



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



SIMPPÉ



École doctorale n° 608 : Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des
Procédés et de l'énergie (SIMPPÉ)

Doctorat

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

SIMPPÉ

Spécialité doctorale "Énergie et mécanique"

présentée et soutenue publiquement par

Maxime VERDIER

le 1^{er} Octobre 2018

**Effet de l'orientation et de l'état des surfaces/interfaces sur les
propriétés thermiques des semi-conducteurs nano-structurés**

Directeur de thèse : **David LACROIX**

Co-encadrant de thèse : **Konstantinos TERMENTZIDIS**

Jury

Mme Nathalie Trannoy,	Professeur	Rapporteur
M. Samy Merabia,	Chargé de Recherche CNRS	Rapporteur
Mme Évelyne Lampin,	Directrice de Recherche CNRS	Examineur
Mme Séverine Gomes,	Directrice de Recherche CNRS	Examineur
M. Olivier Bourgeois,	Directeur de Recherche	Examineur
M. Nicolas Stein,	Maitre de Conférence	Examineur

LEMTA

2 Avenue de la Forêt de Haye

F-54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	xi
Nomenclature	xiii
Introduction	1
1 Transport de chaleur dans les semi-conducteurs nanostructurés	7
1.1 Réseaux cristallins et semi-conducteurs	8
1.2 Propriétés thermiques d'un solide cristallin semi-conducteur	11
1.3 Les phonons	18
1.4 Transport de chaleur en phase amorphe	34
1.5 Transport de chaleur dans les nanostructures	38
2 Méthodes numériques	43
2.1 La Dynamique Moléculaire	44
2.2 Résolution de l'Équation de Transport de Boltzmann par méthode de Monte Carlo	61
2.3 Confrontation des deux méthodes	77
3 Matériaux nanoporeux	81
3.1 Introduction	82
3.2 Modèle des milieux effectifs	83
3.3 Nanopores sphériques à distribution spatiale isotrope	84
3.4 Nanopores sphériques à distribution spatiale anisotrope	87

4 Cristaux phononiques	91
4.1 Généralités	93
4.2 Importance de l'orientation des surfaces de diffusion	96
4.3 Importance de la disposition des pores	102
4.4 Modèle général pour les membranes à pores cylindriques périodiques	110
5 Nanofils	117
5.1 Évolution radiale des propriétés thermiques dans les nanofils	118
5.2 Réseaux de nanofils	124
6 Impact de la rugosité et de l'amorphisation	135
6.1 Rugosité des surfaces	136
6.2 Amorphisation des surfaces	144
6.3 Nanoinclusions	156
Conclusion	167
Références	189
A Annexes	I
A.1 Calcul du libre parcours moyen intrinsèque dominant dans le Silicium massif	I
A.2 Code pour la création de membranes rugueuses en Dynamique Moléculaire	II
A.3 Détails des calculs pour une collision entre un phonon et un pore cylindrique en Monte Carlo	IV
A.4 Modèles macroscopiques pour la conductivité des milieux poreux	VII

Liste des figures

1	Conductivité thermique de nanofilms et nanofils de Silicium et Germanium	4
1.1	Structures cristallines	9
1.2	Principaux plans de symétrie d'un réseau cristallin	10
1.3	Zone de Brillouin	11
1.4	Déplacements des atomes sous l'influence d'une onde élastique	13
1.5	Les différentes polarisations des ondes élastiques	15
1.6	Relations de dispersion du Silicium	16
1.7	Densité d'états du Silicium cristallin	17
1.8	Interactions entre phonons	21
1.9	Processus Normaux et Umklapp dans l'espace réciproque	22
1.10	Processus Umklapp représenté sur les relations de dispersion	22
1.11	Libre parcours moyen et temps de relaxation intrinsèques des phonons dans le Silicium	24
1.12	Transport diffusif et balistique dans les nanostructures	26
1.13	Conductivité cumulée du Silicium	31
1.14	Densité d'états du Silicium amorphe et taxonomie des modes de vibration en phase amorphe	35
1.15	Densité d'états de la silice amorphe (SiO ₂)	36
1.16	Illustration du concept de résistance thermique	38
2.1	Potentiel de Lennard-Jones	47
2.2	Représentation des conditions aux limites en Dynamique Moléculaire	50
2.3	Représentation schématique de la Dynamique Moléculaire hors équilibre	52
2.4	Conductivité thermique du Silicium massif obtenue par Dynamique Moléculaire hors équilibre	53

2.5	Courbes typiques obtenues en Dynamique Moléculaire à l'équilibre	55
2.6	Fonction de distribution radiale atomique du Silicium amorphe et de la silice	57
2.7	Étapes de construction d'un système nanocomposite cristallin/amorphe en Dynamique Moléculaire	57
2.8	Exemples de nanostructures modélisées en Dynamique Moléculaire	58
2.9	Surfaces rugueuses pour la Dynamique Moléculaire	59
2.10	Évolution de la capacité thermique du Silicium avec la température	60
2.11	Étapes du code Monte Carlo	62
2.12	Représentation schématique de systèmes modélisés en Monte Carlo	63
2.13	Approximations des relations de dispersion et de la densité d'états du Silicium utilisées en Monte Carlo	65
2.14	Fonctions cumulées normées de la pulsation des phonons dans le Silicium à différentes températures	66
2.15	Représentation du repère pour les réflexions des phonons sur les surfaces	68
2.16	Fonctions cumulées normées de la pulsation pour les processus Normaux et Umklapp dans le Silicium à différentes température	72
2.17	Résultats typiques d'une simulation Monte Carlo, cas du Silicium cristallin massif	74
2.18	Conductivité thermique cumulée normée du Silicium massif en fonction du libre parcours moyen	76
3.1	Schéma d'un milieu à pores sphériques répartis de manière isotrope	85
3.2	Conductivité thermique de milieux à nanopores sphériques	86
3.3	Schéma d'un milieu à pores sphériques répartis de manière anisotrope	87
3.4	Conductivité thermique de milieux à nanopores sphériques à répartition anisotrope en fonction de la densité de surfaces	88
3.5	Généralisation de la conductivité thermique de milieux à nanopores sphériques à répartition anisotrope	89
4.1	Schéma d'un matériau à pores cylindriques périodiques	92
4.2	Libre parcours moyen associé aux frontières dans les membranes phononiques	94
4.3	Effet de la spécularité des pores cylindriques sur la conductivité thermique	95
4.4	Schémas d'un nanofilm à pores cylindriques, d'un nanofil et d'un nanofil modulé	96
4.5	Comparaison entre nanofilms à nanopores cylindriques et nanofils	98

4.6	Probabilité de rétrodiffusion en fonction de l'orientation et de la spécularité des surfaces de diffusion	99
4.7	Comparaison entre nanofilms à nanopores cylindriques et nanofils modulés	100
4.8	Conductivité thermique obtenue par Dynamique Moléculaire pour des nanofilms à pores cylindriques, des nanofils et des nanofils modulés	101
4.9	Densités d'états de nanofilms à pores cylindriques et de nanofils de Silicium cristallin	102
4.10	Dispositions des pores cylindriques dans les nanofilms : alignés et en quinconce . . .	103
4.11	Conductivité thermique de nanofilms à pores cylindriques, effet de la disposition des pores	104
4.12	Écarts de conductivités thermiques en fonction de la disposition des pores	105
4.13	Écarts de conductivités thermiques selon la spécularité des pores	106
4.14	Angles de sortie des phonons après être passés dans une membrane à pores cylindriques	106
4.15	Schéma des passages principaux empruntés par les phonons dans les nanofilms à pores cylindriques	108
4.16	Approximation de la conductivité thermique des nanofilms à pores cylindriques à basse et moyenne température	109
4.17	Conductivité thermique de nanofilms à nanopores cylindriques en fonction de différents paramètres	110
4.18	Modèle pour la conductivité thermique de nanofilms à pores cylindriques, première approche	112
4.19	Schéma des régimes directionnel et isotrope dans les milieux à pores cylindriques périodiques alignés	113
4.20	Modèle final pour la conductivité thermique des nanofilms à pores cylindriques spéculaires	114
4.21	Modèle appliqué à la conductivité thermique des nanofilms à pores cylindriques en quinconce	115
5.1	Schéma du découpage en couches d'un nanofil pour obtenir l'évolution radiale de la conductivité	119
5.2	Évolution radiale de la conductivité thermique dans des nanofils de faible diamètre	120
5.3	Évolution radiale du flux de chaleur dans les nanofils	121
5.4	Évolution radiale du flux de chaleur dans les nanofils de grands diamètres	122

5.5	Évolution radiale de la densité d'états dans un nanofil	123
5.6	Comparaison de la densité d'états proche de la surface d'un nanofil avec celle du Silicium amorphe	124
5.7	Réseaux de nanofils 2D et 3D étudiés avec la Dynamique Moléculaire	125
5.8	Conductivité thermique effective des réseaux de nanofils 2D et 3D	126
5.9	Conductivité thermique équivalente pour un milieu non poreux des réseaux de nanofils 2D et 3D	127
5.10	Conductivité thermique des réseaux de nanofils en fonction de la densité de surface	129
5.11	Schéma du modèle des résistances thermiques pour un réseau de nanofil 2D	129
5.12	Conductivité thermique de réseaux de nanofils anisotropes	132
6.1	Conductivité thermique des nanofilms et nanofils de Silicium	137
6.2	Densité d'état des nanofilms et des nanofils de Silicium	138
6.3	Conductivité d'un nanofilm en fonction de la rugosité des frontières	138
6.4	Deux définitions possibles de la rugosité en Dynamique Moléculaire dans le cas d'une surface libre lisse	140
6.5	Conductivité thermique de nanofilms de Silicium cristallin rendus artificiellement rugueux en Dynamique Moléculaire	141
6.6	Conductivité d'un nanofil en fonction de la rugosité de sa surface	142
6.7	Conductivité thermique de nanofils de Silicium cristallin rendus artificiellement rugueux en Dynamique Moléculaire	143
6.8	Observation expérimentale de l'amorphisation et de l'oxydation des surfaces libres dans les nanostructures	144
6.9	Conductivité thermique de nanofilms de Silicium cristallin avec surfaces amorphisées	147
6.10	Conductivité thermique de milieux à nanopores sphériques avec et sans amorphisation autour des pores	149
6.11	Densités d'états de Silicium à pores sphériques périodiques	151
6.12	Schémas des nanofilms à pores cylindriques amorphisés	152
6.13	Conductivité des nanofilms à pores cylindriques amorphisés ou non	152
6.14	Densités d'états de nanofilms à pores cylindriques amorphisés ou non	154
6.15	Schéma de la variation de la période et du diamètre des pores cylindriques	155
6.16	Conductivité thermique de nanofilms à pores cylindriques avec ou sans amorphisation en fonction de différents paramètres	156

6.17 Comparaison de l'impact sur le transport thermique des nanopores et des nanoinclusions amorphes	158
6.18 Loi générale pour la conductivité thermique de milieux infinis à nanopores/nanoinclusions sphériques	158
6.19 Conductivité thermique du Silicium cristallin avec nanoinclusions amorphes et du Silicium amorphe avec nanoinclusions cristallines	160
6.20 Schéma du transport thermique dans différentes directions dans les milieux à nanopores et nanoinclusions amorphes cylindriques	162
6.21 Évolution de la densité d'états du Silicium à proximité d'une surface libre	163
A.1 Intersections entre la trajectoire d'un phonon et un pore cylindrique	IV
A.2 Base propre de la collision d'un phonon avec un pore cylindrique	VII
A.3 Modèles macroscopiques pour la réduction de la conductivité dans les structures poreuses	VII

Liste des tableaux

1.1 Propriétés thermiques du Silicium cristallin pour différentes températures. Valeurs de conductivité tirées de [1]. Capacité thermique et vitesse dominante calculées à partir des relations de dispersion approchées utilisées en MC (éqs. 2.25 et 2.26) et de la méthode décrite dans [2]. Le libre parcours moyen dominant est ensuite obtenue à partir de la théorie cinétique (éq. 1.34).	24
1.2 Résumé des propriétés du Silicium cristallin	27
2.1 Coefficients adaptés aux phases cristalline et amorphe du Silicium pour le potentiel de Stillinger-Weber	48
2.2 Coefficients décrivant les interactions entre Silicium et Oxygène pour le potentiel de Tersoff	49
2.3 Paramètres de simulation temporels pour la Dynamique Moléculaire à l'équilibre.	54
2.4 Coefficients intervenant dans le calcul des temps de vie des phonons dans le Silicium selon le formalisme de Holland	71
2.5 Comparaison des méthodes de la Dynamique Moléculaire et de Monte Carlo.	79
4.1 Comparaison entre milieu infini à pores cylindriques et nanofilm à pores cylindriques	93
6.1 Conductivité thermique de nanofilms à surfaces amorphisées	145
6.2 Conductivité thermique de nanofilms et nanofilms en fonction de leur état de surface	148
6.3 Comparaison des conductivités thermiques des systèmes infinis à nanopores ou nano-inclusions cylindriques	161
6.4 Comparaison des conductivités thermiques des nanofilms à nanopores ou nano-inclusions cylindriques	164

