pas favorable. Gao et al. [80] montrent quant à eux qu'augmenter la taille de la coquille amorphe autour d'un cœur cristallin dans un nanofil de silicium à section circulaire permet de diminuer κ d'un facteur 6 (Fig. 7.2).

La figure 7.3 présente un autre type de nanostructuration, consistant à évider le cœur des nanofils. Le nanofil de diamètre égal à $D = 10 \text{ nm}$ est évidé d'un cylindre de 2, 4 ou 6 nm de diamètre (D_e). La coupe du nanofil prendra donc la

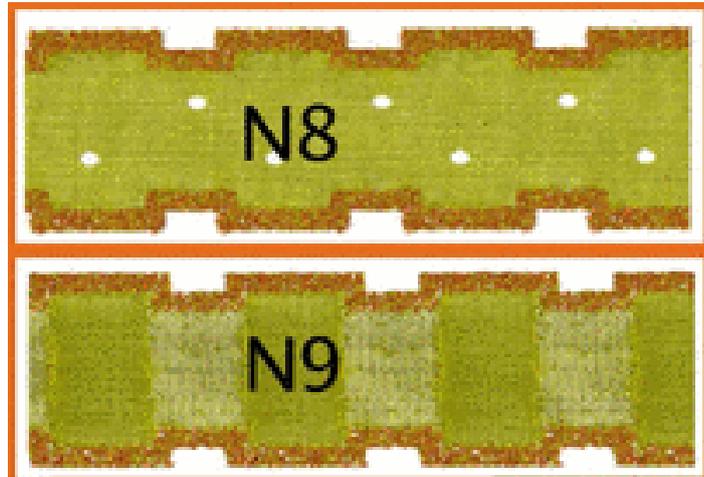


Figure 7.1: Nanofil de silicium présentant des défauts dans le cœur : trous pour le N8, et joints de grain pour le N9. *Issu de : Réf. [71]*

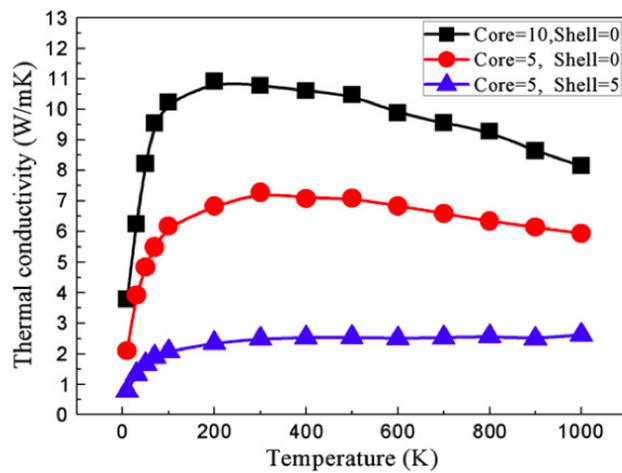


Figure 7.2: Conductivité thermique de nanofils de silicium avec (Shell \neq 0) ou sans couche amorphe (Shell=0). *Issu de : Réf. [80]*

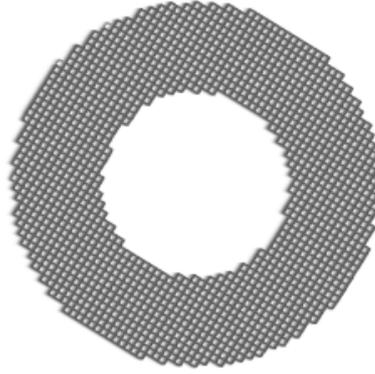


Figure 7.3: Nanofil de silicium de 10 nm de diamètre dont le cœur est évidé.

forme d'une couronne d'épaisseur variable. Les calculs sont effectués dans les mêmes conditions que pour les nanofils lisses, à savoir avec le même potentiel interatomique de Tersoff et à $T=500\text{K}$ afin de pouvoir comparer les résultats avec celui du nanofil de diamètre $D=10\text{nm}$ déjà étudié. La figure 7.4 montre un exemple de décroissance de température dans la phase 2 de l'AEMD, qui suit une loi exponentielle décroissante. La figure 7.5 montre quand à elle que le profil de température correspondant est sinusoïdal. On peut donc utiliser la relation issue de l'équation de la chaleur dans un nanofil pour déterminer la conductivité thermique (Eq. 6.11), rappelée ci-dessous :

$$\kappa_{1D} = \frac{3Nk_B L}{4\pi^2} \frac{1}{\tau} \quad (7.1)$$

qui peut-être convertie en une conductivité 3D suivant l'équation 6.12 rappelée ci-dessous :

$$\kappa_{3D}(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}) = \frac{\kappa_{1D}(\text{WmK}^{-1})}{S(\text{m}^2)} \quad (7.2)$$

avec la section S égale dans le cas présent à :

$$S = \frac{\pi}{4}(D^2 - D_e^2) \quad (7.3)$$

La figure 7.6 montre la dépendance en longueur de la conductivité thermique (3D) des différents nanofils évidés.

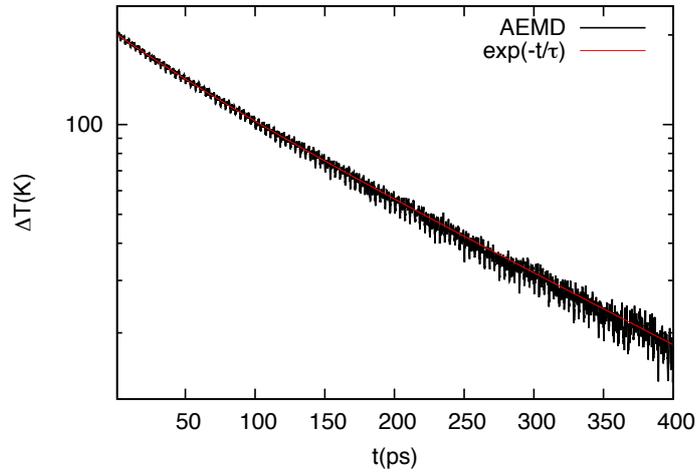


Figure 7.4: Décroissance en température de la phase 2 de l'AEMD dans un nanofil avec un évidement de $D = 6$ nm et ajustement par une exponentielle décroissante $\exp(-t/\tau)$.

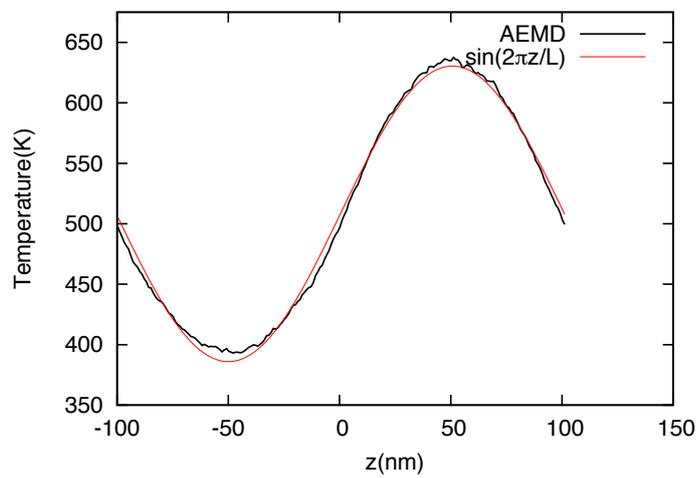


Figure 7.5: Profil de température moyenné entre 25 et 50 ps de la phase 2 de l'AEMD dans un nanofil avec un évidement de $D = 6$ nm et ajustement par une sinusoïde $\sin(-2\pi z/L)$.

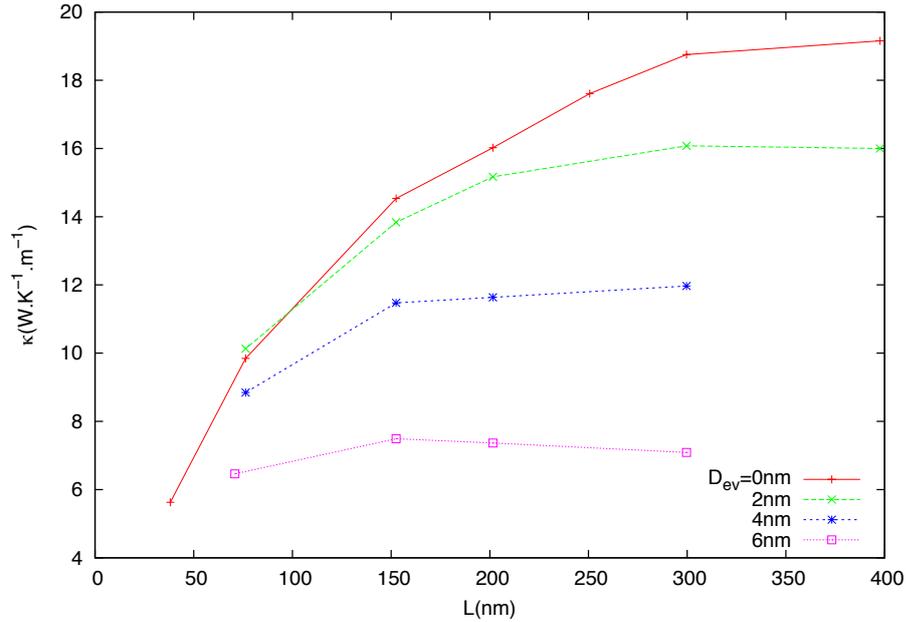


Figure 7.6: Dépendance en longueur de nanofils de silicium évidés.

La saturation des courbes est obtenue pour chaque cas. De plus, elle se produit pour des longueurs d'autant plus petites que le volume enlevé est important : vers 150 nm pour un évidement de 6 ou 4 nm de diamètre, vers 250 nm pour un évidement de 2 nm de diamètre, alors qu'elle se produit vers 300 nm pour le nanofil plein. De même, la conductivité thermique à saturation diminue lorsque le volume enlevé augmente: on passe de $\kappa_{\text{plein}} = 19 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le nanofil plein, à $\kappa_{2\text{nm}} = 16 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le nanofil évidé d'un cylindre de 2 nm de diamètre, à $\kappa_{4\text{nm}} = 12 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le nanofil évidé d'un cylindre de 4 nm de diamètre et à $\kappa_{6\text{nm}} = 7 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour le nanofil évidé d'un cylindre de 6 nm de diamètre.

réduction V
réduction κ

La réduction de volume du nanofil réduit la conductivité thermique de manière prononcée. Par exemple par rapport au nanofil plein de $D=10\text{nm}$ le nanofil évidé de $D_{\text{e}} = 2 \text{ nm}$ voit sa conductivité réduite de 16% alors que sa section est réduite de 4%. Le nanofil évidé de $D_{\text{e}} = 4 \text{ nm}$ voit sa conductivité réduite de 37% alors que sa section est réduite de 16%. Enfin, le nanofil évidé de $D_{\text{e}} = 6 \text{ nm}$ voit sa conductivité réduite de 63% alors que sa section est réduite de 36%.



Figure 7.7: Nanofil de silicium à surface rugueuse. Section carrée $S = 5 \times 5 \text{ nm}^2$, longueur $L = 100 \text{ nm}$. 2 structures différentes ont été créées, avec des amplitudes de rugosité de $\Delta_r = 0.2$ et 0.4 nm

L'évidement semble donc assez efficace pour réduire la conductivité thermique. Il ne doit toutefois pas être facile de réaliser cet évidement de manière expérimentale, et il faudrait être vigilant sur la fragilité mécanique de la structure. Il n'y a pas à notre connaissance de réalisation expérimentale faite dans ce sens à l'heure actuelle. Toutefois la technique a été utilisée par plusieurs groupes sur des membranes, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

évidement efficace

7.3 CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE NANOFILS RUGUEUX

Dans cette partie, la conductivité thermique de nanofils de silicium à surface rugueuse (Fig. 7.7) est étudiée en fonction de la température avec deux approches de simulation, l'AEMD et les fonctions de Green [81, 82]. Cette structure de nanofils a été créée par A. Cresti, co-auteur de la référence [81] et partenaire de l'ANR Noodles.

Avant de présenter et discuter la conductivité thermique des nanofils, nous commençons par rappeler la dépendance en température de la conductivité thermique du silicium massif.

dépendance en T

7.3.1 Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium massif

La conductivité thermique du silicium varie sur 3 ordres de grandeur et elle est représentée sur la figure 7.8 en fonction de la température T . Elle est maximale aux alentours de

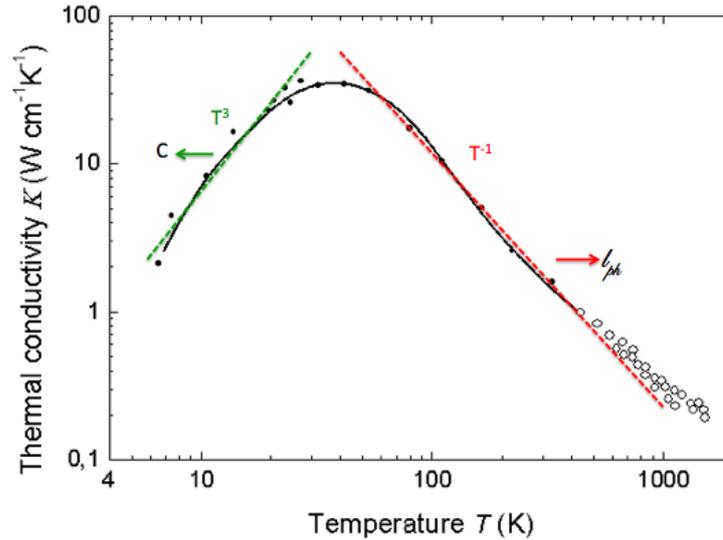


Figure 7.8: **Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium.** Mesures issues de : <http://www.ioffre.ru/SVA/NSM/Semicond/Si>

30 – 40 K, et présente clairement 2 régimes. A basse température, c'est-à-dire pour $T < 40$ K, la conductivité thermique augmente avec la température en suivant une loi en T^3 , alors qu'à haute température, elle diminue en fonction de la température selon une loi en T^{-1} . Afin d'expliquer ces deux régimes, revenons à la formulation obtenue grâce à la théorie cinétique (voir Chap. 3) :

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l_{ph} \quad (7.4)$$

La dépendance en température de la capacité thermique des matériaux est présentée sur la figure 2.1, celle du libre parcours moyen est schématisé sur la figure 3.7. A basse température, la courbe de l_{ph} est plate pour un matériau réel à dimension finie, et la dépendance en température de κ est celle de C , en T^3 . A haute température, la courbe de C est plate, et la dépendance en température de κ est celle de l_{ph} , en T^{-1} .

En dynamique moléculaire, la dépendance en T^{-1} à haute température est effectivement obtenue, comme on peut le voir sur la figure 7.9, qui reprend les résultats présentés dans le chapitre 5.

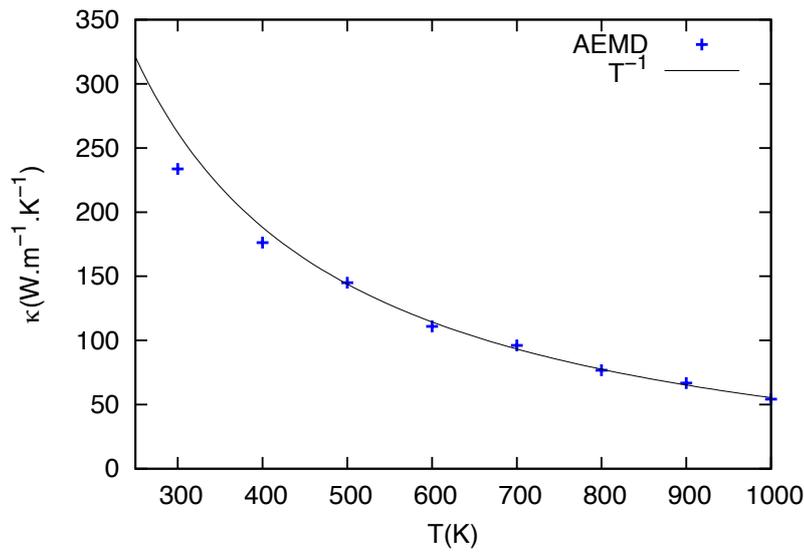


Figure 7.9: Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium obtenu par dynamique moléculaire avec le potentiel de Tersoff, et ajustement par une loi en T^{-1} .

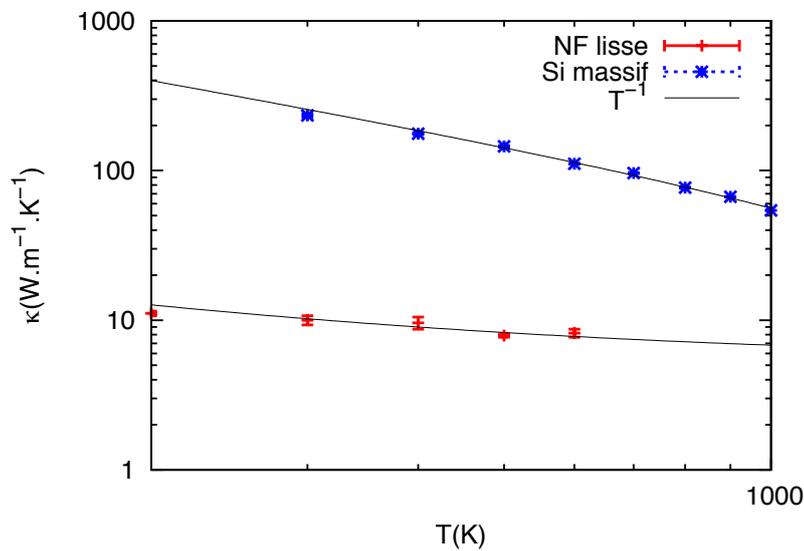


Figure 7.10: Dépendance en température de la conductivité thermique du silicium massif et d'un nanofil de silicium lisse, et ajustement par des lois en T^{-1} .

L'évolution en T^{-1} est parfaitement reproduite aux températures supérieures à la température de Debye (645 K). Aux basses températures toutefois, la dynamique moléculaire ne permet pas de reproduire le comportement en T^3 . En effet, c'est une approche de simulation classique, et la capacité thermique est donc constante et égale à $C = 3Nk_B$. Les effets quantiques lorsqu'ils sont pris en compte, par exemple dans le modèle de Debye via la distribution des états selon la statistique de Bose-Einstein, permettent d'expliquer la variation en T^3 à basse température.

7.3.2 Dépendance en température de la conductivité thermique des nanofils lisses et rugueux

La conductivité thermique des nanofils a ensuite été calculée en AEMD en fonction de la température pour les nanofils de section carrée $S = 5 \times 5 \text{ nm}^2$, longueur $L = 100 \text{ nm}$, dans le cas d'une surface lisse, et de surfaces rugueuses avec les deux amplitudes de rugosité.

La figure 7.10 montre que la conductivité thermique du nanofil lisse suit la même variation que celle du silicium massif, et qu'elle est environ 20 fois plus petite.

*collisions
phonon-phonon*

Les collisions phonon-phonon intrinsèques, à l'origine de cette évolution en T^{-1} semblent également la principale origine de la conductivité thermique des nanofils lisses.

Revenons maintenant aux nanofils rugueux. Les figures 7.11 et 7.12 présentent la décroissance en température et le profil de température le long de l'axe pour le nanofil rugueux avec l'amplitude de rugosité $\Delta_r = 0.2 \text{ nm}$. A nouveau, les évolutions spatiales et temporelles sont conformes à l'équation de la chaleur, et nous pouvons utiliser les mêmes relations que pour les autres nanofils pour déterminer la conductivité thermique.

*effet de
rugosité*

La conductivité thermique des 3 sortes de nanofils est présentée sur la figure 7.13. L'effet de la rugosité est de réduire la conductivité thermique des nanofils. Cet effet est conforme à l'image simplifiée que l'on peut avoir du transport de chaleur

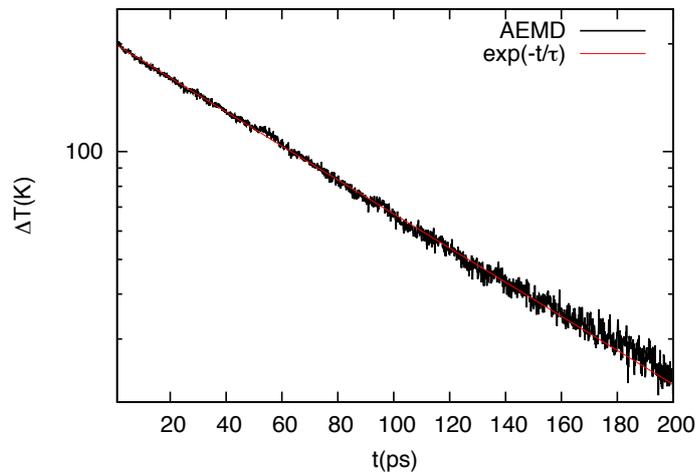


Figure 7.11: Décroissance en température de la phase 2 de l'AEMD dans un nanofil rugueux et ajustement par une exponentielle décroissante $\exp(-t/\tau)$.

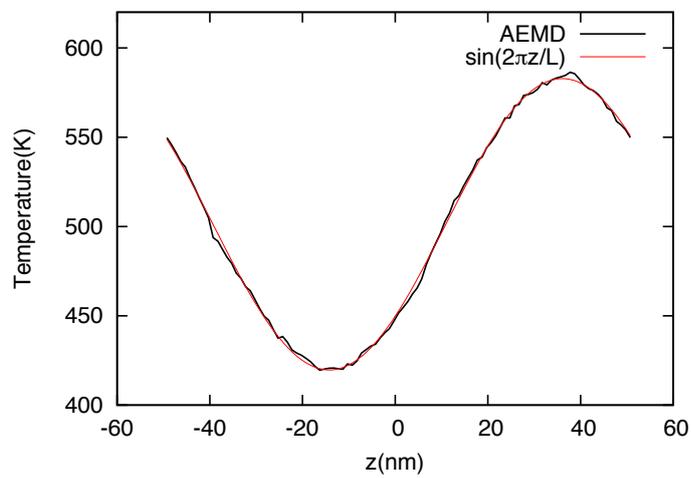


Figure 7.12: Profil de température moyenné entre 25 et 100 ps de la phase 2 de l'AEMD dans un nanofil rugueux et ajustement par une sinusoïde $\sin(-2\pi z/L)$.