Nomenclature

Notation	Unités	Définition
a	m	Période
a_0	m	Paramètre de maille cristalline
C_V	$\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ou J kg K^{-1}	Capacité thermique
d	m	Diamètre
D_H	m	Diamètre hydraulique
\mathcal{D}	-	Densité d'états (DOS)
e	m	Épaisseur
E	J	Énergie
f	-	Fonction de distribution de Bose-Einstein
G	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ou W K^{-1}	Conductance
h	m	Hauteur
\hbar	J s	Constante de Planck réduite
J, \vec{J}	W ou W m^{-2}	Flux de chaleur
K, \vec{K}	m^{-1}	Vecteur d'onde (1D, 2D/3D)
k_B	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
L	m	Distance, longueur
m	kg	Masse
n	m	Neck
N	-	Nombre
\mathcal{N}	-	Population de phonons
p	-	Paramètre de spécularité
P	-	Probabilité
r	m	Rayon
R	$\text{K m}^2 \text{W}^{-1}$ ou K W^{-1}	Résistance thermique
R_N	-	Nombre aléatoire
S	m^2	Surface
t	s	Temps
T	K	Température
u	m	Déplacement
U	N m	Potentiel interatomique
\mathcal{U}	J	Énergie interne
v	m s^{-1}	Vitesse
v_g	m s^{-1}	Vitesse de groupe
v_φ	m s^{-1}	Vitesse de phase
V	m^3	Volume
ZT	-	Figure de mérite

Notation	Unités	Définition
γ, γ^*	m	Paramètres de contrôle pour la conductivité thermique
δ	m	Rugosité
Δ	-	Variation, écart
θ	rad ou °	Angle
κ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
λ	m	Longueur d'onde
Λ	m	Libre parcours moyen (LPM)
ν	s^{-1} (Hz)	Fréquence
ρ	kg m^{-3}	Masse volumique
τ	s	Temps de vie ou de relaxation
ϕ	-	Porosité
ω	rad s^{-1}	Pulsation

Indice, exposant ou abréviation	Signification
*	Équivalent pour un milieu non poreux
^	Transformée de Fourier
~	Pseudo
A	Pores alignés
am	amorphe
ac	Acoustique
a-Si	Silicium amorphe
a-SiO ₂	Silice amorphe
bulk	Massif
Bundle	Paquet
C	Chaud, corrélation ou cristallin
∅	Cellule
col	Collision
corr	Corrélation
c-Si	Silicium cristallin
diff	Diffusion
DM	Dynamique Moléculaire
dom	Dominant
DOS	Densité d'états
éch	Échantillonnage
eff	Effectif
EMD	Dynamique Moléculaire à l'équilibre
F	Froid ou frontière
FEM	Éléments finis
I	Impureté
int	Intrinsèque
LA	Longitudinal acoustique
LO	Longitudinal optique
LPM	Libre Parcours Moyen
MC	Monte Carlo
min	Minimum
max	Maximum
N	Processus Normal
NEMD	Dynamique Moléculaire hors équilibre
NF	Nanofil
NFM	Nanofil modulé
opt	Optique
ph	Phonon
PnC	Cristal phononique (membrane à pores cylindriques)
proc	Processus
Q	Pores en quinconce
ref	Référence
sim	Simulation
TA	Transversal acoustique
TO	Transversal optique
tot	Total
U	Processus Umklapp
x, y, z	Directions

Introduction

D'un point de vue électronique et thermique, les matériaux peuvent être classés en trois catégories : les métaux, tels que l'or, l'argent ou le cuivre, qui sont de bons conducteurs; les isolants, comme les plastiques ou les matières organiques, qui conduisent mal la chaleur et l'électricité; et enfin les semi-conducteurs, des matériaux intermédiaires à conductivité thermique et électrique modérée, tels que le Silicium, le Germanium ou encore le Tellure de Bismuth. Les semi-conducteurs font l'objet de nombreuses études depuis le constat de leur utilité au cours du XX^{ème} siècle. En effet, dans les années 1950, les scientifiques découvrent le principe des transistors, la base de toute l'électronique et donc des ordinateurs et autres machines de calculs omniprésentes de nos jours. La fabrication des transistors, depuis leur invention jusqu'à aujourd'hui, est possible grâce aux propriétés spécifiques des semi-conducteurs, notamment le Silicium qui est un des éléments les plus abondants sur notre planète, dont les ressources sont limitées. Par ailleurs, le contrôle de la température des systèmes électroniques afin d'éviter les problèmes liés aux surchauffes des appareils est toujours d'actualité.

Parallèlement, dans le cadre de la quête humaine vers une source d'énergie renouvelable voire inépuisable, la communauté scientifique s'est aussi penchée sur un usage différent de ces matériaux. Après la découverte des effets Peltier, Seebeck et Thomson attestant de l'équivalence entre chaleur et courant électrique au XVIII^{ème} siècle, le domaine de la thermoélectricité s'est progressivement développé grâce aux caractéristiques des semi-conducteurs. Leur structure électronique permet l'existence d'un courant électrique, comme dans le cas des métaux, mais à la différence de ces derniers ils n'ont pas forcément une conductivité thermique très élevée. La performance thermoélectrique se mesure avec à sa figure de mérite, définie par

$$ZT = \frac{\mathcal{S}^2 \sigma_e T}{\kappa} \quad (1)$$

Le rendement thermoélectrique d'un matériau est donc d'autant plus élevé que sa conductivité électrique est importante et que sa conductivité thermique est faible. Les semi-conducteurs

sont donc de bon candidats pour la thermoélectricité. À l'heure actuelle, les appareils thermoélectriques en cours d'élaboration et visant à convertir la chaleur en électricité (et vice versa) ne sont pas encore assez rentables pour assurer une production d'énergie à grande échelle. Sous leur forme cristalline commune, les meilleurs semi-conducteurs possèdent des figures de mérite de l'ordre de 0,1. Un rendement acceptable nécessiterait $ZT > 1$.

La plupart des systèmes de production (centrales nucléaires, usines, moteurs, ...) et les appareils électroniques produisent de la chaleur que l'on cherche souvent à évacuer en refroidissant les systèmes (ventilateurs, refroidissement liquide, sprays, ...) afin d'éviter d'endommager les infrastructures ou les composants. Plutôt que de se débarrasser de la chaleur résiduelle, la thermoélectricité pourrait permettre de la transformer en énergie utile.

Ces dernières années, il a été montré dans de nombreux travaux que nanostructurer un semi-conducteur (*i.e.* réduire la dimension caractéristique d'une structure jusqu'à l'ordre du nanomètre) pouvait permettre de diminuer sa conductivité thermique tout en préservant sa conductivité électrique, et ainsi augmenter son rendement thermoélectrique [3–7]. Cela est possible grâce aux propriétés singulièrement différentes des porteurs de charge et de chaleur dans les semi-conducteurs (les électrons et les phonons, respectivement), en particulier leur libre parcours moyen (voir chapitre 1). À l'échelle nanométrique, les lois régissant le transfert de chaleur par conduction diffèrent de celles habituellement utilisées à l'échelle macroscopique. Dans le but d'optimiser et de parfaire les matériaux utilisés en thermoélectricité, l'étude du transport de chaleur dans les semi-conducteurs nanostructurés est donc primordiale.

De plus, dans un souci constant de miniaturisation, les composants des machines électroniques sont de plus en plus petits et commencent aujourd'hui à atteindre des tailles nanométriques. La diminution de la taille des composants rend l'évacuation de la chaleur de plus en plus difficile. Le transport thermique à l'échelle nanométrique différant de celui à l'échelle macroscopique, il est donc important d'étudier comment se propage la chaleur dans les composants nanostructurés et de trouver de nouveaux moyens d'évacuer la chaleur plus rapidement. Dans la technologie actuelle, la plupart des composants électroniques sont en Silicium. Les nouveaux types de nanostructures en Silicium pourraient donc être intégrés facilement dans les ordinateurs et autres appareils à base de circuits imprimés et de transistors. De nouvelles générations de transistors de plus en plus petits pourraient d'ailleurs voir le jour grâce à certaines nanostructures de Silicium [8–10].

Un autre intérêt de la nanostructuration réside dans la possible apparition de rectification thermique. Lorsqu'un gradient de température est imposé dans une direction au sein d'un matériau

présentant de la rectification thermique, la résistance à la propagation de la chaleur est différente selon le signe du gradient. La conductivité thermique d'un tel système dépend donc du sens du gradient de température (à ne pas confondre avec sa direction). Cet effet peut parfois apparaître dans les nanostructures dont la symétrie est brisée [11–14]. Notons également que le Silicium nanostructuré pourrait servir à catalyser des réactions chimiques de manière très efficace grâce à sa forte densité de surfaces libres, qui permet une grande surface de contact entre la structure et le milieu environnant tout en conservant une certaine robustesse de la structure [15; 16].

Enfin, des modifications des propriétés spectrales des porteurs de chaleur (phonons), appelées effets cohérents, peuvent apparaître dans certaines nanostructures, en particulier à basse température et lorsque la structure est périodique [17]. Les phonons résultent des vibrations des atomes, qui forment des ondes élastiques possédant une fréquence et une longueur d'onde. De tels phénomènes, s'ils sont maîtrisés, permettraient de créer des interférences contrôlées et faire disparaître les modes d'une certaine fréquence [18], ou sélectionner uniquement ceux se propageant dans une certaine direction ("phonon focusing") [19]. Le contrôle précis des fréquences et directions des modes pourrait aboutir à l'élimination des perturbations du flux thermique causé par un objet, le rendant thermiquement invisible ("thermal cloaking") [20; 21].

Des nanostructures possédant des géométries très variées ont été étudiées ces dernières années. Pour nanostructurer un matériau, on peut déjà simplement réduire une ou plusieurs de ses dimensions. Si on réduit une seule dimension à l'échelle nanométrique, on construit ce qu'on appelle un nanofilm (une membrane très fine). Plus l'épaisseur du film est faible, plus la conduction thermique est diminuée (voir fig. 1) à cause des frontières inférieure et supérieure de la membrane qui diffusent les porteurs de chaleur, surtout si les surfaces sont rugueuses [22]. En réduisant deux dimensions, on arrive à un nanofil (un fil de quelques nanomètres de diamètre) dont la conductivité thermique diminue avec le diamètre [6; 23] (fig. 1). Enfin, en limitant les dimensions des systèmes à quelques nanomètres dans les trois directions de l'espace, on crée une nanoparticule ("quantum dot" [24]) dont les propriétés thermiques sont encore plus exotiques que celles des précédents exemples.

Les super-réseaux sont un autre type de nanostructures qui ont beaucoup été étudiées [26–31]. Il s'agit de milieux composites alternant de fines couches (quelques nanomètres d'épaisseur) de différents matériaux. Les super-réseaux de Silicium et de Germanium cristallins ont notamment suscité un grand intérêt. La conductivité thermique de tels systèmes dans la direction perpendiculaire aux interfaces Si/Ge peut prendre des valeurs extrêmement basses, parfois au-delà de la

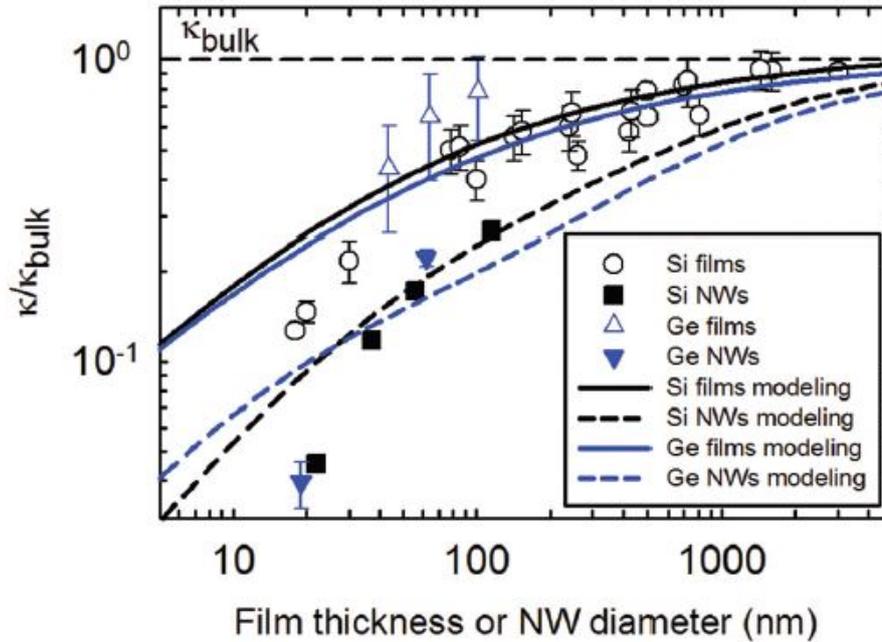


Figure 1 – Évolution de la conductivité thermique des nanofilms et nanofils de semi-conducteurs en fonction de leur dimension caractéristique (épaisseur des films et diamètre des fils). Comparaison entre expériences (points) et modèles théoriques (lignes). Les résultats sont normalisés par la conductivité du matériau massif κ_{bulk} ($\kappa_{\text{bulk}} \approx 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le Silicium et $\kappa_{\text{bulk}} \approx 60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le Germanium) [25].

limite amorphe des deux matériaux [32].

Il est aussi possible de nanostructurer un matériau en créant des nanopores (de minuscules trous) [33; 34]. Les transferts radiatifs et convectifs pouvant avoir lieu à travers les nanopores seront négligés dans toute cette étude en raison de la taille nanométriques des pores [35]. La forme des pores peut être variée, donnant lieu à une large gamme de matériaux nanoporeux (pores sphériques, parallélépipédiques, cylindriques, coniques; réseaux de nanofils; *etc*). Notons qu'il est également possible de combiner les différents types de nanostructurations en créant par exemple des nanofilms nanoporeux, ce qui accentue la résistance thermique (voir chapitre 4). Ces dernières structures portent souvent le nom de "cristaux phononiques" en raison des possibles modifications des propriétés des phonons qui sont supposées apparaître lorsque les pores sont périodiques [19; 36–39].

Pour étudier le transport de chaleur dans les nanostructures, différentes techniques sont aujourd'hui disponibles. Côté expérimental, la mesure de la conductivité thermique peut se faire par thermoréfectance, en mesurant l'évolution temporelle de la réflectivité de la surface lorsque le matériau est chauffé [40; 41]; par méthode "3- ω ", où une pointe vient chauffer la surface de l'échantillon [42; 43]; par méthode SThM (Scanning Thermal Microscopy), qui utilise une sonde nanométrique capable de déterminer la température d'une surface avec une résolution extrême-

ment précise [44–47]; ou encore par technique photoacoustique [48; 49]. Ces différentes méthodes de mesure des propriétés thermiques nécessitent néanmoins du matériel coûteux et sont souvent complexes à mettre en application. De plus, à cette échelle, de nombreuses perturbations extérieures peuvent fausser les mesures.

Dans ce rapport, seules des méthodes numériques sont utilisées, en particulier la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo de résolution de l'équation de transport de Boltzmann. Ces deux techniques ont déjà fait leurs preuves dans la détermination de la conductivité thermique des nanostructures [31; 50–53]. D'autres techniques de simulation, telles que la méthode ab-initio ou les calculs de type éléments finis, peuvent parfois également être employées.

Dans tous les types de nanostructures, plusieurs paramètres sont importants pour la réduction du transport de chaleur. Parmi eux, la dimension caractéristique de la structure est cruciale. Mais l'état des surfaces est également essentiel, en particulier la rugosité ou l'oxydation pouvant avoir lieu au contact de l'air. Il est donc important de prendre en compte ces différents phénomènes dans les modélisations numériques.

Enfin, de nombreux modèles théoriques, comme la dynamique de réseau [54] ou les fonctions de Green [55; 56], ont été développés pour prédire la conductivité thermique des semi-conducteurs nanostructurés. Ces modèles sont souvent complexes et ne sont pas toujours en accord avec les mesures expérimentales, d'où la nécessité de compléter notre connaissance du transport thermique à nano-échelle avec des simulations numériques.

Cette thèse est la continuité des travaux réalisés au sein de notre équipe au LEMTA par le précédent doctorant Valentin Jean [2]. De plus, elle s'inscrit dans différents programmes, comme le projet *Mésophon* visant la caractérisation thermique de Germanium contenant des nanoinclusions d'un alliage de Germanium et de Manganèse (GeMn). Le couplage de la méthode de Monte Carlo avec les calculs ab-initio est également un sujet d'études au sein de notre équipe qui est en rapport direct avec les travaux présentés ici. Enfin, l'étude de réseaux de nanofils 3D (chapitre 5) rejoint le projet *3D ThermoNano* en collaboration avec l'Institut Jean Lamour.

La manuscrit est organisé de la manière suivante. En premier lieu, les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la conduction thermique dans les semi-conducteurs nanostructurés sont abordées dans le chapitre 1. Puis les techniques de simulations numériques utilisées sont décrites dans le chapitre 2. Ensuite, les résultats des simulations caractérisant les propriétés thermiques de différents types de nanostructures sont présentés dans les chapitres 3 à 6. Les conclusions de l'ensemble des travaux réalisés pendant ma thèse sont enfin données dans une dernière

partie.

Chapter 1

Transport de chaleur dans les semi-conducteurs nanostructurés

Sommaire

1.1 Réseaux cristallins et semi-conducteurs	8
1.2 Propriétés thermiques d'un solide cristallin semi-conducteur	11
1.2.1 Vibrations du réseau cristallin et ondes élastiques	11
1.2.2 Relations de dispersion	12
1.2.3 Cas tridimensionnel et polarisations des ondes	14
1.2.4 Densité d'états	16
1.3 Les phonons	18
1.3.1 Populations et diffusions	18
1.3.2 Diffusions intrinsèques	20
1.3.3 Diffusions par les frontières	24
1.3.4 Interfaces	27
1.3.5 Grandeurs thermiques	29
1.4 Transport de chaleur en phase amorphe	34
1.4.1 Modes de vibration dans un milieu amorphe	34
1.4.2 Interfaces cristallin/amorphe	36
1.5 Transport de chaleur dans les nanostructures	38

Dans ce chapitre, nous décrivons les bases théoriques nécessaires aux calculs des propriétés thermiques des semi-conducteurs nano-structurés, notamment leur conductivité thermique, selon deux formalismes. Après avoir défini les solides cristallins et les semi-conducteurs, nous verrons dans un premier temps comment obtenir certaines propriétés thermiques à partir des caractéristiques des atomes du milieu cristallin. Puis le concept des phonons, des pseudo-particules porteuses de chaleur dans les solides cristallins, sera abordé et nous verrons comment remonter à la conductivité thermique grâce à leurs propriétés. Enfin, une brève description du transfert de chaleur dans les matériaux amorphes et dans les nanostructures sera donnée et quelques exemples de semi-conducteurs nanostructurés seront présentés avec leurs possibles applications.

1.1 Réseaux cristallins et semi-conducteurs

Les cristaux sont des matériaux aux caractéristiques particulières : ils possèdent de nombreuses symétries et une périodicité dans leur organisation atomique (fig. 1.1a). Des structures, appelées bases, composées d'un ou plusieurs atomes, sont répétées identiques à elles-mêmes selon une organisation spatiale imposée par la composition du matériau et les conditions thermodynamiques (température, pression, ...). Certains motifs, tels que les réseaux cubiques centrés, sont bien connus dans le domaine de la chimie et sont regroupés sous le nom de "réseaux de Bravais". On peut représenter un cristal par des nœuds placés en chaque endroit où l'on doit insérer la base d'atomes (fig. 1.1b). On définit alors la maille élémentaire (ou primitive) du réseau par le volume minimal contenant un seul nœud et remplissant tout l'espace en étant répété identique à lui-même dans toutes les directions. Pour un réseau cubique, ce volume est représentée sur la figure (1.1b), avec ses 3 vecteurs associés (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}). Chacun des 8 nœuds présents aux sommets du cube est partagé avec les 8 mailles voisines englobant le coin, la maille élémentaire ne contient donc bien qu'un seul nœud. Parfois, il est plus commode de représenter des mailles non élémentaires (contenant plus d'un nœud) car leur géométrie est plus explicite. On parle alors de maille conventionnelle, comme pour le réseau cubique face centrée pour lequel cette maille contient 4 nœuds.

De nombreux solides ont une structure cristalline, les métaux ou le diamant (carbone cristallin) en sont les exemples les plus notoires. Les semi-conducteurs sont une classe de matériaux dont font partie le Silicium, le Germanium ou encore le Tellure de Bismuth, et que l'on peut rencontrer sous forme cristalline. Il existe différentes structures cristallines, qui définissent l'organisation des atomes au sein de la maille cristalline qui se répète périodiquement dans une ou plusieurs directions pour former le solide. Parmi les structures cristallines les plus connues, on retrouve

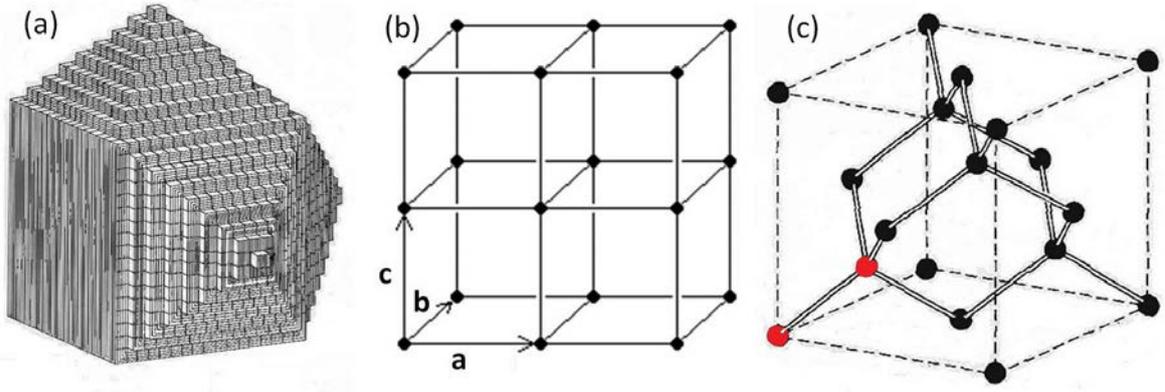


Figure 1.1 – (a) Représentation schématique de la structure périodique d'un cristal. (b) Réseau cubique avec sa maille élémentaire et ses vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} qui relient les nœuds. (c) Structure cristalline réelle du diamant, du silicium et du germanium. Les deux atomes en rouge définissent la maille **primitive** d'une telle structure [57].

la structure cubique (à face centrée ou non) pour le Cuivre ou l'Argent, la structure hexagonale compacte pour le Magnésium, ou encore la structure cristalline de type diamant. C'est sur cette dernière que va porter notre intérêt. En effet, les semi-conducteurs comme le Silicium (Si) et le Germanium (Ge) adoptent ce type de structure cristalline. Nous travaillerons principalement avec du Silicium, un semi-conducteur très utilisé dans l'électronique et peu coûteux. Lorsqu'il est en phase cristalline, sa maille cristalline conventionnelle contient 8 atomes et a une structure de type diamant (fig. 1.1c). Cette maille conventionnelle peut être ramenée à une maille élémentaire de type cubique face centrée contenant 2 atomes (atomes en rouge sur la figure 1.1c).

L'organisation spécifique des cristaux incite à définir des directions et des plans privilégiés par la géométrie pour mener des études sur leurs caractéristiques (fig. 1.2). De plus, on construit le réseau réciproque à partir des 3 vecteurs \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} donnés par les égalités (1.1). Ces vecteurs sont associés aux mailles du réseau réciproque comme le sont les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} pour les mailles du réseau réel, mais sont représentés dans un espace de Fourier. Un nœud vient se placer à chacune de leurs extrémités, comme dans le cas de la structure non transformée. Le réseau réciproque possède les mêmes propriétés de symétrie que le cristal et conserve toute l'information sur sa structure. Tout vecteur de la forme (1.2) est appelé vecteur du réseau réciproque.

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} ; \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} ; \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \quad (1.1)$$

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \text{ avec } h, k \text{ et } l \text{ entiers} \quad (1.2)$$

\vec{G} sera donc toujours un vecteur reliant deux nœuds du réseau réciproque. Dans l'espace de Fourier, on peut construire une maille élémentaire analogiquement à celle du cristal dans l'espace

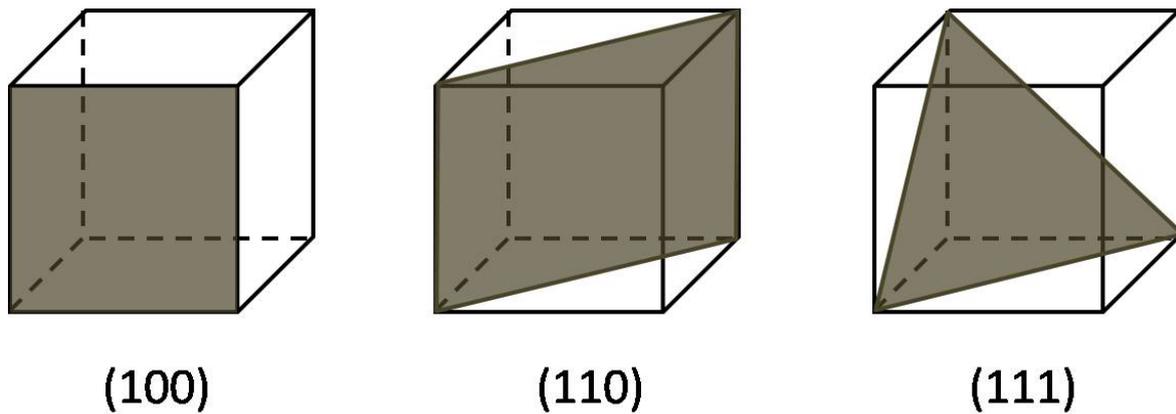


Figure 1.2 – Exemples de plans de travail dans une maille cubique [57].

réel. Pour cela, on relie un nœud du réseau réciproque à tous ses voisins directs, puis on trace le plan médiateur (situé à mi-distance entre les deux nœuds et perpendiculaire à la droite les reliant) de chaque droite. On obtient un volume minimal autour du nœud central, délimité par les plans les plus proches, nommé “première zone de Brillouin”. Si on avait suivi le même protocole dans l’espace réel, on aurait construit la maille élémentaire dite “de Wigner-Seitz”. Au-delà des frontières de la zone de Brillouin, on entre dans une autre maille élémentaire du réseau réciproque, toutes ses caractéristiques seront donc reproduites périodiquement. C’est pour cela que l’étude des matériaux cristallins ne nécessite pas de prendre en compte les zones extérieures. Dans le cas d’une maille cristalline de type diamant, la zone de Brillouin prend la forme d’un octaèdre tronqué (fig. 1.3) défini par les 3 vecteurs donnés par l’équation 1.1. Cette zone de Brillouin peut-être ramenée à la zone de Brillouin irréductible (en vert et rouge sur la figure 1.3) qui redonne l’octaèdre tronqué lorsqu’elle est répétée symétriquement dans toutes les directions. Les points qui délimitent la zone de Brillouin irréductible sont nommés Γ , K, X et L, et les distances qui les séparent sont Σ , Δ et Λ . Les relations de dispersion (voir section 1.2) sont généralement données le long de Σ , Δ et Λ (voir fig. 1.6). Il faut garder à l’esprit que la zone de Brillouin fait partie de l’espace de Fourier, et que les solides cristallins sont des milieux organisés selon des mailles élémentaires, ce qui leur confère de nombreuses propriétés de symétrie et de périodicité.