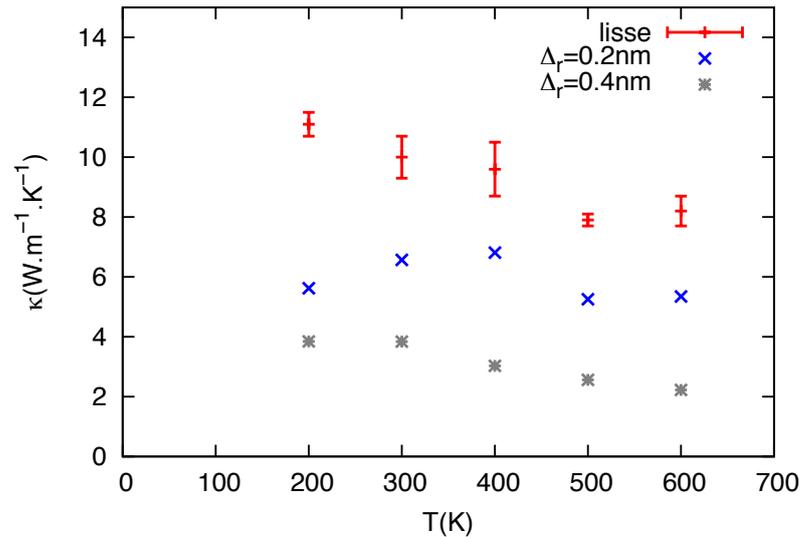


Figure 7.13: Dépendance en température de la conductivité thermique obtenue par AEMD des nanofils lisse et rugueux de section $S = 5 \times 5 \text{ nm}^2$ et de longueur $L = 100 \text{ nm}$.

dans les 2 types de fils: la surface lisse provoque des réflexions spéculaires, ce qui n'altère pas la résistance thermique, alors que des réflexions diffusives à la surface des nanofils lisses réduisent la conductivité thermique car une partie du flux de chaleur est rétrodiffusée (voir Fig. 3.9). Par ailleurs, la conductivité thermique diminue lorsque l'amplitude de rugosité augmente. La conductivité thermique du nanofil lisse est réduite d'un facteur 2 avec une rugosité $\Delta_r = 0.2 \text{ nm}$, et la valeur à $\Delta_r = 0.4 \text{ nm}$ est elle-même la moitié de la valeur à $\Delta_r = 0.2 \text{ nm}$.

Pour ce qui est de la dépendance en longueur du nanofil rugueux avec $\Delta_r = 0.4 \text{ nm}$ à $T=500\text{K}$, elle est obtenue en répliquant le motif "unitaire" de longueur $L = 100 \text{ nm}$. La valeur de conductivité thermique ne varie pas: la courbe $\kappa(L)$ sature à une valeur de $4.8 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour 100 nm et montre une même valeur pour une longueur de fil de 200 nm .

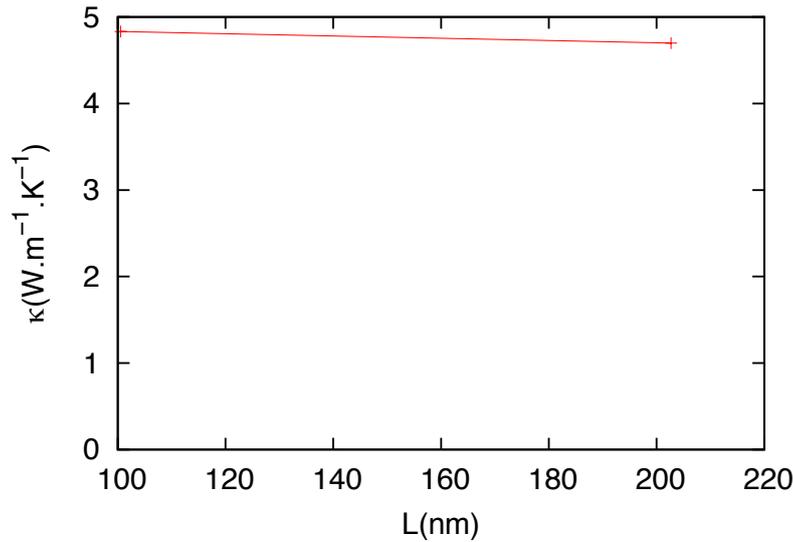


Figure 7.14: Dépendance en longueur de la conductivité thermique obtenue par AEMD du nanofil rugueux ($\Delta_r = 0.4$ nm) de section $S = 5 \times 5$ nm² à 500K.

7.3.3 Comparaison entre les approches AEMD et fonction de Green

La conductivité thermique des nanofils rugueux a été déterminée par Pala et Cresti [81]. Les résultats sont présentés sur la figure 7.15. L'approche utilisée par Pala et Cresti, à base du formalisme des fonctions de Green, reposent sur des hypothèses de calcul qui diffèrent de celles que nous avons en AEMD sur 2 points :

1. les états phononiques sont peuplés suivant la statistique de Bose-Einstein. Cela explique la courbure des courbes à basse température;
2. le transport des phonons est ballistique (approximation harmonique), il n'y a pas de collisions phonon-phonon intrinsèques, ce qui se justifie dans le cas des nanofils rugueux si on considère que l'origine de la résistivité vient uniquement des collisions en surface.

On peut discuter de cette deuxième hypothèse en comparant les résultats des 2 approches de simulation. A basse température (200 et 300K), les 2 calculs sont en très bon accord :

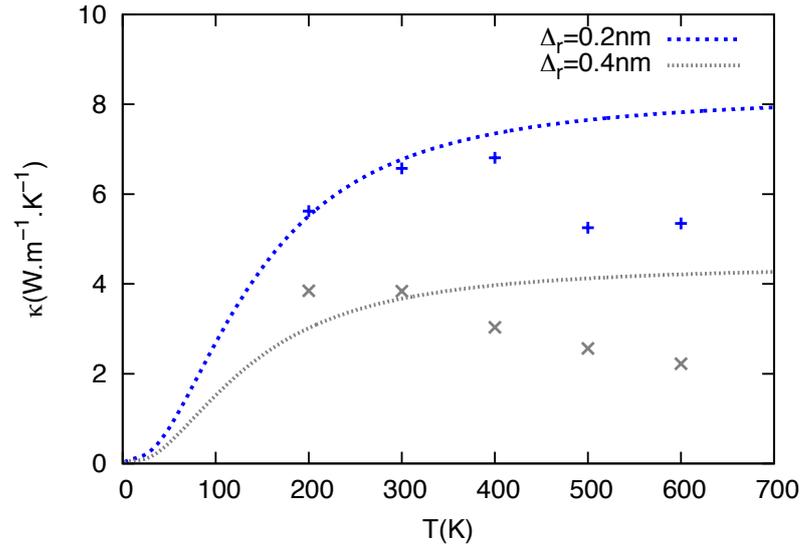


Figure 7.15: Dépendance en température de la conductivité thermique de nanofils rugueux ($\Delta_r = 0.2$ ou 0.4 nm) calculée en AEMD (points) et par fonctions de Green (lignes).

les effets quantiques sont donc négligeables (puisque la dynamique moléculaire n'en rend pas compte), et la conductivité thermique est principalement due aux diffusions en surface (puisque l'approche par fonctions de Green ne contient pas les diffusions phonon-phonon). Lorsque la température augmente, on observe le même écart entre les conductivités thermiques des 2 nanofils, signe une fois encore que l'effet de la surface est reproduit de manière similaire par les 2 approches de calcul. Toutefois, on obtient des conductivités thermiques plus petites en AEMD que dans l'approximation harmonique, et l'écart augmente avec la température. On peut donc en déduire qu'à partir de 400 - 500 K, les collisions phonon-phonon ne sont plus négligeables dans la conductivité totale. A ces températures, les vibrations atomiques explorent des régions du paysage énergétique davantage éloignées du minimum, et dans lesquelles l'anharmonicité ne peut plus être négligée.

*diffusion
en surface*

*approximation
harmonique*

anharmonicité

7.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, des nanofils moins parfaits que dans le chapitre précédent ont été étudiés. On peut toujours appliquer la méthodologie AEMD, car dans tous les cas la différence de température en fonction du temps, et le profil de température le long de l'axe du fil, sont conformes à la solution de l'équation de la chaleur. La conductivité thermique est réduite dans les deux cas étudiés, que l'on introduise des défauts dans le cœur du nanofil ou une rugosité d'interface. En comparant avec une autre approche de simulation, on peut estimer que les effets anharmoniques, à l'origine des collisions phonon-phonon, ont une contribution non négligeable à partir de 500 K, en tout cas pour les dimensions étudiées.

Part IV

LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES
MEMBRANES

CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE MEMBRANES DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉES

Contents

8.1	Introduction : les dispositifs thermoélectriques en silicium	107
8.2	Etat de l'art sur les membranes nanostructurées	108
8.2.1	Etat de l'art expérimental	108
8.2.2	Simulations par dynamique moléculaire	112
8.3	Membrane pleine	113
8.4	Membranes évidées	117
8.5	Conclusion et perspectives	121

8.1 INTRODUCTION : LES DISPOSITIFS THERMOÉLECTRIQUES EN SILICIUM

La thermoélectricité est en passe de devenir un domaine incontournable pour gérer la transition énergétique et apporter une solution "propre" à l'abandon des énergies fossiles surexploitées qui connaissent et vivent aujourd'hui leurs termes. Il s'agit alors de trouver une alternative stratégique, innovante et intelligente capable de produire de l'énergie renouvelable. La chaleur est l'énergie la plus produite dans le monde et ses déchets sont comptés aussi parmi les plus répandus sur notre planète. Récolter ses déperditions en vue de créer une énergie réutilisable constitue un enjeu majeur dans une société de plus en plus connectée et consommatrice d'énergie. Afin d'exploiter à nouveau la chaleur émise, des matériaux technologiques abondants, peu coûteux, "propres" pour l'environnement et adaptés à leur fonction sont requis. Le silicium constitue un des principaux matériaux suscep-

*transition
énergétique*

tibles de répondre à cette transition énergétique de part ses propriétés et ses qualités. En effet il s'agit d'un élément avant tout disponible en grande quantité sur terre. Il présente de plus une haute densité de puissance produite. Cependant son efficacité en tant que matériau thermoélectrique est compromise par sa forte conductivité thermique. L'enjeu est par conséquent de faire du silicium un bon matériau thermoélectrique en réduisant sa conductivité thermique.

*figure
de mérite*

La figure de mérite zT quantifie la performance thermoélectrique d'un matériau. Elle s'exprime comme suit :

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (8.1)$$

où S est le coefficient Seebeck, T la température, et σ et κ les conductivités électrique et thermique respectivement. Néanmoins optimiser ce facteur se révèle très compliqué car les trois grandeurs S , κ et σ sont dépendantes l'une de l'autre. κ a une contribution des phonons et des électrons mais cette dernière peut être négligée. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à des nanostructures, les membranes de silicium nanostructurées (Fig. 8.1) conçues pour réduire κ tout en préservant σ . L'idée est, par l'introduction d'évidements à des dimensions adéquates, de tronquer la distribution de libres parcours phononiques, qui s'étend au-delà du micromètre dans le silicium massif, tout en préservant les libres parcours électroniques, qui sont limités à quelques nanomètres. La nanostructuration va donc intervenir dans la gamme de 10 nm ou plus. Après une présentation de l'état de l'art expérimental et théorique, nous présentons nos résultats pour des membranes pleines puis des membranes évidées.