Sous leur forme cristalline, les semi-conducteurs ont la particularité d’avoir une conductivité électrique moindre que celle de la plupart métaux, mais assez importante pour transporter un courant électrique de faible intensité. De ce fait, leur conductivité thermique se trouve généralement réduite. Dans les métaux, la chaleur est principalement véhiculée par les électrons, qui ont une forte mobilité. Dans les semi-conducteurs, les électrons circulent moins librement et la majeure partie de la chaleur est propagée par les vibrations du réseau cristallin [58; 59]. Bien que la conductivité thermique totale soit en vérité la somme de celles des électrons (κ_e) et du réseau

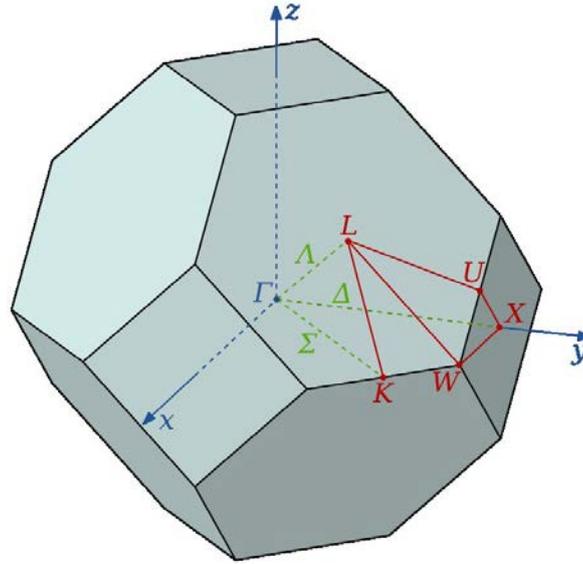


Figure 1.3 – Représentation dans l’espace de Fourier de la zone de Brillouin pour un réseau cristallin de type diamant. La zone de Brillouin irréductible est délimitée par les lignes vertes et rouges. En reproduisant périodiquement cette zone, on retrouve l’octaèdre tronqué correspondant à la zone de Brillouin.

cristallin (κ_L), nous négligerons dans toute notre étude la contribution des électrons car $\kappa_L \gg \kappa_e$ dans le Silicium. À température ambiante, la conductivité thermique du Silicium est d’environ $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [59; 60] (voir tableau 1.2), ce qui est assez élevé pour un semi-conducteur. À titre de comparaison, celle du Germanium, un autre semi-conducteur connu, est de $60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [59; 60] et celle du cuivre (métal) est de $385 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [61].

1.2 Propriétés thermiques d’un solide cristallin semi-conducteur

1.2.1 Vibrations du réseau cristallin et ondes élastiques

Voyons maintenant quelles sont les équations qui régissent la propagation des vibrations du réseau cristallin, et donc de la chaleur. En vibrant autour de leur position d’équilibre définie par la maille cristalline, les atomes génèrent des ondes élastiques qui se propagent dans le solide. Pour connaître les propriétés de ces ondes, il est intéressant de résoudre l’équation du mouvement des atomes. En première approche, considérons un cas unidimensionnel (fig. 1.4). Les interactions entre 2 plans d’atomes peuvent être représentées par des potentiels, ou des ressorts, par analogie avec les oscillateurs harmoniques. La force F_s exercée sur un plan d’atomes s par les plans voisins $s - 1$ et $s + 1$ dans la direction perpendiculaire aux plans peut s’écrire

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (1.3)$$

avec C la constante de rappel entre 2 plans (la raideur du “ressort” qui lie les 2 plans) et u_s le déplacement du plan s par rapport à sa position d’équilibre. En appliquant le principe fondamental de la dynamique (PFD, voir éq. 2.1), on obtient

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (1.4)$$

où m est la masse d’un atome et t le temps. On cherche des solutions ayant la forme d’ondes planes progressives harmoniques $u_s = u_0 e^{i(Ksa - \omega t)}$ avec K le vecteur d’onde, ω la pulsation et a la distance séparant 2 plans d’atomes consécutifs¹. En injectant cette forme de solution dans l’équation 1.4, on aboutit à

$$-m\omega^2 u_0 e^{i(Ksa - \omega t)} = C u_0 e^{-i\omega t} (e^{iK(s+1)a} + e^{iK(s-1)a} - 2e^{iKsa}) \quad (1.5)$$

Cette équation peut être simplifiée par $u_0 e^{i(Ksa - \omega t)}$. D’où

$$m\omega^2 = -C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2) \quad (1.6)$$

On obtient alors une relation liant pulsation et vecteur d’onde, appelée **relation de dispersion**, qui peut être reformulée en ne gardant que les pulsations positives

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right| \quad (1.7)$$

avec $\omega_0 = \sqrt{C/m}$ la fréquence de résonance de l’oscillateur harmonique assimilé au système.

1.2.2 Relations de dispersion

Les ondes propageant la chaleur doivent obéir aux relations de dispersion du solide cristallin : dans notre cas unidimensionnel, une onde ayant un vecteur d’onde K aura forcément une pulsation ω donnée par l’équation 1.7. On remarque que la relation de dispersion est périodique de période $2\pi/a$. En faisant varier K entre $-\pi/a$ et π/a , on parcourt en fait la zone de Brillouin du réseau réciproque d’un bout à l’autre. Le vecteur d’onde est une propriété qui, comme la zone de Brillouin, est décrite dans l’espace de Fourier. Les relations de dispersion données à l’intérieur de la zone de Brillouin ($-\pi/a < K < \pi/a$ dans le cas 1D) suffisent donc à décrire l’ensemble des ondes élastiques qui peuvent exister au sein d’un cristal.

¹Dans l’approximation 1D, le vecteur d’onde a la dimension d’un scalaire, c’est pourquoi nous nous passerons de la notation vectorielle pour l’instant.

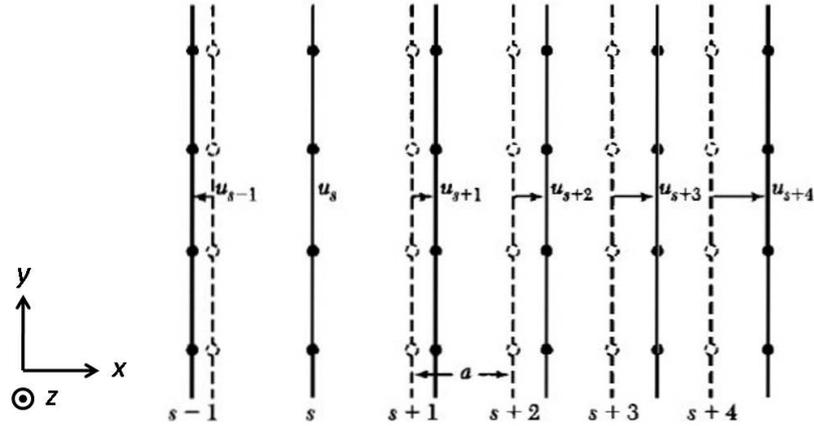


Figure 1.4 – Déplacements des plans d’atomes d’un réseau cristallin sous l’influence d’une onde élastique longitudinale. Les positions d’équilibre des atomes sont indiquées en pointillés [57].

Un solide cristallin n’étant pas infini, il est nécessaire d’imposer des conditions aux limites pour les déplacements des atomes. On peut par exemple imposer un déplacement nul aux atomes se trouvant aux extrémités ($u_s = 0$ pour les plans d’atomes $s = 0$ et $s = N$ avec N le nombre total de plans), ou encore imposer des conditions périodiques de Born-von-Karman ($u_s = u_{s+N}$) [62]. Dans les deux cas, il en résulte une discrétisation des valeurs possibles du vecteur d’onde. La condition périodique de Born-von-Karman, qui suppose un grand nombre de plans, donne :

$$K_n = n \frac{2\pi}{Na} \text{ avec } n \text{ entier tel que } -N/2 \leq n \leq N/2 \quad (1.8)$$

Ainsi, seuls certains vecteurs d’onde sont autorisés, correspondant aux modes propres de vibration du réseau cristallin. La relation de dispersion est donc discrète. En réalité, les solides que nous étudierons contiennent un très grand nombre d’atomes, le nombre de modes possible est donc également très grand et les relations de dispersion sont souvent représentées comme continues (voir exemple fig. 1.6).

Les ondes élastiques propagées à travers le réseau cristallin ne peuvent donc prendre que des vecteurs d’onde et des pulsations bien précises. Notons que ces ondes possèdent également une fréquence ν et une longueur d’onde λ définies par

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad ; \quad \lambda = \frac{2\pi}{K} \quad (1.9)$$

La pulsation est analogue à la fréquence, tout comme la longueur d’onde est analogue au vecteur

d'onde. ω et K sont des propriétés de l'espace de Fourier, alors que λ et v sont représentés dans l'espace réel. Les ondes élastiques de basses fréquences (\leq GHz) sont celles qui propagent le son, tandis que les ondes de hautes fréquences (Thz) sont les principales porteuses de chaleur lorsque la contribution des électrons est négligeable, comme c'est le cas dans les semi-conducteurs. On peut aussi attribuer aux ondes une vitesse de propagation, appelée vitesse de phase v_φ pour une onde isolée et vitesse de groupe v_g pour un paquet d'ondes². Celles-ci ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs, elles sont déterminées par les relations de dispersion du matériau :

$$\vec{v}_\varphi = \frac{\omega}{\vec{K}} \quad ; \quad \vec{v}_g = \frac{d\omega}{d\vec{K}} \quad (1.10)$$

La vitesse de groupe est donc d'autant plus grande que la pente des relations de dispersion est importante. Au voisinage du point Γ (centre de la zone de Brillouin, $K \rightarrow 0$), les relations de dispersion peuvent être approximées par une fonction linéaire et les vitesses de groupe et de phase sont considérées comme constantes sur une certaine gamme de fréquence (\leq GHz). Par conséquent, toutes les ondes de faible fréquence se propagent à la même vitesse : la vitesse du son dans le matériau (8400 m s^{-1} dans le Silicium, voir tableau 1.2).

1.2.3 Cas tridimensionnel et polarisations des ondes

En plus de posséder les propriétés précédemment énoncées, les ondes élastiques ont une polarisation. En 1D, trois polarisations sont possibles : une longitudinale (u_s dirigé selon x , l'axe perpendiculaire aux plans d'atomes, voir fig. 1.4) et deux transverses (u_s dirigé selon y et z , les deux axes parallèles aux plans d'atomes). En 3D, à cause de l'anisotropie des cristaux, répartir ainsi les polarisations en trois catégories n'est possible que pour des vecteurs d'ondes dirigés selon des directions cristallographiques bien particulières dites de haute symétrie [57], comme les plans de la figure 1.2.