*contribution
des phonons*

nanostructuration

8.2 ETAT DE L'ART SUR LES MEMBRANES NANOSTRUCTURÉES

8.2.1 Etat de l'art expérimental

Les structures réalisées par Yu et al. [83] sont présentées sur la figure 8.2. Nous nous intéresserons principalement aux

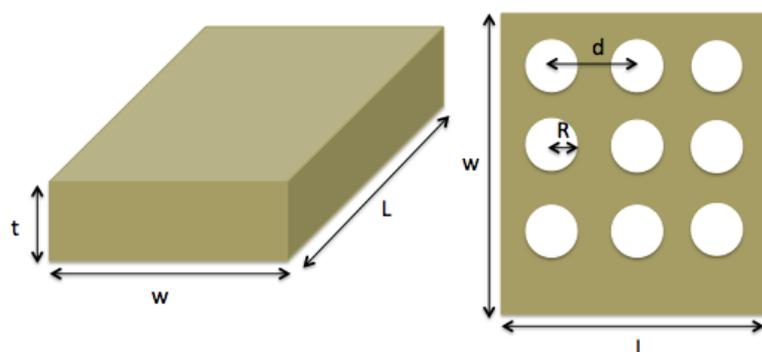


Figure 8.1: Schéma des membranes pleines d'épaisseur t , largeur w et longueur L (à gauche) et des membranes nanostructurées en creusant des cylindres de rayon R dont les centres sont espacés de d (à droite).

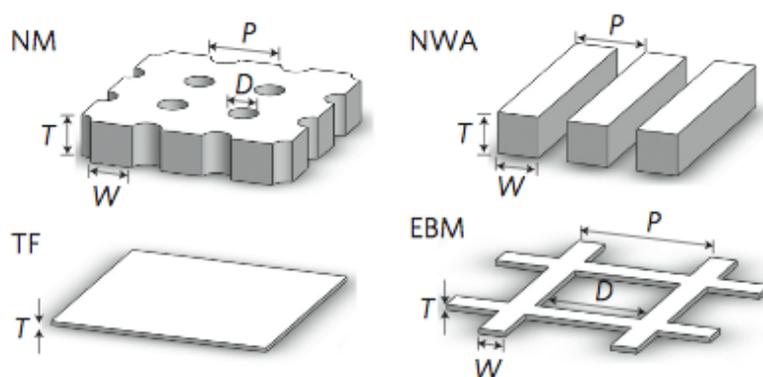


Figure 8.2: Nanostructures fabriquées par Yu et al. : membranes évidées (NM pour *NanoMeshes*), membranes pleines (TF pour *Thin films*), réseau de nanofils (NWA pour *NanoWire Array*) et maillage à pas plus grand (EBM pour *E-Beam lithography Mesh*). Issu de: Réf. [83]

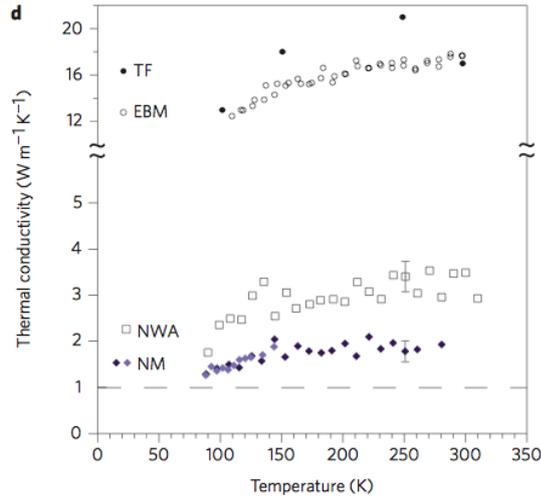


Figure 8.3: **Conductivité thermique des membranes fabriquées par Yu et al.** A 300K, les membranes pleines (TF) ont une conductivité thermique de $17 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Elle tombe à $1.9 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour les membranes évidées (NM). Issu de: Réf. [83]

membranes
pleines
évidées

membranes pleines et évidées, qu'ils appellent TF (pour Thin Films) et NM (pour NanoMesh). L'épaisseur t de leurs membranes pleines est de 25 nm, et de 22 nm pour les membranes nanostructurées. Les évidements ont été faits avec deux jeux de dimensions différentes. Nous nous intéresserons par la suite aux membranes avec des trous de $R = 8 \text{ nm}$ de rayon dont les centres sont espacés de $d = 34 \text{ nm}$.

La figure 8.3 montre les conductivités thermiques qui ont été mesurées pour ces membranes. A $T = 300 \text{ K}$, la conductivité thermique de la membrane pleine vaut $17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et 1 à 2 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les membranes évidées, soit une valeur proche de celles de matériaux amorphes.

matériaux
amorphes

Tang et al. [34] ont également obtenu des conductivités thermiques similaires, de l'ordre de $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des membranes plus épaisses ($t = 100 \text{ nm}$) dont les trous sont, pour les structures les plus petites, espacés d'une distance un peu plus grande ($d = 55 \text{ nm}$) avec des trous également un peu plus grands ($R = 18 \text{ nm}$) (Fig. 8.4). La conclusion de ces deux travaux est donc que ce type de nanostructuration est très efficace pour réduire la conductivité thermique.

membranes
nanostructurées

Au sein de l'IEMN, des membranes nanostructurées sont

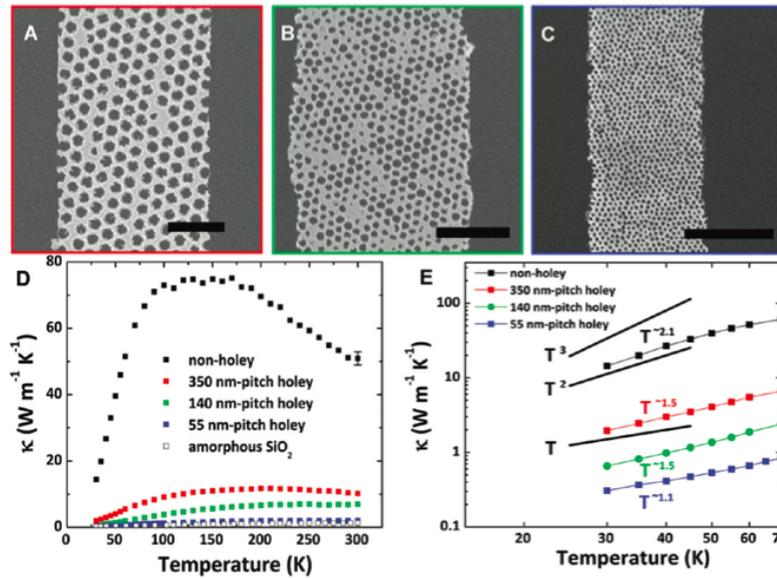


Figure 8.4: Membranes évidées fabriquées par Tang et al. et leur conductivité thermique. Issu de: Réf. [34]

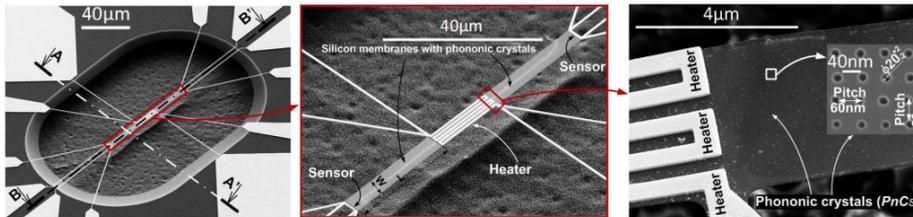


Figure 8.5: Dispositif centré sur la membrane nanostructurée pour en mesurer la conductivité thermique. Issu de: Réf. [84]

fabriquées par Jean-François Robillard et ses collaborateurs, dans l'idée de développer des procédés de fabrication qui soient compatibles avec la technologie CMOS, ce qui faciliterait par exemple l'intégration des dispositifs thermoélectriques avec les sources d'échauffement des processeurs que sont les transistors. Les membranes de l'IEMN[84] ont une épaisseur d'environ $t = 50$ nm, les trous sont espacés de $d = 60$ nm avec un rayon d'environ $R = 11$ nm. La figure 8.5 montre cette membrane intégrée dans un microdispositif de mesure de conductivité thermique. Or la conductivité thermique de la membrane ainsi obtenue est beaucoup plus élevée : 34.5 ± 7.5 W K⁻¹ m⁻¹, et réduite d'à peine un facteur deux par rapport à la membrane pleine

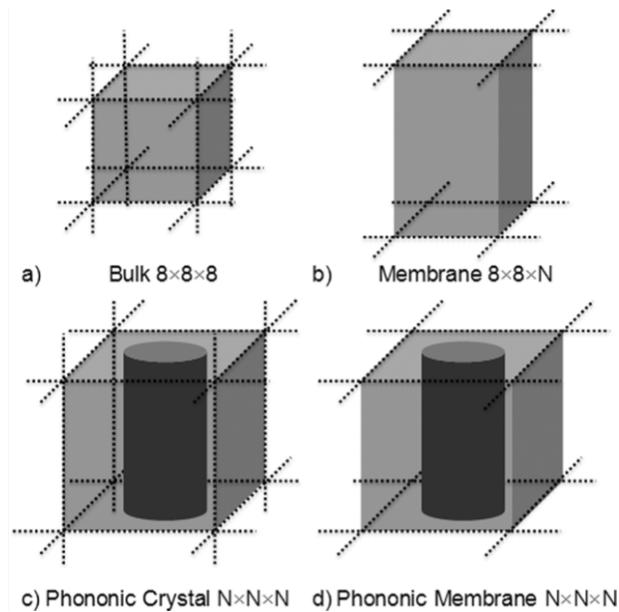


Figure 8.6: Schéma des structures dont la conductivité thermique a été étudiée par Lacatena et al. Issu de: Réf. [85]

de même épaisseur ($59 \pm 10 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Ces valeurs ont été confirmées par d'autres techniques de mesure de la conductivité thermique (Raman et *Scanning Thermal Microscope*).

8.2.2 Simulations par dynamique moléculaire

membranes
évidées

En parallèle des expériences, des simulations des membranes évidées ont été réalisées par Jean-François Robillard et ses collaborateurs[85]. La méthode de Green-Kubo a été utilisée en modélisant les interactions entre atomes par le potentiel interatomique EDIP. Ces calculs ont été réalisés sur différents systèmes présentés sur la figure 8.6. Les dimensions des systèmes sont très petits, beaucoup plus que les dimensions expérimentales, car le temps de calcul est trop élevé pour aller au-delà. Ainsi, les membranes nanostructurées ont une épaisseur de 15 unités cristallines, soit une épaisseur t d'environ 8 nm, avec des trous espacés de $d = 8 \text{ nm}$ et de rayon compris entre 16 et 32 Å. Pour la membrane pleine, la conductivité thermique est de $45 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Elle est comprise entre 2 et $12 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour les membranes évidées.

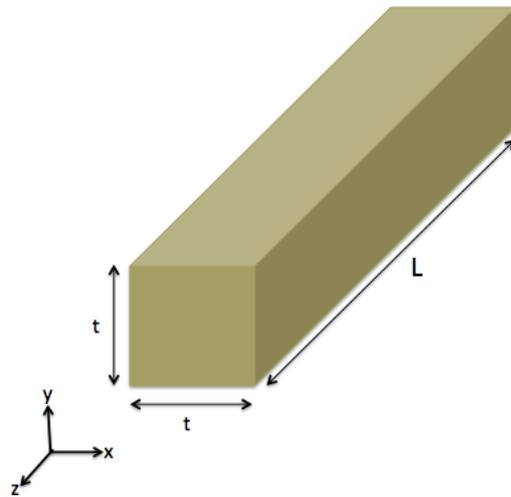


Figure 8.7: **Barreau de silicium périodisé dans deux directions pour l'étude des membranes pleines.**

Ces calculs permettent d'estimer l'impact de la nanostructuration sur les membranes. Toutefois, ils ne permettent pas d'expliquer pourquoi la valeur expérimentale est élevée, car ils sont eux-même très faibles. Pour cela, il faudrait simuler des dimensions comparables aux dimensions des dispositifs expérimentaux. C'est ce que nous présentons dans les parties suivantes, grâce à l'AEMD.

8.3 MEMBRANE PLEINE

Nous construisons des barreaux de silicium de section carrée dont le côté est égal à t , et de longueur L variable, en appliquant des conditions aux limites périodiques dans les directions x et z (Fig. 8.7). Nous avons étudié deux épaisseurs de membranes : $t = 8$ nm et 50 nm. La première épaisseur correspond aux calculs de Lacatena et al. [85], et aux expériences de Chavez et al. [52]. La seconde épaisseur est celle des dispositifs fabriqués à l'IEMN.

barreaux Si

Nous appliquons ensuite l'AEMD en suivant la méthodologie déjà utilisée pour les autres systèmes, massifs ou nanostructurés. Le potentiel de Tersoff est conservé, ce qui nous

permet de comparer les valeurs obtenues pour les membranes à celle du silicium massif décrit avec le même potentiel interatomique. Dans un souci de comparaison avec les autres calculs et mesures disponibles à température ambiante, nous réalisons les calculs également à $T = 300\text{K}$, une température obtenue après avoir créé des blocs à $T_1 = 200\text{K}$ et $T_2 = 400\text{K}$ dans la phase 1 de l'AEMD. La figure 8.8 présente la différence de température entre les 2 blocs pendant l'approche à l'équilibre. La décroissance est exponen-

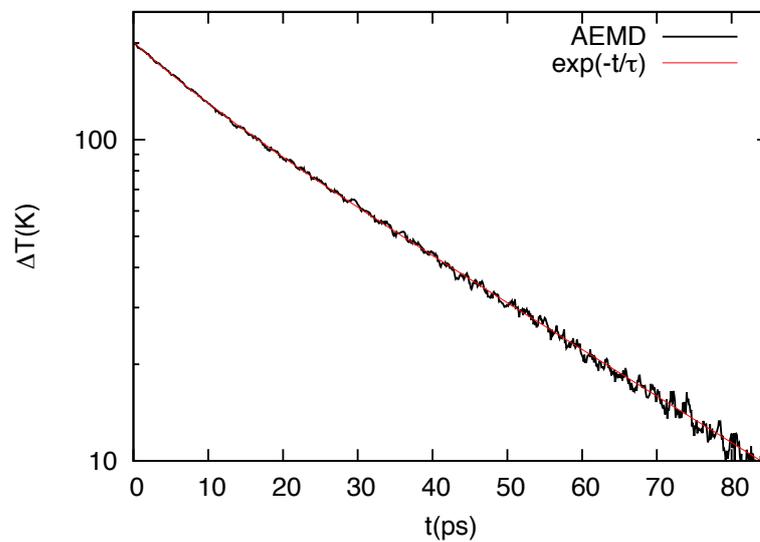


Figure 8.8: Différence de température entre les blocs chaud et froid lors de l'approche-à-l'équilibre dans une membrane pleine d'épaisseur $t = 8\text{ nm}$ et de longueur $L = 108\text{ nm}$, et ajustement par une fonction en $\exp(-t/\tau)$.

tielle comme en atteste l'ajustement en $\exp(-t/\tau)$. Le profil de température selon z est présenté sur la figure 8.9. Il est sinusoïdal et donc conforme lui aussi à la solution de l'équation de la chaleur. On peut refaire la dérivation de cette équation pour un système 2D, dans la logique de ce qui est fait en 3D pour les matériaux massifs (Chap. 5) et 1D pour les nanofils (Chap. 6), et on obtient ainsi une conductivité

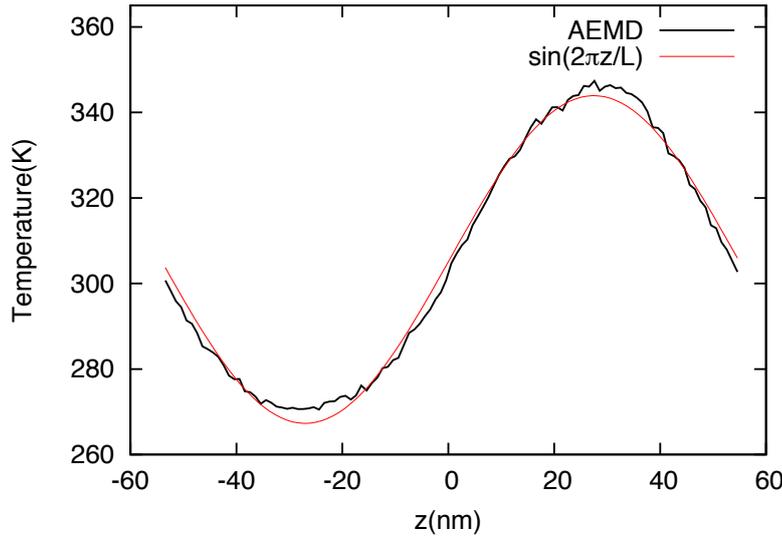


Figure 8.9: Profil de température moyenné entre 50 et 100 ps de la phase 2 de l'AEMD dans une membrane pleine d'épaisseur $t = 8$ nm et de longueur $L = 108$ nm et ajustement par une sinusoïde $\sin(-2\pi z/L)$.

thermique 2D, que l'on peut transformer en une conductivité thermique 3D plus facile à comparer aux expériences :

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^2} \frac{LC}{S\tau} \quad (8.2)$$

où S est la section du barreau.

La figure 8.10 présente les résultats obtenus en fonction de la longueur.

La conductivité thermique du silicium massif (Chap. 5) est également reportée. Pour rappel, nous avons extrapolé une conductivité thermique à saturation κ_{bulk} de $233 \pm 18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pour une épaisseur de 50 nm, la saturation de la courbe $\kappa(L)$ n'est pas obtenue même à $L = 1.2 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à un système contenant 24 millions d'atomes. La courbe a été extrapolée par l'équation 5.2 à une valeur $\kappa_{50\text{nm}}$ de $166 \pm 9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pour $t = 8$ nm, la saturation a été obtenue pour des longueurs supérieures à 500-600 nm, et la conductivité thermique est égale à $\kappa_{8\text{nm}} = 45 \pm 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Comparons tout d'abord ces résultats aux autres calculs. On obtient pour $t = 8$ nm la même valeur que dans la référence

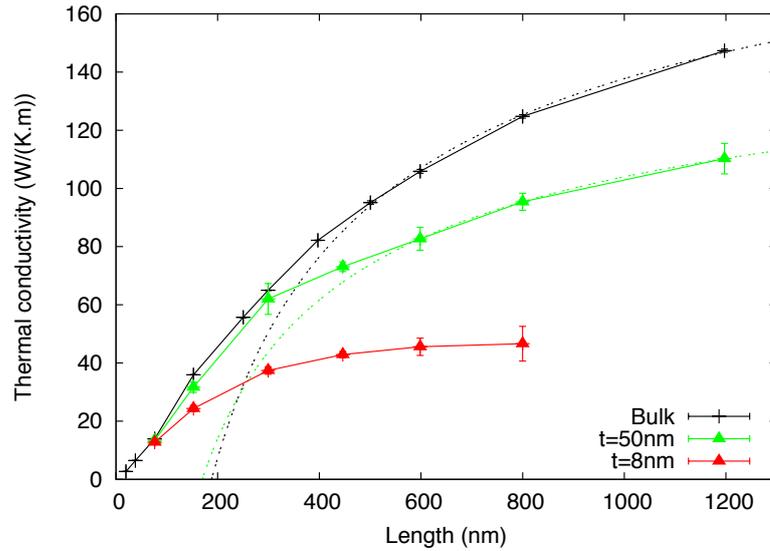


Figure 8.10: Dépendance en longueur de la conductivité thermique du silicium massif et de membranes d'épaisseur égale à 50 et 8 nm. Les calculs en MD sont les points reliés par des lignes pleines. Pour le silicium massif et $t = 50$ nm, l'ajustement suivant l'Eq. 5.2 est tracé en lignes pointillées.

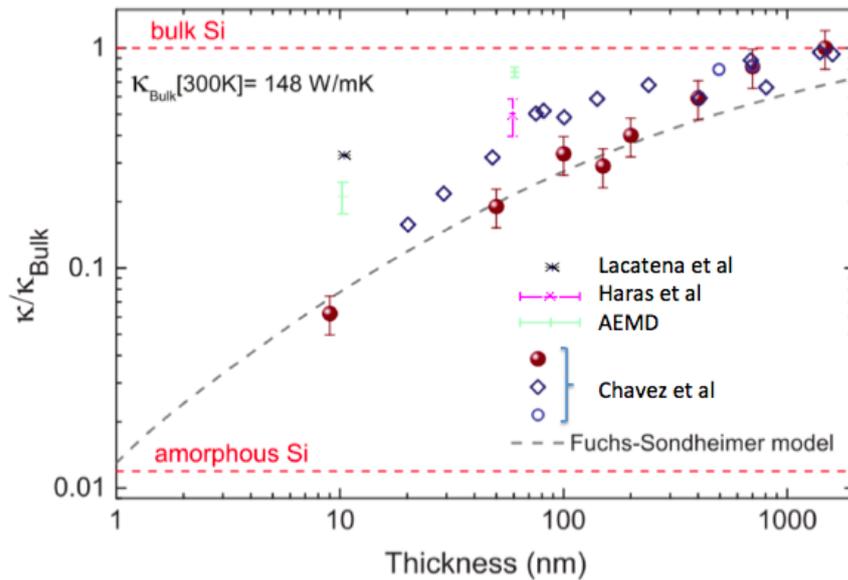


Figure 8.11: Réduction de conductivité thermique par rapport au silicium massif dans des membranes en fonction de leur épaisseur. Sur la courbe issue de la référence [52], nous avons ajouté nos résultats (vert), ainsi que le calcul de la référence [85] (point magenta) et la mesure de la référence [84] (magenta trait).

[85]. Toutefois, cela correspond à une réduction de conductivité thermique par rapport au silicium massif plus importante chez nous ($\kappa_{8\text{nm}}/\kappa_{\text{bulk}}=0.19 \pm 0.02$) que dans ces calculs ($\kappa_{8\text{nm}}/\kappa_{\text{bulk}}=0.27$) car la conductivité thermique du matériau massif est plus élevée avec le potentiel de Tersoff qu'avec le potentiel EDIP (voir Chap. 5). Neogi et al. [86] obtiennent pour leur part, avec le potentiel de Tersoff, une réduction encore moins prononcée, d'un facteur 5 pour la même épaisseur. Ces points et nos résultats sont reportés sur la figure 8.11.

*réduction
κ*

Nous avons également indiqué la mesure effectuée par Haras et al. [84] sur les membranes de l'IEMN, d'épaisseur égale à 54 nm, pour lesquelles la conductivité thermique s'élève à $34.5 \pm 7.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

On voit nettement que les calculs en dynamique moléculaire surestiment la réduction de conductivité thermique. Une source de réduction de la conductivité thermique dans les structures réelles est la surface, qui se couvre d'une couche d'oxyde natif dès que le silicium est exposé à l'air. Neogi et al. [86] montrent en effet que s'ils ajoutent une fine couche en surface de leurs films, éventuellement accompagnée d'une rugosité, la réduction de conductivité thermique devient celle qui est mesurée dans les expériences. Notre but est d'étudier davantage l'effet de la nanostructuration par évidement et nous prendrons les valeurs obtenues ici comme référence.