Pour le Silicium, la maille primitive de la structure cristalline contient 2 atomes (voir section 1.1), ce qui complexifie la mise en équation du problème et conduit à deux solutions pour

²Il est souvent bien plus pratique de travailler en rassemblant les ondes de fréquences semblables par paquets.

la pulsation des ondes élastiques :

$$\begin{cases} \omega_{ac} = \sqrt{2}\omega_0\sqrt{1 - \cos \frac{Ka}{2}} \\ \omega_{opt} = \sqrt{2}\omega_0\sqrt{1 + \cos \frac{Ka}{2}} \end{cases} \quad (1.11)$$

La première correspond aux ondes dites acoustiques et la deuxième est associée aux ondes optiques (voir fig. 1.5). Pour chaque type d'onde, la polarisation peut être longitudinale ou transversale ($\times 2$). Ainsi, les relations de dispersion du Silicium comportent 6 branches : une longitudinale acoustique (LA), deux transversales acoustiques (TA), une longitudinale optique (LO) et deux transversales optiques (TO). De plus, à cause de la nature tridimensionnelle du solide, la zone de Brillouin est en 3D, le vecteur d'onde n'a plus la dimension d'un scalaire et il convient de donner les relations de dispersion dans plusieurs directions. Elles sont généralement tracées le long des directions Σ , Δ et Λ de la figure 1.3 afin de décrire la zone de Brillouin irréductible. Dans l'espace réel, ces directions correspondent aux plans de symétrie du réseau cristallin tels ceux de la figure 1.2. En 3D, l'onde se propage dans la direction de son vecteur d'onde.

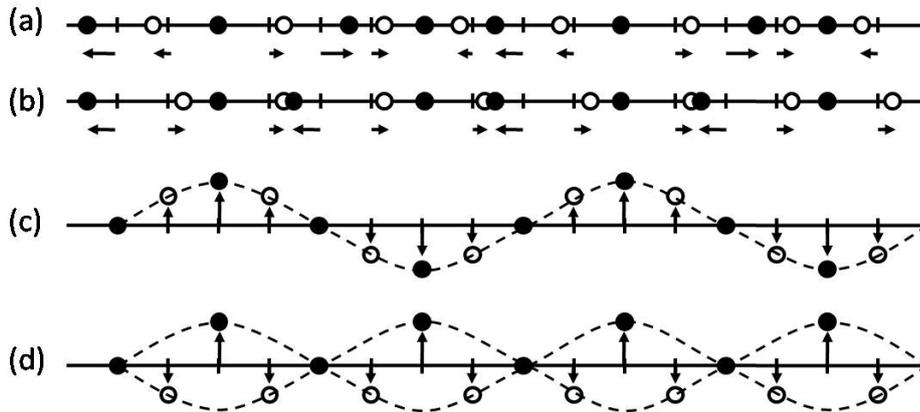


Figure 1.5 – Représentation des différentes polarisations des ondes élastiques pour une chaîne d'atomes 1D avec une base de 2 atomes. (a) Onde longitudinale acoustique. (b) Onde longitudinale optique. (c) Onde transversale acoustique. (d) Onde transversale optique. Les ondes longitudinales engendrent des déplacements parallèles à la direction de propagation de l'onde, tandis que les ondes transversales se traduisent par des déplacements dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Les atomes vibrent en phase lorsque l'onde est acoustique et en opposition de phase pour une onde optique.

Le développement théorique conduisant aux relations de dispersion des matériaux peut être vérifié expérimentalement par diffusion élastique des neutrons par le réseau cristallin [63]. Les relations de dispersion expérimentales du Silicium sont tracées sur la figure 1.6. Bien que les vecteurs d'onde accessibles soient discrets, on peut représenter les relations de dispersion de manière continue car il s'agit ici de celles d'un matériau “massif”, *i.e.* pouvant être considéré infini dans toutes les directions en raison du très grand nombre d'atomes qu'il contient. Dans deux des trois directions cristallographiques, les branches transverses sont confondues (une seule

branche TA et une seule branche TO sont visibles sur la figure 1.6), mais pas le long de Σ . On appelle ce phénomène la dégénérescence des branches transverses. On remarque aussi que les branches optiques ont une pente bien moins importante que les branches acoustiques. La vitesse de groupe des premières est donc assez faible et leur contribution au transport de chaleur dans le Silicium est souvent négligée [64].

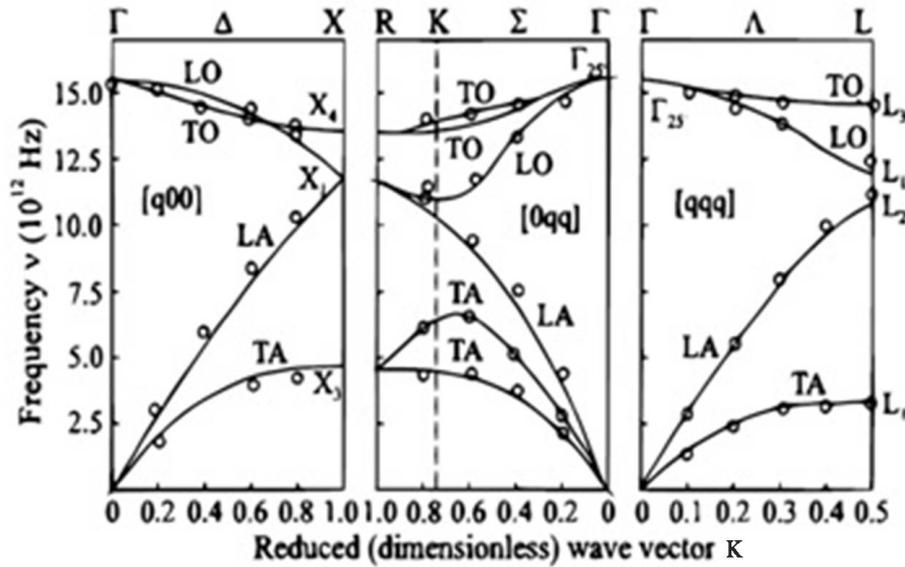


Figure 1.6 – Relations de dispersion expérimentales du Silicium [63]. Seuls les vecteurs d'onde positifs sont représentés car la partie $K < 0$ est symétrique par rapport à l'axe vertical. Les lignes sont des approximations continues des mesures expérimentales.

1.2.4 Densité d'états

Connaissant les modes de vibration autorisés dans un solide cristallin, on peut construire la **densité d'états** $\mathcal{D}(\omega)$, qui représente les populations relatives des différents modes en fonction de leur fréquence (ou pulsation). Dans le cas d'une chaîne d'atomes 1D, le modèle de la théorie des solides prédit [57]

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{1}{L} \frac{dN}{d\omega} = \frac{1}{\pi v_g(\omega)} \quad (1.12)$$

avec L la longueur de la chaîne et $N = LK/\pi$ le nombre de modes autorisés. En bord de zone de Brillouin, la vitesse de groupe tend vers 0, et la densité d'états théorique tend vers l'infini. En 3D, le nombre de modes autorisés dans un volume V devient $N = VK^3/6\pi^2$, soit une densité d'états donnée par

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{K^2(\omega)}{2\pi^2 v_g(\omega)} \quad (1.13)$$

La densité d'états réelle du Silicium est donnée sur la figure 1.7. La densité d'états est en fait

une projection des relations de dispersion sur l'axe ω . Sur celle du Silicium, on observe plusieurs pics correspondant aux fréquences maximales des différentes polarisations des ondes (pour des vecteurs d'onde se situant en bord de zone de Brillouin). Ces pics, appelés singularités de Van Hove, sont prédits analytiquement pour tous les cristaux en raison de leur périodicité [65]. Les modes les plus peuplés dans le Silicium sont ceux de hautes fréquences (dernier pic). Cela est lié à la pente quasi nulle de la branche TO dans les relations de dispersion. Pour cette polarisation, la plupart des vecteurs d'ondes possibles correspondent à des fréquences entre 14 et 16 THz.

D'après le théorème de Wiener-Khinchin, la densité d'états peut être obtenue en faisant la transformée de Fourier de l'autocorrélation des vitesses des atomes du système [66] (éq. 1.14). La transformée de Fourier permet la décomposition en modes normaux. Ainsi, en connaissant les vitesses des atomes sur une durée suffisamment longue (afin de réduire les incertitudes statistiques), il est possible de calculer la densité d'états.

$$\mathcal{D}(\omega) = \int e^{-i\omega t} \langle v(t)v(0) \rangle dt \quad (1.14)$$

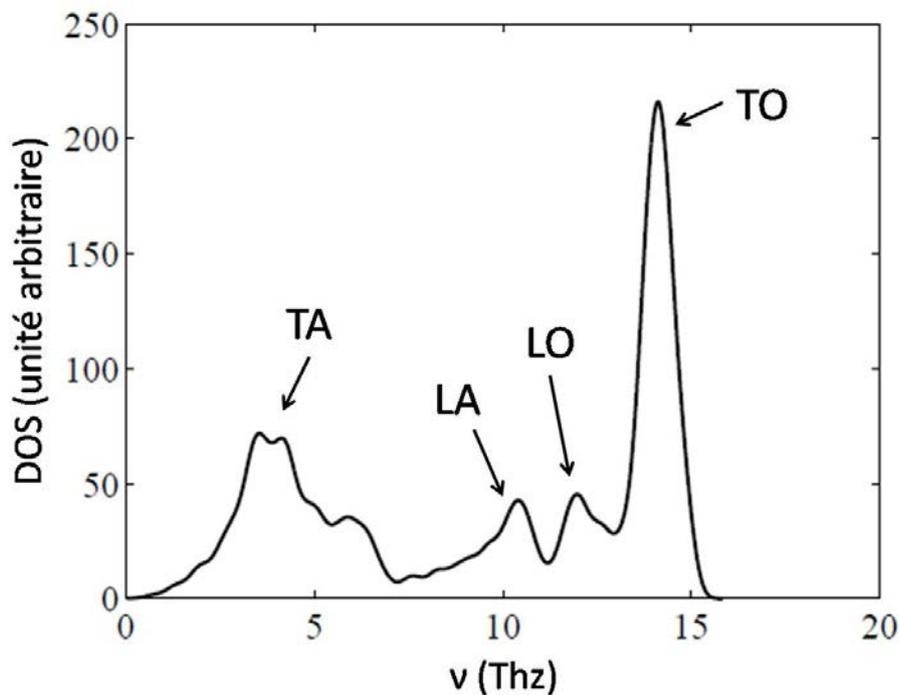


Figure 1.7 – Densité d'états phononique du Silicium cristallin obtenue par la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [2].

Maintenant que nous avons vu comment la chaleur est transportée par les vibrations du réseau cristallin, d'un point de vue atomique et ondulatoire, nous allons aborder le problème sous un autre angle : celui d'une particule. Les particules responsables du transport de chaleur dans les

réseaux cristallins sont les électrons et les phonons. Dans les semi-conducteurs, les seconds ont un rôle prédominant dans la propagation de la chaleur et correspondent aux ondes élastiques décrites plus haut. Dans la prochaine partie, nous allons détailler les propriétés des phonons et montrer comment obtenir la conductivité thermique à partir de leur propagation.

1.3 Les phonons

1.3.1 Populations et diffusions

Dans le cadre de la dualité onde-corpuscule de la mécanique quantique, on peut associer une particule à une onde et réciproquement. A l'instar des photons qui sont les particules associées aux ondes électromagnétiques (rayons X, UV, lumière visible, infra-rouges, ...), les phonons sont des particules virtuelles associées aux ondes élastiques (acoustiques et optiques) du réseau cristallin. Dans une structure cristalline, ondes élastiques et phonons sont totalement équivalents. Que l'on voie la chaleur transportée par les ondes ou par les phonons, il s'agit de deux points de vue d'une seule et même chose. Les phonons véhiculent la chaleur à travers le solide en se propageant avec les propriétés des ondes élastiques : longueur d'onde λ , fréquence ν , pulsation ω , vecteur d'onde \vec{K} , vitesses de groupe ν_g et de phase ν_ϕ , ... Ces propriétés sont définies par les équations 1.9 et 1.10. Elles émanent directement des relations de dispersion du matériau présentées dans la partie 1.2. On note donc que les vecteurs d'onde et les pulsations possibles pour les phonons sont discrets dans un solide non infini. Seules certaines valeurs de \vec{K} et ω sont autorisées, celles données par les relations de dispersion. L'énergie transportée est donc quantifiée et les phonons représentent des quanta d'énergie $E = \hbar\omega$. Tout comme pour les ondes élastiques, le vecteur d'onde du phonon définit sa direction de propagation. La vitesse moyenne statistique des phonons ayant une pulsation ω et une polarisation j est donnée par $\nu_{g,j}(\omega)$ [67]. Comme les pulsations des phonons sont définies par les relations de dispersion, leur distribution doit respecter la densité d'états du matériau (voir section 1.2.4). De plus, les phonons étant des bosons, ils obéissent aussi à une distribution de Bose-Einstein :

$$f(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (1.15)$$

Ainsi, plus la température est élevée, plus le nombre de phonons dans le milieu est grand. Le nombre de phonons par mode et par polarisation à une température donnée peut alors être estimé par

$$\mathcal{N}_j(\omega, T) = f(\omega, T) \times \mathcal{D}_j(\omega) \quad (1.16)$$

La propagation des phonons est régie par l'Equation de Transport de Boltzmann (ETB) qui, dans la cadre de l'approximation du temps de relaxation et en l'absence de force extérieure, s'écrit [68]

$$\frac{\partial f(\omega, T)}{\partial t} + \vec{v}_g(\omega) \cdot \vec{\nabla} f(\omega, T) = \frac{f^0(\omega, T_0) - f(\omega, T)}{\tau(\omega, T)} \quad (1.17)$$

où f^0 est la distribution de Bose-Einstein à la température d'équilibre du système T_0 alors que f est la distribution de Bose-Einstein à la température réelle T , qui peut fluctuer autour de T_0 lorsque les phonons se propagent. Le terme $\vec{v}_g(\omega) \cdot \vec{\nabla} f(\omega, T)$ est appelée terme advectif et représente la dérive des phonons (leur déplacement). Le membre de droite de l'équation représente les diffusions des phonons (voir plus bas), qui ramènent le système vers son état d'équilibre thermique.

Le gradient de température imposé dans le milieu engendre une différence de population de phonons entre les zones chaudes et froides. Le déplacement des phonons résultant crée le flux thermique. En se propageant, les phonons subissent régulièrement des diffusions (ou collisions). Ces diffusions peuvent être causées par :

- des défauts ou impuretés dans la structure cristalline
- des interactions entre phonons
- les frontières du matériau

Elles ont pour effet de maintenir l'équilibre thermique au sein du système en redistribuant constamment l'énergie entre les différents modes selon la densité d'états du matériau et la distribution de Bose-Einstein à la température locale. En effet, la dérive des phonons dans un milieu soumis à des variations spatiales de température perturbe l'équilibre thermique. Les diffusions rétablissent alors ce dernier. Les diffusions modifient donc les propriétés des phonons et peuvent parfois changer leur direction de propagation, engendrant ainsi une résistance au transport de chaleur. Elles sont caractérisées par un temps de relaxation, ou temps de vie, $\tau = 1/f_{\text{diff}}$ (avec f_{diff} la fréquence des diffusions en s^{-1}) qui correspond à la durée statistique moyenne entre deux diffusions pour un phonon. Par analogie, on définit le libre parcours moyen (LPM) Λ comme la distance statistique moyenne entre deux collisions, liée au temps de relaxation par

$$\Lambda = v_g \tau \quad (1.18)$$

Un temps de relaxation et un LPM sont associés à chaque type de diffusion. Pour obtenir les valeurs totales, on utilise la règle de Matthiesen [69; 70] en sommant sur tous les types de dif-

fusions :

$$\tau_{tot}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad ; \quad \Lambda_{tot}^{-1} = \sum_i \Lambda_i^{-1} \quad (1.19)$$

A l'échelle macroscopique, les diffusions par les frontières ont un très faible impact sur le transport de chaleur. Mais lorsque le milieu est nanostructuré, elles peuvent devenir prépondérantes car les phonons ont de fortes chances de rencontrer une frontière. Ce processus de diffusion est donc plus ou moins fréquent en fonction de la forme et la taille du système (*i.e.* le type de nanostructuration), contrairement aux diffusions par les impuretés ou par interaction entre phonons. Pour ces dernières, on parle de diffusions intrinsèques car elles sont propres à la nature chimique du matériau.

1.3.2 Diffusions intrinsèques

Les diffusions intrinsèques peuvent être provoquées par des impuretés ou par des interactions entre phonons, voire par des interactions entre phonons et électrons (type de diffusion négligeable dans les semi-conducteurs [71]). Les diffusions par les impuretés changent la direction de propagation des phonons (donc la direction de leur vecteur d'onde), mais conservent leur fréquence. Elles sont causées par des irrégularités dans la structure cristalline (atomes manquants ou remplacés par des atomes étrangers). Pour ce type de diffusion, le mécanisme est analogue à la diffusion de Rayleigh [72], bien connu en rayonnement. La diffusion est isotrope et le temps de relaxation associé est proportionnel à la puissance 4 de la pulsation du phonon [73] :

$$\tau_I(\omega)^{-1} = B_I \omega^4 \quad (1.20)$$

avec B_I un coefficient dépendant de la concentration en impureté et des imperfections de la structure cristalline [74; 75]. Les coefficients associés aux temps de relaxation des différents processus de diffusions intrinsèques sont donnés dans le chapitre suivant pour le Silicium massif à température ambiante (voir tableau 2.4). On remarque que les temps de relaxation (et donc les libres parcours moyens) peuvent varier selon la fréquence des phonons. Certains modes sont donc moins diffusés que les autres, ce qui leur permet de transporter la chaleur sur de plus grandes distances sans être perturbés.

Les interactions entre phonons, appelées aussi processus anharmoniques, peuvent avoir un effet à la fois sur le vecteur d'onde, la fréquence et la polarisation des phonons. Les processus anharmoniques font intervenir plusieurs phonons, qui peuvent se combiner ou se décomposer

(fig. 1.8). À basse température, on néglige souvent les processus à 4 phonons ou plus. Mais quand la température devient élevée, le nombre de phonons grandit (voir équation 1.15). Par conséquent, les interactions entre 4 voire 5 phonons deviennent de plus en plus probables et ne peuvent plus être négligées [59; 76]. Le temps de relaxation associé à ce type de diffusions diminue donc quand la température augmente (voir équations 1.21 à 1.23). C'est pourquoi la conductivité thermique des semi-conducteurs diminue à haute température [59] : bien que les porteurs de chaleurs soient de plus en plus nombreux, ils subissent de plus en plus de diffusion en interagissant entre eux, ce qui ralentit leur propagation. Au contraire, à basse température les interactions entre phonons sont rares car ils sont peu nombreux. Augmenter la température a alors pour principal effet d'augmenter le nombre de phonons et donc de faciliter le transport de chaleur.

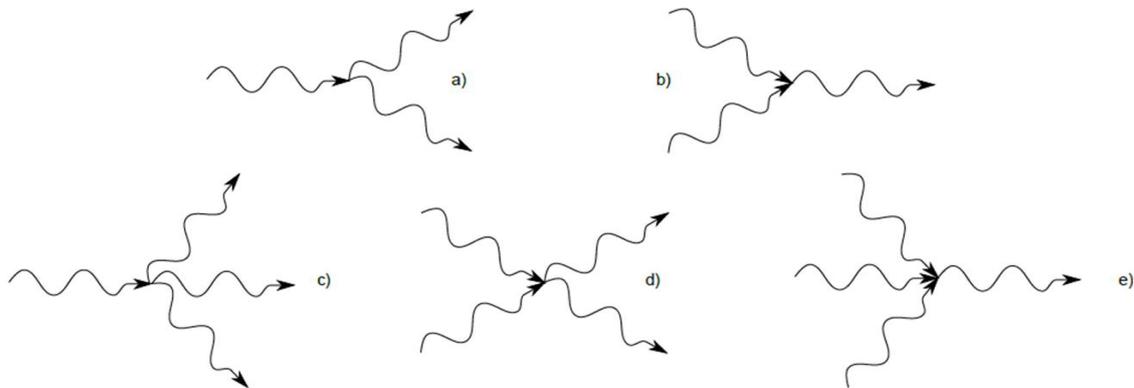


Figure 1.8 – Processus de diffusions anharmoniques (interactions entre phonons). (a) et (b) Processus à 3 phonons : un phonon se décomposant en deux (a) et deux phonons se combinant en un seul (b). (c), (d) et (e) Processus à 4 phonons [2].

On peut distinguer les processus anharmoniques en deux catégories : les processus Normaux (N) et Umklapp (U). Le premier conserve la pulsation et le vecteur d'onde et ne contribue donc pas à la résistance thermique (pour un processus à 3 phonons, on a alors $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ et $\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3$, voir partie gauche de la figure 1.9). Néanmoins, si \vec{K}_1 et \vec{K}_2 sont suffisamment grands, le vecteur d'onde du phonon résultant de la collision peut sortir de la zone de Brillouin, comme sur la partie droite de la figure 1.9. L'ajout d'un vecteur du réseau réciproque \vec{G} (éq. 1.2) donne alors un vecteur \vec{K}_3 équivalent contenu dans la zone de Brillouin. La conservation du vecteur d'onde n'est alors plus respectée ($\vec{K}_1 + \vec{K}_2 \neq \vec{K}_3$) et le processus est qualifié d'Umklapp. On remarque que la résultante du vecteur d'onde du phonon sortant a une direction opposée aux déplacements initiaux, c'est donc ce genre de phénomènes qui contribue à la limitation du transport de chaleur. On parle alors de rétrodiffusion, ou **backscattering** en anglais. On peut même représenter sur les relations de dispersion le "retour en arrière" subi par la particule formée (fig. 1.10).

En plus de dépendre de la température, les temps de relaxation associés aux processus an-

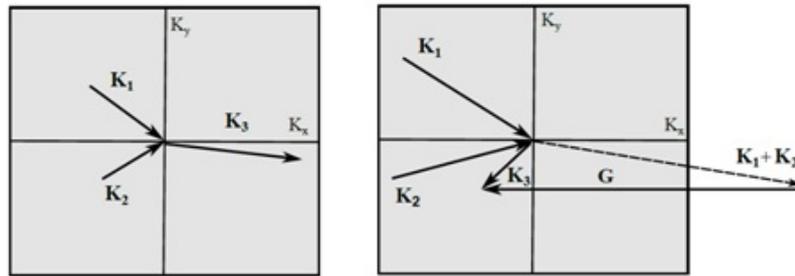


Figure 1.9 – Représentation schématique d'un processus anharmonique à trois phonons dans l'espace de Fourier. La zone grise représente la zone de Brillouin. Gauche : le vecteur d'onde résultant \vec{K}_3 reste contenu dans cette zone (processus Normal). Droite : La résultante a une norme trop importante, le vecteur d'onde pointe hors de la zone de Brillouin, on lui ajoute donc un vecteur \vec{G} du réseau réciproque pour construire un \vec{K}_3 équivalent restant à l'intérieur de la zone (processus Umklapp) [57].

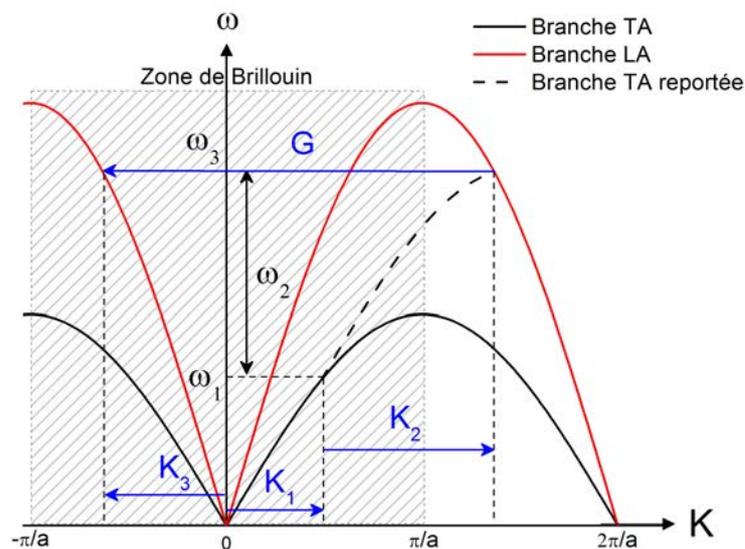


Figure 1.10 – Illustration du report d'un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin sur une relation de dispersion simplifiée. On décrit l'interaction de deux phonons de polarisation transversale (\vec{K}_1, ω_1 ; \vec{K}_2, ω_2) se combinant pour former un phonon longitudinal (\vec{K}_3, ω_3) selon un processus Umklapp. La somme des vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 pointe en dehors de la zone de Brillouin, on lui ajoute donc un vecteur du réseau réciproque \vec{G} pour l'y ramener. Grâce à la périodicité et à la symétrie des structures cristallines, ce procédé ne modifie pas la pulsation résultante ω_3 . La courbe noire en pointillés est la branche TA reportée à une origine différente.

harmoniques dépendent de la pulsation des phonons, comme pour les diffusions par impureté (éq. 1.20), ainsi que de leur polarisation et de la nature du processus anharmonique (Normal ou Umklapp). Selon le formalisme de Holland [77] et Glassbrenner [59], les temps de vie associés à ces mécanismes de diffusion pour les modes acoustiques dans le Silicium cristallin sont donnés par

- Branche LA

$$\tau_{N,LA}(\omega, T)^{-1} = \tau_{U,LA}^{-1} = B_L \omega^2 T^3 \quad (1.21)$$

- Branches TA

- Processus N

$$\tau_{N,TA}(\omega, T)^{-1} = B_{TN} \omega T^4 \quad (1.22)$$

- Processus U

$$\tau_{U,TA}(\omega, T)^{-1} = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega < \omega_c \\ B_{TU} \times \frac{\omega^2}{\sinh(\hbar\omega/k_B T)} & \text{si } \omega > \omega_c \end{cases} \quad (1.23)$$

avec ω_c la pulsation donnée par la relation de dispersion en milieu de zone de Brillouin (pour $K = \pi/2a$).