*effet de
surface*

8.4 MEMBRANES ÉVIDÉES

L'objectif est d'étudier les motifs utilisés par J. F. Robillard et ses collaborateurs ($R = 11.4 \text{ nm}$ et $d = 60 \text{ nm}$) et de Yu et al. [83] ($R = 8 \text{ nm}$ et $d = 32.6 \text{ nm}$). Dans les 2 cas, cela demande d'étudier la dépendance en longueur d'une boîte unitaire contenant beaucoup plus d'atomes que ce n'était le cas jusqu'ici, car un des côtés de la section doit être de $d = 60 \text{ nm}$ (voir Fig. 8.12) au lieu des 8 nm utilisés jusqu'à présent pour les barreaux répliqués dans 3 directions (silicium massif) ou 2 directions (membranes pleines).

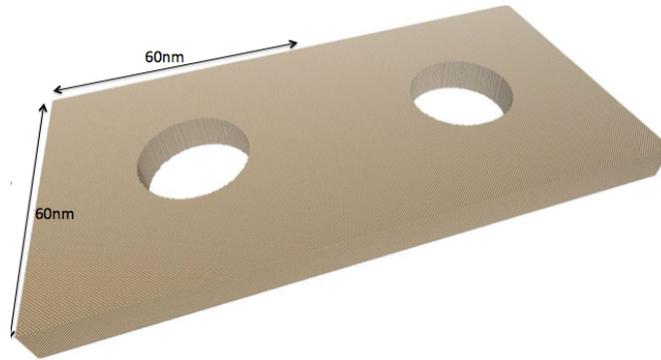


Figure 8.12: Boîte de simulation contenant 2.6 millions d'atomes pour le motif répété deux fois. $R = 11.4 \text{ nm}$, $d = 60 \text{ nm}$, $t = 8 \text{ nm}$.

Dans ces conditions, il ne nous est pas possible de faire les études sur les épaisseurs expérimentales ($\approx 50 \text{ nm}$), et les résultats seront donnés pour une valeur de $t = 8 \text{ nm}$. Afin de comparer avec les calculs de la littérature, nous avons également étudié le motif $15 \times 15 \times 5$ ($R = 2.7 \text{ nm}$ et $d = 8 \text{ nm}$) publié par Lacatena et al. [85].

*membrane
évidée*

La figure 8.13 présente un exemple de différence de température entre les blocs chaud et froid d'une membrane évidée pendant la phase 2 de l'AEMD. La décroissance est exponentielle comme en atteste l'ajustement en $\Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ superposé. Le profil de température correspondant est présenté sur la figure 8.14. Dans ce cas, le profil en température dévie de la sinusoïde. Ceci est dû au fait que suivant la position z , il y aura des couches pleines et des couches avec l'évidement, pour lesquelles la conductivité thermique locale va varier. La sinusoïde se superpose néanmoins en moyenne au profil. Nous utilisons donc le tau de décroissance pour déterminer une conductivité thermique moyennée, et contenant à la fois les contributions pleines et évidées. Pour cela, on peut montrer qu'il faut utiliser la relation

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L^2 C}{V \tau} \quad (8.3)$$

dans laquelle C est la capacité thermique calculée avec le nombre d'atomes de la structure et V est le volume de matériau, tenant compte des zones évidées.

Les résultats sont présentés sur la figure 8.15. En noir, on a

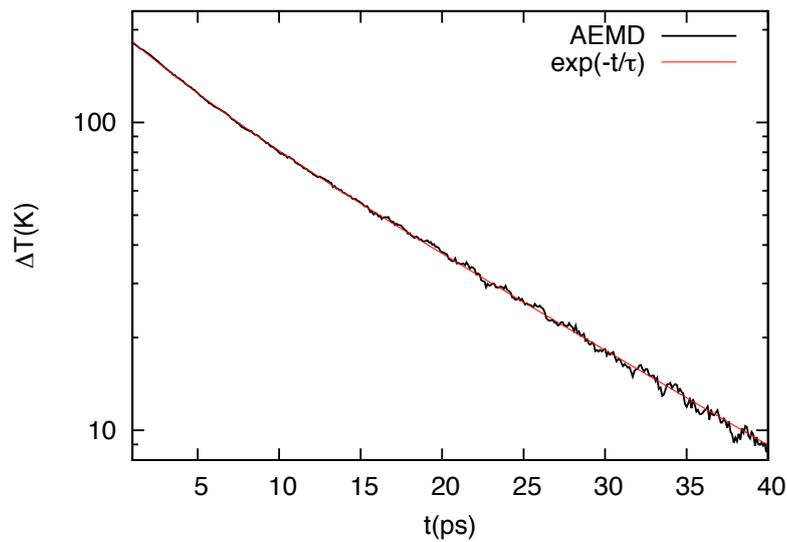


Figure 8.13: Différence de température entre les blocs chauds et froids lors de l'approche-à-l'équilibre pour une membrane d'épaisseur $t = 8$ nm, de longueur $L = 67$ nm évidée de deux trous de rayon $R = 8$ nm, et ajustement en $\exp(-t/\tau)$.

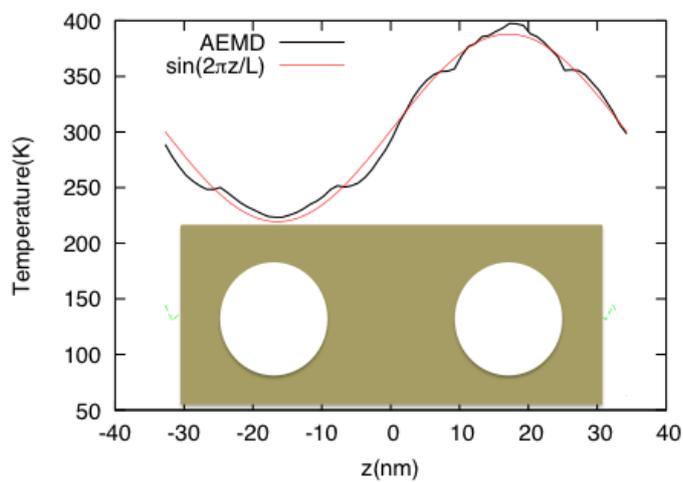


Figure 8.14: Profil de température moyenné entre 25 et 50 ps de la phase 2 de l'AEMD pour une membrane d'épaisseur $t = 8$ nm, de longueur $L = 67$ nm évidée de deux trous de rayon $R = 8$ nm, et ajustement par une sinusoïde $\sin(-2\pi z/L)$.

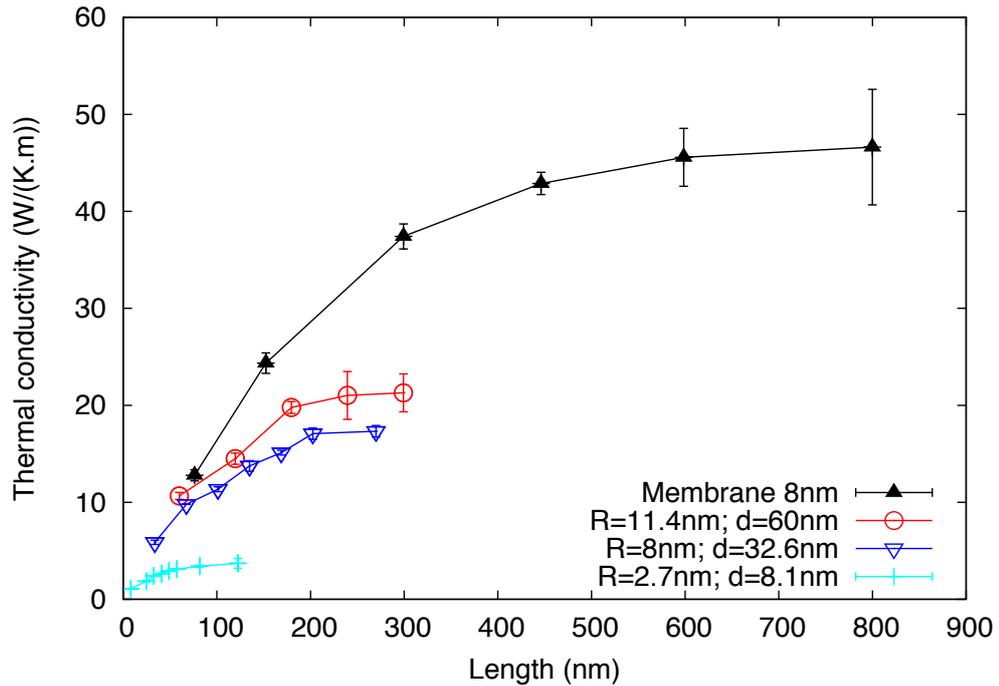


Figure 8.15: Dépendance en longueur de la conductivité thermique de membranes de 8 nm d'épaisseur, évidée ou non.

κ *sature*

tracé le résultat pour la membrane pleine, qui sature à $45 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. La membrane du motif d'Haras et al., en rouge, sature à $21.2 \pm 0.1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. La membrane du motif de Yu et al., en bleu foncé, sature à $17.2 \pm 0.1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. La membrane du motif de Lacatena et al. sature quant à elle à $3.4 \pm 0.2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

En conclusion, nous sommes donc capables avec l'AEMD d'étudier des structures dont le motif s'apparente à des nanodispositifs expérimentaux, et dépassons donc largement l'état de l'art. Nous obtenons une réduction d'un facteur 2 de la conductivité thermique avec le motif d'Haras et al., ce qui est tout à fait en accord avec leur mesure. Nous pouvons donc conclure que le facteur 2 est ce qu'il faut attendre de l'évidement dans les dimensions choisies.

réduction κ

Nous avons également pu simuler le motif de Yu et al., et nous obtenons une réduction de conductivité thermique bien moins prononcée que les mesures publiées. On peut imaginer plusieurs hypothèses à ce désaccord, mais pour descendre à des valeurs de conductivité thermique si ré-

duites, il est probable qu'il y ait l'effet combiné de l'oxyde natif, la rugosité de surface, voire à la surface des trous, et l'amorphisation partielle de la membrane lors de sa fabrication.

Enfin, nos calculs sont en accord avec ceux de Lacatena et al., pour le plus petit motif ($4.11 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Il est à noter que dans ces structures très petites, avec une densité importante de trous, on observe un échauffement progressif de la structure. Ces systèmes sont donc à étudier avec précaution.

La dépendance en longueur sature à plus petite longueur lorsque les membranes sont évidées, comme attendu, car les trous parviennent à tronquer la distribution de libres parcours phononiques dans le matériau. On passe ainsi d'une saturation des courbes $\kappa(L)$ vers 500-600 nm pour la membrane pleine, à environ 200 nm pour les membranes de Haras et Yu, et 50 nm pour celle de Lacatena.

*distribution des
LPM tronquée*

8.5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des membranes de silicium. La méthode AEMD nous a permis de traiter des tailles inégalées à ce jour. Ainsi, nous avons pu étudier des membranes de 50 nm d'épaisseur, alors que l'état de l'art est à 8 nm. Nous avons également été capables de simuler des motifs de nanostructuration de 60 nm de période, alors que l'état de l'art est à 8 nm. Concernant les résultats obtenus, la conductivité thermique des membranes pleines est moins réduite que dans les expériences. Ceci pourrait être dû à un modèle trop idéal de la membrane, car des travaux de la littérature montrent qu'en introduisant une couche d'oxyde natif et une rugosité d'interface, on peut retrouver une réduction de conductivité plus en accord avec la mesure. En ce qui concerne les membranes évidées toutefois, nous avons obtenu le même facteur de réduction (2) que dans les expériences réalisées par J.-F. Robillard. Cela veut donc dire que considérer l'évidement géométrique de la membrane sans détail supplémentaire est suffisant pour ex-

plier la diminution de conductivité thermique d'un facteur 2. Ces travaux sont en cours de publication.