\hbar est la constante de Planck réduite³. B_L , B_{TN} et B_{TU} sont des coefficients qui sont donnés dans le chapitre suivant pour le Silicium massif à température ambiante (voir tableau 2.4). Le temps de relaxation et le libre parcours moyen intrinsèques (τ_{int} et Λ_{int}) au matériau peuvent être obtenus pour chaque polarisation grâce à la règle de Matthiesen (éq. 1.19) en prenant en compte τ_I , τ_N et τ_U (fig. 1.11). Ces temps de relaxation et LPM représentent des valeurs totales pour le Silicium massif, dans lequel les diffusions par les frontières n'interviennent pas. D'après la figure 1.11, les phonons de polarisation transversale sont plus souvent diffusés que leurs homologues longitudinaux. De plus, τ_{int} et Λ_{int} diminuent lorsque la fréquence augmente. Seuls les modes de basses fréquences (≤ 2 GHz) peuvent avoir des LPM supérieurs au micromètre. En moyennant sur les fréquences et polarisations tout en tenant compte de la population des modes, on peut définir un libre parcours moyen intrinsèque "dominant" Λ_{int}^{dom} qui ne dépend que du matériau et de la température. Pour $T \sim 300$ K dans le Silicium, le LPM intrinsèque dominant se situe aux alentours de 300 nm [78] (voir tableau 1.1). Le LPM intrinsèque dominant augmente lorsque la température diminue (voir tableau 1.1) car les processus anharmoniques se font plus rares (du fait de la faible population de phonons à basse température, cf éq. 1.15) et car les modes les plus peuplés sont ceux de basses fréquences, qui possèdent de grands LPM intrinsèques (voir fig. 1.11).

³ $\hbar = h/2\pi$ avec h la constante de Planck : $h = 6.62607 \times 10^{-34}$ m² kg s⁻¹.

Température (K)	κ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	C_V (J m ⁻³ K ⁻¹)	v_g^{dom} (m/s)	$\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$
10	2325	780	5216	2 mm
100	886	$4,7 \cdot 10^5$	2533	2 μm
300	150	$7,8 \cdot 10^5$	2558	300 nm
500	76	$8,3 \cdot 10^5$	2605	100 nm

Table 1.1 – Propriétés thermiques du Silicium cristallin pour différentes températures. Valeurs de conductivité tirées de [1]. Capacité thermique et vitesse dominante calculées à partir des relations de dispersion approchées utilisées en MC (éqs. 2.25 et 2.26) et de la méthode décrite dans [2]. Le libre parcours moyen dominant est ensuite obtenue à partir de la théorie cinétique (éq. 1.34).

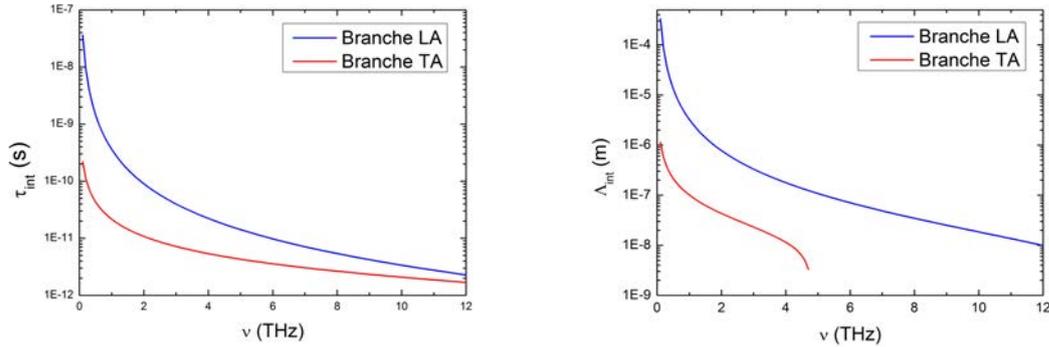


Figure 1.11 – Libre parcours moyen et temps de relaxation intrinsèques des phonons dans le Silicium cristallin massif en fonction de leur fréquence et de leur polarisation. Courbes obtenues à partir de la règle de Matthiessen (éq. 1.19) et des équations 1.20 à 1.23 avec les coefficients donnés dans le tableau 2.4.

1.3.3 Diffusions par les frontières

Lorsque le milieu est nanostructuré, les diffusions par les frontières jouent un rôle majeur dans la limitation du transport de chaleur. En effet, nanostructurer un matériau revient à augmenter considérablement la densité des surfaces libres, aussi appelées surfaces de diffusion. Par exemple, en réduisant un matériau massif à un nanofilm de quelques nanomètres d'épaisseur, on passe d'un système qui avait des frontières très éloignées à un film dont les deux bords sont tout proches. Les phonons se propageant dans le matériau ont alors beaucoup plus de chance de rencontrer une frontière, et donc d'être diffusés par cette dernière. Plus la dimension caractéristique de la structure est petite, plus la probabilité pour un phonon de subir une diffusion par une frontière est importante. Pour une répartition des surfaces libres isotrope, le libre parcours moyen associé à ce processus de diffusion est le même pour tous les phonons, quelles que soient leur fréquence et leur polarisation. Il s'agit d'un paramètre purement géométrique qui peut être calculé d'après [79]

$$\Lambda_F = \frac{4V}{S_{\text{diff}}} \quad (1.24)$$

avec S_{diff} la somme de toutes les surfaces de diffusion contenues dans un volume de matériau V . Lorsque les surfaces ne sont pas réparties de manière isotrope, comme c'est le cas pour un nanofilm ou un nanofil, le LPM dépend de la direction de propagation du phonon, donc de la direction de son vecteur d'onde. Mais la relation 1.24 reste valable lorsque l'on moyenne dans toutes les directions. Le temps de relaxation associé aux diffusions par les frontières peut ensuite se déduire de l'équation 1.18. La vitesse de groupe étant dépendante de la pulsation et de la polarisation, le temps de relaxation l'est également.

La valeur de Λ_F peut donc être diminuée en réduisant les dimensions du système. Généralement, Λ_F est du même ordre de grandeur que la dimension caractéristique de la structure (diamètre du nanofil, épaisseur du nanofilm, distance entre pores dans un milieu poreux, ...). Il faut prendre en compte Λ_F dans la règle de Matthiesen (éq. 1.19) pour calculer Λ_{tot} . Ainsi, à température ambiante, pour des matériaux qui ne sont pas nano-structurés (*i.e.* massifs), Λ_F est grand devant $\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$ (~ 300 nm) et sa contribution au LPM total est négligeable. La résistance thermique est alors dominée par les diffusions intrinsèques (voir fig. 1.12a), on parle dans ce cas de transport de chaleur **diffusif**. Mais lorsque Λ_F est de l'ordre de $\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$, les diffusions par les frontières ne sont plus négligeables (fig. 1.12b) et le LPM total n'est plus celui du Silicium massif et doit être recalculé avec la règle de Matthiesen. Par conséquent, il est possible de diminuer la valeur de Λ_{tot} et donc le transport de chaleur en fabriquant des structures dont la dimension caractéristique est de l'ordre de $\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$ (~ 300 nm dans le Silicium à température ambiante) ou encore plus petite.

Étant donnée l'évolution du LPM intrinsèque avec la température (voir tableau 1.1), il devient nécessaire de nanostructurer le Silicium pour que les diffusions par les frontières aient un effet sur le transport thermique pour des températures supérieures à 100 K. En revanche, à très basse température, des structures ayant des dimensions caractéristique de l'ordre du micromètre ou du millimètre peuvent suffire à diminuer la conductivité. Dans les nanostructures, le rapport V/S_{diff} est généralement très petit et, à température ambiante, les processus de diffusion associés aux frontières dominent la résistance thermique (fig. 1.12c), le transport de chaleur est alors qualifié de **ballistique** car les phonons se propagent sans être diffusés entre 2 obstacles.

Un LPM Λ_e peut également être associé aux électrons, qui subissent eux aussi des diffusions. Dans les semi-conducteurs, le LPM intrinsèque des électrons est souvent bien plus faible que celui des phonons (par exemple, $\Lambda_e \sim 1$ nm pour le Silicium [71; 80]). Comme les phonons, les électrons sont diffusés par les frontières du cristal, mais pour que ces diffusions jouent un réel rôle dans la limitation de leur propagation, il faudrait des nanostructures avec des dimensions caractéristiques de l'ordre de Λ_e . En pratique, on peut atteindre aujourd'hui des tailles de nanostructures

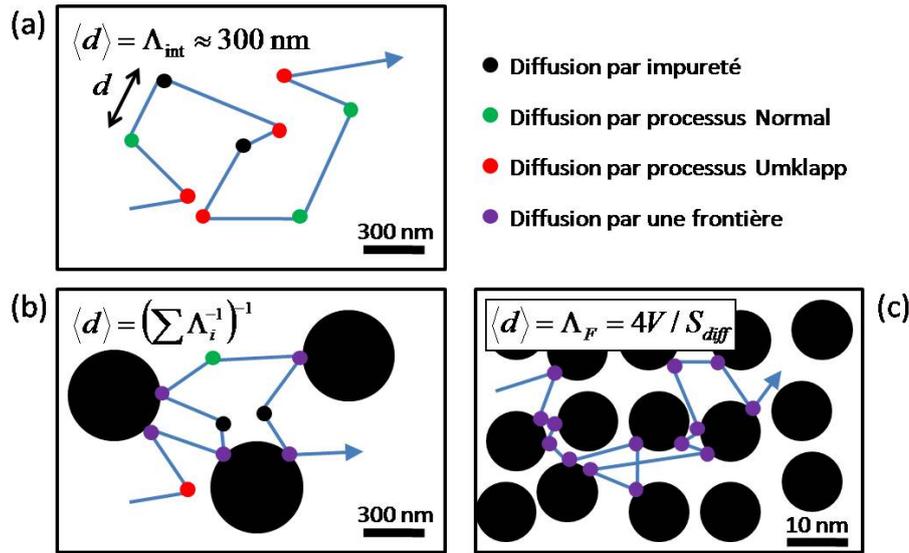


Figure 1.12 – Illustration du libre parcours moyen d'un phonon évoluant dans un matériau à température ambiante. (a) Dans le Silicium massif. (b) Dans du Silicium nanoporeux avec une dimension caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètres ($\approx \Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$). (c) Dans du Silicium nanoporeux dont la dimension caractéristique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ($\ll \Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$). Le cas (a) correspond à un transport diffusif tandis que le cas (c) correspond à un transport balistique.

allant jusqu'à environ 10 nm pour les plus petites. Les électrons sont donc peu affectés par les frontières de ces nanostructures et on peut considérer que les diffusions par les surfaces n'ont pas d'effet notable sur le transport électrique [36; 81]. Ainsi, en nanostructurant les semi-conducteurs, il est possible de réduire le transport thermique tout en préservant le transport électrique, une propriété très recherchée dans le domaine de la thermoélectricité (voir introduction).

Les diffusions par les frontières modifient la direction de propagation des phonons car ceux-ci sont toujours réfléchis à l'intérieur du cristal. En revanche, la fréquence et la polarisation sont conservées dans le cas de diffusions élastiques. En fonction de l'état de la surface et de la longueur d'onde du phonon, la réflexion peut être soit spéculaire, soit diffuse. Lors d'une réflexion spéculaire, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, tandis que pour une réflexion diffuse, la direction du phonon après réflexion est aléatoire (bien que pointant toujours vers l'intérieur du solide) et ne dépend pas de la direction d'incidence. Pour savoir si une réflexion est diffuse ou spéculaire, on peut utiliser le paramètre de spécularité p défini par Ziman [71] puis corrigé par Maznev [82] :

$$p = e^{-\frac{16\pi^2\delta^2}{\lambda^2}} \quad (1.25)$$

avec δ la rugosité moyenne de la surface sur laquelle le phonon est réfléchi. Le paramètre de spécularité représente la probabilité que la réflexion soit spéculaire. Ainsi, lorsque δ est grand $p \rightarrow 0$ et la plupart des réflexions sont diffuses (voir schéma 4.6. Au contraire, lorsque la surface

est parfaite ($\delta \rightarrow 0$), p s'approche de 1 et les réflexions ont de grandes chances d'être spéculaires. À température ambiante dans le Silicium, la longueur d'onde dominante des phonons est de l'ordre du nanomètre [81]. Même pour des surfaces avec une rugosité très faible ($\delta \simeq 1$ nm), le paramètre de spécularité est généralement très petit et la plupart des réflexions par les frontières sont diffuses.