Il y a plusieurs perspectives à ces travaux. Tout d'abord, il reste à expliquer pourquoi la conductivité thermique de l'autre géométrie, celle de Yu et al., est si faible expérimentalement. A ce niveau de valeurs (quelques $W m^{-1} K^{-1}$), il est probable qu'au moins une partie de la structure cristalline ait été perdue lors de la fabrication de la membrane, ce qui serait dramatique pour une application thermoélectrique du point de vue du transport électronique.

pistes

effet
R et d

Ensuite, nous pourrions explorer des pistes pour réduire davantage la conductivité thermique des membranes. Pour cela, nous pouvons tester l'effet du rayon et de l'espacement des trous. Un paramètre en particulier a été relevé par Yu et al. comme étant un paramètre majeur : la distance bord-à-bord des évidements. Cela peut se comprendre si on considère que les surfaces des évidements vont jouer le rôle de source de recombinaison pour les porteurs de chaleur. Dans le même esprit, l'état de surface interne des pores (rugosité, couche d'oxyde natif), aura certainement un rôle également.

recombinaison

CONCLUSION

En conclusion, dans ce travail de thèse nous avons calculé la conductivité thermique de différentes nanostructures de silicium, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre. Le travail a été présenté dans 4 parties.

Une première partie a servi à poser les éléments théoriques des transferts thermiques. Deux chapitres indépendants ont traité respectivement de l'aspect continu des transferts de chaleur et de leur aspect à l'échelle atomique. Dans le premier chapitre, les notions liées aux différents processus thermiques mettant en jeu la chaleur ont été abordées et définies. La conduction a fait l'objet d'un intérêt plus approfondi. La loi de Fourier a été rappelée, ainsi que la dérivation de l'équation de la chaleur et sa solution analytique en régime transitoire qui nous sert pour analyser les résultats de simulation et extraire des conductivités thermiques. Dans le deuxième chapitre, la notion de phonon a été rappelée en partant des modes de vibrations d'une chaîne linéaire d'oscillateurs harmoniques, avant de discuter du rôle de l'anharmonicité de l'énergie potentielle sur la conductivité thermique et les libres parcours des phonons.

Dans une deuxième partie, l'approche de simulation a été présentée. La méthode de la dynamique moléculaire a été rappelée dans le chapitre 3, ainsi que les différentes approches permettant d'extraire la conductivité thermique de telles simulations. En particulier, la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre a été détaillée puisqu'elle constitue notre procédure de calcul de la conductivité thermique de diverses structures d'échelle nanométrique en silicium. Sa rapidité d'exécution, en raison de l'exploitation d'un régime transitoire de température contrairement aux autres méthodes qui exploitent un régime permanent nous a permis d'étudier des structures contenant plusieurs millions d'atomes. Dans le chapitre 4, l'application de cette méthode au silicium mas-

sif a été présenté afin d'illustrer les contours de la simulation et de l'exploitation qui peut en être faite. En particulier, nous avons discuté la dépendance en longueur de la conductivité thermique. Elle est due à une distribution de libres parcours phononiques, qui ne peut pas être inclus entièrement dans le cas du silicium massif car cela demanderait d'étudier des boîtes de simulations trop longues pour les moyens de calcul actuels. La conductivité thermique peut toutefois être extrapolée selon une loi développée en prenant en compte les spécificités de l'approche AEMD. Nous avons également montré que la conductivité thermique dépend du potentiel interatomique utilisé, et que les potentiels de Tersoff et Stillinger-Weber surestiment la mesure alors que le potentiel EDIP est en très bon accord. Ces conclusions servent directement à analyser les résultats de calculs qui sont réalisés dans les parties suivantes sur les nanofils et les membranes.

Dans la troisième partie, nous nous sommes ainsi intéressés à la conductivité thermique de nanofils de silicium. Dans le chapitre 5, consacré à des nanofils à surface lisse, nous avons dans un premier temps présenté l'état de l'art sur la conductivité thermique de ces nanofils. Puis, nous avons présenté nos calculs en AEMD, ainsi que l'exploitation qui peut en être faite en déterminant une conductivité thermique 1D. Nous avons ensuite montré que le profil de température dans les nanofils est conforme à l'équation de la chaleur, ce qui permet de conclure que le régime de Fourier n'est pas contrarié dans ces nanofils. Nos valeurs de conductivité thermique saturent à grande longueur, ce qui permet d'extraire pour chaque diamètre de fil la conductivité thermique à longueur infinie et un ordre de grandeur des libres parcours phononiques maximum. La conductivité thermique à saturation a été comparée avec d'autres calculs. Même s'il n'y a pas dans la littérature de résultat publié strictement dans les mêmes conditions (section circulaire, potentiel de Tersoff, 500 K) nous avons montré que nos résultats sont en bon accord avec ces autres calculs. Enfin, la dépendance en température a été étudiée. Dans le chapitre 6, nous avons présenté les résultats concernant les fils nanostructurés. Une première con-

figuration de nanofils a été construite en évitant le centre de manière variable. La conductivité thermique diminue considérablement pour les plus gros évidements. Puis des nanofils carrés à surface rugueuse ont été étudiés à différentes températures. La rugosité, sans surprise, réduit la conductivité thermique des nanofils. En comparant nos résultats avec ceux obtenus avec des fonctions de Green par nos collègues de l'ANR NOODLES, nous avons montré la contribution de l'anharmonicité à haute température.

Dans la quatrième et dernière partie, nous nous sommes intéressés à la conductivité thermique de matériaux 2D, des membranes, dans le cadre d'une application en thermoélectricité et directement relié à des travaux expérimentaux effectués au sein du laboratoire par notre collègue Jean-François Robillard et ses collaborateurs. Les effets 2D ont d'abord été étudiés, pour deux épaisseurs de membranes pleines. La réduction obtenue est moins importante que celle qui est mesurée, ce qui est probablement dû à une simplification de l'état de surface des membranes. A épaisseur identique toutefois, nous avons montré d'une part que l'AEMD est suffisamment puissante pour permettre d'étudier le motif expérimental, et qu'il en résulte une réduction de conductivité thermique d'un facteur 2, en accord avec l'expérience. Pour réduire davantage la conductivité thermique, des pistes ont été évoquées dans la fin du chapitre.

Nous avons ainsi démontré de manière générale que la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre permet d'étendre le champ d'investigation de la dynamique moléculaire à des structures plus grandes et donc plus proches de la réalité.

Les perspectives de ces travaux sont tout d'abord l'étude d'autres nanostructures. En premier lieu, des calculs de conductivité thermique de nanofils de SiGe seront réalisés et grâce au calcul de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck par nos collègues de l'ANR NOODLES, nous serons ainsi à même de déterminer les trois composantes du facteur de mérite de dispositifs thermoélectriques basées sur ces nanostructures. Dans le cas des membranes, il y a encore beaucoup à faire, à la fois pour rendre le modèle plus proche

de la réalité, en incluant un oxyde natif voire une rugosité de surface, et également pour explorer les pistes qui guideront les technologues pour fabriquer des membranes moins conductrices thermiquement.

L'AEMD ouvre également la voie à des études plus prédictives, dépassant l'utilisation de potentiels interatomiques empiriques. Nous avons récemment démontré ([87] que le principe de l'AEMD peut être appliqué à des matériaux décrits par dynamique moléculaire *ab initio* dans le cas d'un verre (GeTe_4) bien que ces méthodes soient plus demandeurs en temps de calcul. Les limites des potentiels interatomiques empiriques dans le cas des matériaux complexe ou des interfaces semblent ainsi franchissables, et les perspectives d'application de la dynamique moléculaire sont très élargies.

PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet des publications suivantes :

1. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri, and E. Lampin,
Length dependence of thermal conductivity by approach-to-equilibrium molecular dynamics,
Phys. Rev. B. **94**, 085104 (2016).
2. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri, and E. Lampin,
Fourier-like conduction and finite one-dimensional thermal conductivity in long silicon nanowires by approach-to-equilibrium molecular dynamics,
Phys. Rev. B. **95**, 104309 (2017).
3. A. Bouzid, H. Zaoui, P. L. Palla, G. Ori, M. Boero, C. Massobrio, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal Conductivity of glassy GeTe₄ by First-Principles Molecular Dynamics,
Physical Chemistry Chemical Physics **19**, 9729 (2017).
4. E. Lampin, P. L. Palla, H. Zaoui and F. Cleri,
Chap: Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics in Nanostructured Semiconductors: Amorphisation and Thermal Properties,
Edited by K. Termentzidis, Pan Stanford ,(2017).

de présentations en conférences internationales :

1. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Improving the understanding of heat conduction in nanostructured materials by modeling thermal conductivity of silicon nanowires, eMRS Spring Meeting (Lille, 2-6 mai 2016)
2. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal conductivity of silicon nanowires by Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics,
eMRS Fall Meeting (Varsovie, 15-18 septembre 2015)

et de communications nationales :

1. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Améliorer la compréhension des transports de chaleur dans les matériaux nano-structurés par l'investigation de la conductivité thermique des nanofils de silicium,
Poster aux Journées Nationales du réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM) (Toulouse, 11-13 mai)
2. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal conductivity of silicon nanowires by Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics,
Poster à la Journée de la Recherche (Lille, UFR de Physique, 30 mars 2016)
3. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal conductivity of silicon nanowires by Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics,
Poster aux Journées Nanosciences et Nanotechnologies du Nord-Ouest (Lille, IEMN, 10-11 décembre 2015)
4. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal conductivity of silicon nanowires by Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics,
Poster à la Journée des nouveaux Entrants (Lille, IEMN, 24 novembre 2015)
5. H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri and E. Lampin,
Thermal conductivity of silicon nanowires by Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics Présentation à la réunion d'avancement du projet ANR NOODLES (Lille, 3 juillet 2015)

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. Descartes. *Discours de la méthode, pour conduire la raison et chercher la vérité des sciences*. 1637.
- [2] Y Ferroul, A Drizenko, and D Boury. *Médecin et médecine : Manuel d'introduction à l'étude de l'histoire de la médecine*. Honoré champion edition, 2005.
- [3] Diderot et d'Alembert. *L'Encyclopédie méthodique, dite Encyclopédie « Panckoucke »*, Article Feu. 1782-1832.
- [4] R. Locqueneux. *Sur la nature du feu aux siècles classiques, réflexions des physiciens et des chimistes*. L'harmattan edition, 2014.
- [5] M.T. Dove. *Introduction to lattice dynamics*. 1993.
- [6] E. Winsberg. Simulations, models and theories: complex physical systems and their representations. *Philosophy of science*, 68:442–454, 2001.
- [7] J. L. Battaglia. *Introduction aux transferts thermiques*. Dunod edition, 2010.
- [8] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°k to the melting point. *Phys. Rev.*, 134, 1964.
- [9] E. Lampin, P. L. Palla, H. Zaoui, and F. Cleri. Chapter: Approach-to-equilibrium molecular dynamics, in *Amorphisation and thermal properties of semiconductors: From bulk to nanostructures*. K. Termentzidis, Pan Stanford (in press), 2017.
- [10] H.T. Diep. *Physique de la matière condensée*. 2003.
- [11] C.Kittel. *Physique de l'état solide*. 8e édition edition, 2003.

- [12] R. Tubino, L. Piseri, and G. Zerbi. A general relation between valence and tensor force constants in lattice dynamics. *J. Chem. Phys.*, 56, 1972.
- [13] A. Paul, M. Luisier, and G. Klimeck. Modified valence force field approach for phonon dispersion: from zincblende bulk to nanowires. *J. Comput. Electronics*, 9, 2010.
- [14] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 158, 1967.
- [15] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 165, 1967.
- [16] I.T. Todorov and W. Smith. *The DL_Poly_4 User Manual*. Version 4.03. STFC Daresbury Laboratory,, 2012.
- [17] M. E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. 2010.
- [18] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81:511, 1984.
- [19] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:3, 1985.
- [20] G. J. Martyna and M. L. KleinMark Tuckerman. Nose–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97:2635, 1992.
- [21] Ercolessi. *A molecular dynamics primer*. 1997.
- [22] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38:9902–9905, 1988.
- [23] S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani. Ineteratomic potentiel for si-o systems using tersoff parametrization. *Comput. Mater. Sci.*, 39:334–339, 2007.
- [24] M. Z. Bazant and E. Kaxiras. Modeling covalent bonding in solids by inversion of cohesive energy curves. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4370, 1997.

- [25] L. J. Porter, J. F. Justo, and S. Yip. The importance of Grüneisen parameters in developing interatomic potentials. *J. Appl. Phys.*, 82:5378, 1997.
- [26] Y. He, I. Savic, D. Donadio, and G. Galli. Lattice thermal conductivity of semiconducting bulk materials: atomistic simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:16209–16222, 2012.
- [27] R. Zwanzig. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 16:67, 1965.
- [28] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65:144306, 2002.
- [29] E. Lampin, Q. H. Nguyen, P.-A. Francioso, and F. Cleri. Thermal boundary resistance at silicon-silica interfaces by molecular dynamics simulations. *Appl. Phys. Lett.*, 100:131906, 2012.
- [30] E. Lampin, P. L. Palla, P.-A. Francioso, and F. Cleri. Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics. *J. Appl. Phys.*, 114:033525, 2013.
- [31] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4613,4616, 2000.
- [32] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65(14):1–12:p. 44, 2002.
- [33] P. C. Howell. Comparison of molecular dynamics methods and interatomic potentials for calculating the thermal conductivity of silicon. *J. Chem. Phys.*, 137:224111:1–14, 2012.
- [34] J. Tang, H.T. Wang, D.Y. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T P. Russell, and P. Yang. Holey silicon as an efficient thermoelectric material. *NanoLetters*, 10:4279–4283, 2010.

- [35] J. P. Herremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D.T. Morell. When thermoelectrics reached the nanoscale. *Nature Nanotech.*, 8:471, 2013.
- [36] E. Pop. Energy dissipation and transport in nanoscale devices. *Nano Res.*, 3:147, 2010.
- [37] R. Zwanzig. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 16:67, 1965.
- [38] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65:144306, 2002.
- [39] S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, and D. G. J. Cahill. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites. *J. Appl. Phys.*, 95:8136, 2004.
- [40] R. J. Hulse, R. L. Rowley, and W. V. Wilding. Transient nonequilibrium molecular dynamic simulations of thermal conductivity: 1. simple fluids. *Int. J. Thermophys.*, 26:1, 2005.
- [41] H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri, and E Lampin. Length dependence of thermal conductivity by approach-to-equilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 94:054304, Aug 2016.
- [42] A. S. Henry and G. Chen. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics. *J. Comput. Theor. Nanoscience*, 5:141–52, 2008.
- [43] G. Barbarino, C. Melis, and L. Columbo. Intrinsic thermal conductivity in monolayer graphene is ultimately upper limited: A direct estimation by atomistic simulations. *Phys. Rev. B*, 91:035416, 2015.
- [44] D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. *Phys. Rev. B*, 81:214305, 2010.

- [45] D. A. Broido, M.G. Malorny, Birner, N. Mingo, and D. A. Stewart. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Appl. Phys. Lett.*, 91:231922, 2007.
- [46] D. P. Sellan, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Cross-plane phonon transport in thin films. *J. Appl. Phys.*, 108:113524, 2010.
- [47] F. Yang and C. Dames. Mean free path spectra as a tool to understand thermal conductivity in bulk and nanostructures. *Phys. Rev. B*, 87:035437, 2013.
- [48] C. Abs da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne, and X. Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions. *J. Appl. Phys.*, 110:034309, 2011.
- [49] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°k to the melting point. *Phys. Rev.*, 134:A1058, 1964.
- [50] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 93:193121, 2008.
- [51] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83:2934, 2003.
- [52] E. Chavez-Angel, J. S. Reparaz, J. Gomis-Bresco, M. R. Wagner, J. Cuffe, B. Graczykowski, A. Shchepetov, H. Jiang, M. Prunnila, J. Ahopelto, F. Alzina, and C. M. Sotomayor Torres. Reduction of the thermal conductivity in free-standing silicon nano-membranes investigated by non-invasive raman thermometry. *APL Materials*, 012113, 2014.

- [53] A.I Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, and A. Majumdar. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451:168, 2008.
- [54] A. L. Moore and L. Shi. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Materials Today*, 17:163, 2014.
- [55] K. M. Razeeb and E. Dalton. Nanowire-polymer nanocomposites as thermal interface material. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications, InTech, Winchester*, pages pp. 685–706, 2011.
- [56] J. Zou and A. Balandin. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire. *J. Appl. Phys.*, 89:2932, 2001.
- [57] D. Lacroix, K. Joulain, D. Terris, and D. Lemonnier. Monte carlo simulation of phonon confinement in silicon nanostructures: Application to the determination of the thermal conductivity of silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 89:103104, 2006.
- [58] N. Yang, G. Zhang, and B. Li. Violation of fourier’s law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires. *Nano Today*, 5:85, 2010.
- [59] X. Yang, A. C. To, and R. Tian. Anomalous heat conduction behavior in thin finite-size silicon nanowires. *Nanotechnology*, 21:155704, 2010.
- [60] M. Hu, X. Zhang, K. P. Giapis, and D. Poulikakos. Thermal conductivity reduction in core-shell nanowires. *Phys. Rev. B*, 84:085442, 2011.
- [61] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *NanoLett.*, 3:149, 2003.
- [62] S. D. Suk, M. Li, Y. Y. Yeoh, K. H. Yeo, K. H. Cho, I. K. Ku, H. Cho, W. Jang, D.-W. Kim, D. Park, and W.-S. Lee. Investigation of nanowire size dependency on tsnwfet. *IEDM Tech. Dig.*, pages pp. 891–894, 2007.

- [63] R. Ng, T. Wang, F. Liu, X. Zuo, J. He, and M. Chan. Vertically stacked silicon nanowire transistors fabricated by inductive plasma etching and stress-limited oxidation. *IEEE Electron Device Lett.*, 30:520, 2009.
- [64] T. Hiramoto, J. Chen, and T. Proc Saraya. Mobility enhancement in silicon nanowire transistors. *10th IEEE ICSICT*, pages pp. 9–12, 2010.
- [65] M. Koyama, M. Cassé, R. Coquand, S. Barraud, G. Ghibaudo, H. Iwai, and G. Reimbold. Influence of device scaling on low-frequency noise in soi tri-gate n- and p-type si nanowire mosfets. *Proc. of the European solid-State Device Research Conference*, 2013.
- [66] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, and A. Zettl. Breakdown of fourier’s law in nanotube thermal conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 101:075903, 2008.
- [67] T.-K. Hsiao, H.-K. Chang, S.-C. Liou, M.-W. Chu, S.-C. Lee, and C.-W. Chang. Observation of room-temperature ballistic thermal conduction persisting over 8.3 μm in sige nanowires. *Nature Nanotech*, 8:534, 2013.
- [68] H. Zaoui, P. L. Palla, F. Cleri, and E. Lampin. Fourier-like conduction and finite one-dimensional thermal conductivity in long silicon nanowires by approach-to-equilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. B.*, 95:104309, 2017.
- [69] S. G. Volz and G. Chen. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 75:2056, 1999.
- [70] D. Donadio and G. Galli. Temperature dependence of the thermal conductivity of thin silicon nanowires. *NanoLett.*, 10:847, 2010.
- [71] Y. He and G. Galli. Microscopic origin of the reduced thermal conductivity of silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 108:215901, 2012.

- [72] S.-C. Wang, X.-G. Liang, X.-H. Xu, and T. Ohara. Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations. *J. Appl. Phys.*, 105:014316, 2009.
- [73] C. Abs da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne, and X. Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions. *J. Appl. Phys.*, 110:034309, 2011.
- [74] C. Hou, J. Xu, W. Ge, and J. Li. Molecular dynamics simulation overcoming the finite size effects of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 24:045005, 2016.
- [75] T. Ernst, L. Duraffourg, C. Dupre, E. Bernard, P. Andreucci, S. Becu, E. Ollier, A. Hubert, and al. Cmos devices- advanced device structures. *Proc. IEEE Int. Electron Device Meeting*, page 745, 2008.
- [76] I. Ponomareva, D. Srivastava, and M. Menon. Thermal conductivity in thin silicon nanowires: Phonon confinement effect. *NanoLett.*, 7:1155, 2007.
- [77] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors. *NanoLett.*, 6:973, 2006.
- [78] K. Trivedi, H. Yuk, H. C. Floresca, M. J. Kim, and W. Hu. Quantum confinement induced performance enhancement in sub-5-nm lithographic si nanowire transistors. *NanoLett.*, 11:1412, 2011.
- [79] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31:5262, 1985.
- [80] Y. Gao, W. Bao, Q. Meng, Y. Jing, and X. Song. The thermal transport properties of single-crystalline nanowires covered with amorphous shell: A molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387:132–138, 2014.

- [81] M. G. Pala and A. Cresti. Increase of self-heating effects in nanodevices induced by surface roughness: A full-quantum study. *J. Appl. Phys.*, 117:084313, 2015.
- [82] N. Mingo and L. Yang. Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic green's function approach. *Phys. Rev. B*, 68:245406, 2003.
- [83] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath. Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures. *Nature Nanotech.*, 5:718–721, 2010.
- [84] M. Haras, V. Lacatena, T. Moussa Bah, S. Didenko, J.-F. Robillard, Fellow IEEE Stephane Monfray, Thomas Skotnicki, and IEEE Emmanuel Dubois, Member. Fabrication of thin-film silicon membranes with phononic crystals for thermal conductivity measurements. *IEEE Electron Device Letters*, 37:10, 2016.
- [85] V. Lacatena, M. Haras, J.-F. Robillard, S. Monfray, T. Skotnicki, and E. Dubois. Toward quantitative modeling of silicon phononic thermocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 106:114104, 2015.
- [86] S. Neogi, J. S. Reparaz, C. B. Pereira, L. F. Graczykowski, M. R. Wagner, M. Sledzinska, A. Shchepetov, M. Prunila, J. Ahopelto, C. M. Sotomayor-Torres, and D. Donadio. Tuning thermal transport in ultrathin silicon membranes by surface nanoscale engineering. *ACS Nano*, 9:3820, 2015.
- [87] A. Bouzid, H. Zaoui, P. L. Palla, G. Ori, M. Boero, C. Massobrio, F. Cleri, and E. Lampin. Thermal conductivity of glassy gete4 by first-principles molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:9729, 2017.