Maille cristalline	Diamant
Paramètre de maille a_0	5,43 Å
Masse atomique	28,0855 g/mol
Conductivité thermique	150 W m ⁻¹ K ⁻¹
Vitesse du son	8400 m s ⁻¹
$\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$	268 nm
λ_{dom}	~ 1 nm
Capacité thermique	700 J kg ⁻¹ K ⁻¹

Table 1.2 – Résumé des propriétés du Silicium cristallin

1.3.4 Interfaces

Les surfaces libres ne sont pas les seules responsables de ce type de diffusions. Lorsque le phonon rencontre une interface entre deux matériaux, il peut également être réfléchi de manière spéculaire ou diffuse en fonction de la rugosité de l'interface, mais il peut aussi être transmis. La modélisation des réflexions des phonons causées par des interfaces est un peu plus complexe qu'avec des surfaces libres. Pour les décrire, il existe des modèles théoriques basés sur des coefficients de transmission d'un milieu à l'autre t_{12} dépendant de la fréquence du mode. En effet, contrairement à une surface libre, une partie de l'énergie thermique peut être transmise à travers une interface. Ainsi, les phonons ne sont pas forcément réfléchis dans le matériau d'où ils proviennent. Nous supposons une fois de plus des processus élastiques conservant la fréquence et la polarisation des particules incidentes. En faisant l'approximation de Debye (vitesse de groupe constante pour chaque polarisation), le modèle AMM (Acoustic Mismatch Model) prédit une probabilité de transmission telle que [83]

$$t_{12} = \begin{cases} \frac{4Z_1Z_2\mu_1\mu_2}{(Z_1\mu_1+Z_2\mu_2)^2} & \text{si } \omega < \omega_{\text{max}} \text{ et } \theta_1 < \theta_{\text{max}} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.26)$$

avec Z_i l'impédance du milieu i définie par

$$Z_i = \rho_i \bar{v}_i \quad (1.27)$$

où ρ est la masse volumique et \bar{v} la vitesse moyenne constante supposée dans le modèle de Debye. $\mu_1 = \cos\theta_1$ et $\mu_2 = \cos\theta_2$ représentent respectivement l'angle d'incidence et l'angle de réflexion. Ainsi, au-delà d'un angle d'incidence critique θ_{\max} , la probabilité pour un phonon d'être transmis chute à 0. θ_{\max} est donné par

$$\theta_{\max} = \sin^{-1}(\bar{v}_2/\bar{v}_1) \quad (1.28)$$

La fréquence des phonons pouvant être transmis est également limitée : seuls les modes autorisés des deux côtés de l'interface peuvent la traverser. ω_{\max} est donc défini par

$$\omega_{\max} = \min(\omega_{\max,1}, \omega_{\max,2}) \quad (1.29)$$

avec $\omega_{\max,i}$ la pulsation maximale autorisée pour les modes de vibration dans le matériau i .

Le modèle AMM suppose des réflexions ou transmissions spéculaires, ce qui, comme pour les surfaces libres, n'est pas le cas dans le Silicium à température ambiante. Les longueurs d'onde des phonons sont comparables à la rugosité de l'interface et les réflexions/transmissions sont censées être diffuses. Le modèle DMM (Diffuse Mismatch Model) prend en compte cet aspect en effaçant la mémoire des phonons arrivant sur l'interface. Peu importe que le phonon vienne du matériau 1 ou 2, la probabilité qu'il reparte dans le matériau 2 est la même :

$$t_{12} = \begin{cases} \frac{\bar{v}_2 \mathcal{D}_2(\omega)}{\bar{v}_1 \mathcal{D}_1(\omega) + \bar{v}_2 \mathcal{D}_2(\omega)} & \text{si } \omega < \omega_{\max,2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.30)$$

La probabilité pour que le phonon émerge de l'interface vers le matériau 1 est alors obtenue via $t_{21} = 1 - t_{12}$. La condition sur l'angle d'incidence maximal a disparu car la direction d'incidence du phonon n'a pas d'importance, ce qui est réaliste pour une surface rugueuse (voir schéma 4.6). Des détails à propos des types d'interfaces étudiées dans ce rapport (cristallin/amorphe) sont fournis dans la partie 1.4.

Des interfaces diffusant les phonons peuvent même exister au sein d'un même matériau : on les appelle les joints de grains. Parfois, le matériau n'est pas cristallisé selon la même orientation dans tout l'espace et certaines discontinuités sont observées, on dit alors qu'il est polycristallin. La réduction du transport de chaleur liée à ces interfaces est connue [84–86]. Elles seront négligées dans toute cette étude, en supposant que le Silicium utilisé a été préparé de manière à minimiser les différences de direction cristallographique à l'intérieur du solide.

1.3.5 Grandeurs thermiques

À partir des propriétés des phonons définies précédemment (énergie $E = \hbar\omega$, vitesse v_g , libre parcours moyen Λ , ...), il est possible de remonter aux grandeurs thermiques telles que le flux de chaleur, la température et la conductivité thermique. Le flux de chaleur correspond à une quantité d'énergie transportée par unités de temps et de surface (W m^{-2}). On peut donc exprimer ses composantes en sommant l'énergie transportée par chaque phonon dans chaque direction [87] :

$$J_\alpha = \frac{1}{V} \sum_j \sum_{p=1}^{\mathcal{N}_j} \hbar\omega_{p,j} \vec{v}_{g,p,j} \cdot \vec{e}_\alpha \quad (1.31)$$

avec \mathcal{N}_j le nombre de phonons de polarisation j (défini par l'équation 1.16) contenus dans un volume de matière V et \vec{e}_α le vecteur unitaire dans la direction α . On vérifie bien que J_α a la dimension d'un flux surfacique.

L'énergie totale portée par les phonons dans un système en équilibre à une température T peut se calculer d'après

$$E = \sum_j \int_0^\infty \mathcal{N}_j \hbar\omega d\omega = \sum_j \int_0^\infty \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) \hbar\omega d\omega \quad (1.32)$$

L'énergie thermique du système est donc liée à la température via la distribution de Bose-Einstein. Elle croît de manière continue avec la température car le nombre de phonons augmente. Ainsi, en connaissant l'énergie totale des phonons du système on peut retrouver sa température et vice-versa.

À partir du flux de chaleur et de la température, on peut obtenir la conductivité thermique κ du système. Pour cela, on utilise le formalisme de Fourier, qui définit la conductivité thermique comme le lien entre un gradient de température et le flux engendré par ce dernier :

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1.33)$$

Contrairement à l'expression de la conductivité décrite plus loin par la relation de Green-Kubo (éq. 1.44), la loi de Fourier donne usuellement la conductivité seulement dans la direction du gradient de température. On peut également calculer la conductivité thermique dans la direction α directement à partir des propriétés des phonons grâce à la théorie cinétique [71; 88] :

$$\kappa_\alpha = \sum_j \sum_p^{\mathcal{N}_j} C_{v,p,j} \vec{v}_{g,p,j} \cdot \vec{e}_\alpha \Lambda_{p,j} \quad (1.34)$$

où la somme est faite sur tous les phonons avec $C_{v,p}$ la capacité calorifique spectrale définie par

$$C_{v,p} = \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar\omega_p/k_B T}}{e^{\hbar\omega_p/k_B T} - 1} \quad (1.35)$$

Dans l'équation 1.34, on voit directement que la diminution du libre parcours moyen des phonons a pour effet de diminuer la conductivité thermique, donc le transport de chaleur. Pour calculer la conductivité thermique des nanostructures à partir des propriétés des phonons, on utilise généralement une méthode numérique. Par exemple, on peut résoudre l'ETB (éq. 1.17) en simulant le déplacement et les diffusions des phonons dans un système soumis à un gradient de température grâce à la méthode de Monte Carlo (voir section 2.2) et sommer les propriétés de tous les phonons modélisés pour obtenir le flux, l'énergie (donc la température) et la conductivité thermique.

De cette façon, on peut également accéder à la contribution de chaque mode à la conductivité thermique. Sur la figure 1.13, on a tracé la fonction cumulée de la conductivité en fonction de la fréquence et du libre parcours moyen des phonons dans le Silicium massif. Sur ces graphes, seuls les modes acoustiques (≤ 12 THz) ont été pris en compte. On remarque tout d'abord qu'ils contribuent à plus de 90 % de la conductivité totale, ce qui justifie le fait de négliger les phonons optiques dans nos calculs. En comparant la figure 1.13a avec la densité d'état du Silicium (fig. 1.7) et les relations de dispersion (fig. 1.6), on voit que la majeure partie du transport thermique est due à la branche longitudinale des phonons acoustiques car les branche TA ont une fréquence maximale d'environ 7,5 THz. Les phonons de polarisation transversale transportent donc moins de 30 % de la chaleur, tandis que ceux de polarisation longitudinale en véhiculent plus de 60 %. Les phonons de faible fréquence ont une énergie peu élevée ($E = \hbar\omega$), mais ils participent néanmoins de manière non négligeable à la conductivité thermique car leur vitesse de groupe est importante et ils subissent peu de diffusions (voir fig. 1.11). D'après la figure 1.13b, la plus grande partie de la chaleur (60 %) est transportée par des phonons ayant un LPM intrinsèque entre 200 et 400 nm. On retrouve bien le $\Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}}$ du Silicium donné dans le tableau 1.2 (~ 300 nm). Les phonons possédant un LPM intrinsèque supérieur à 400 nm ne transportent quasiment pas de chaleur car ce sont des modes de très basses fréquences (voir fig. 1.11), et donc de faible énergie, qui sont très peu peuplés (voir DOS fig. 1.7).

Bien que la conductivité thermique soit une propriété de transport, il est également possible de la calculer sans imposer de gradient de température grâce au théorème de fluctuation-dissipation. La variation de l'énergie interne du système \mathcal{U} au cours du temps doit respecter

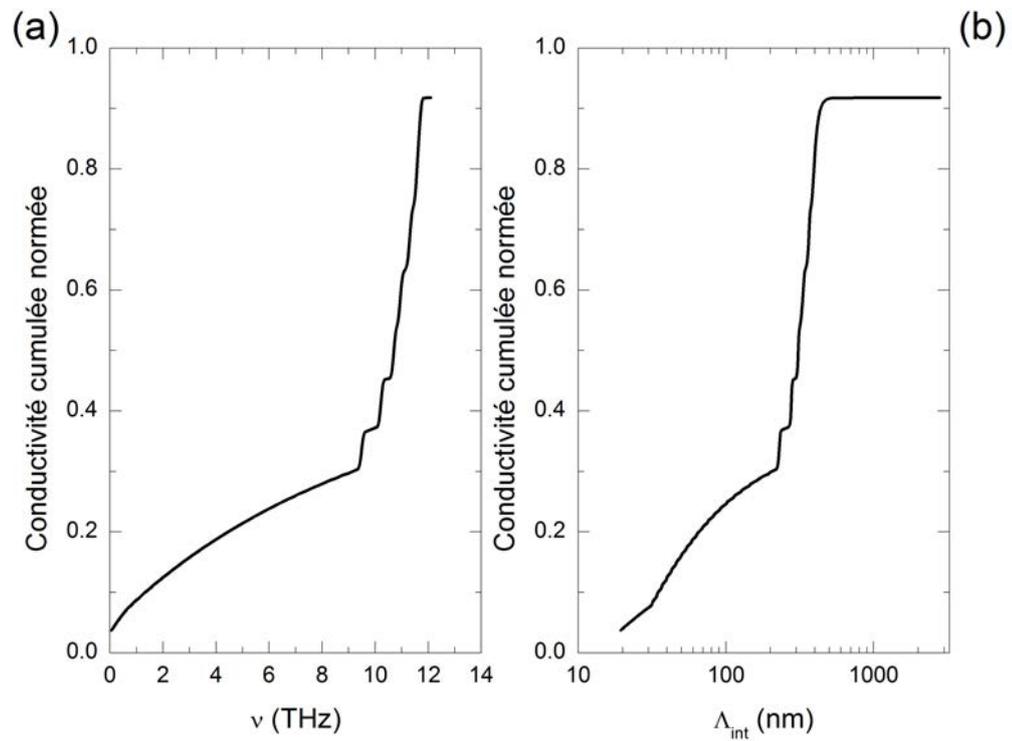


Figure 1.13 – Conductivité thermique cumulée normée dans le Silicium cristallin massif en fonction de (a) la fréquence des phonons, (b) leur libre parcours moyen intrinsèque. La conductivité a été normée par sa valeur totale ($\kappa = 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) dans un souci de lisibilité. Les courbes ont été obtenues grâce à la méthode de Monte Carlo (voir section 2.2).

l'équation de continuité suivante :

$$\rho \frac{d\mathcal{U}}{dt} = -\nabla J \quad (1.36)$$

En combinant cette équation avec la loi de Fourier (éq. 1.33), on arrive à

$$\rho \frac{d\mathcal{U}}{dt} = \kappa \nabla^2 T \quad (1.37)$$

Si l'énergie totale est conservée et en l'absence de gradient de température imposé, cette équation peut être appliquée aux fluctuations de température et d'énergie. Au premier ordre, cela donne

$$\rho \frac{d\Delta\mathcal{U}}{dt} = \kappa \nabla^2 \Delta T \quad (1.38)$$

Grâce à la loi de la thermodynamique liant variation d'énergie, température et capacité thermique, l'équation précédente peut être réécrite

$$\rho \frac{d\Delta\mathcal{U}}{dt} = \alpha \nabla^2 \rho \Delta\mathcal{U} \quad (1.39)$$

avec $\alpha = \kappa/\rho C_V$ la diffusivité thermique. Une transformée de Fourier permet d'éliminer la dérivée spatiale en faisant apparaître le vecteur d'onde K :

$$\rho \frac{d\Delta\widehat{\mathcal{U}}}{dt} = -K^2 \alpha \rho \Delta\widehat{\mathcal{U}} \quad (1.40)$$

On peut alors définir la fonction d'autocorrélation de l'énergie interne :

$$C(K, t) = \langle \rho \Delta\widehat{\mathcal{U}}(K, t) \rho \Delta\widehat{\mathcal{U}}(-K, 0) \rangle \quad (1.41)$$

dont la diffusivité α est la "fonction mémoire", d'après l'équation 1.40 [89], qui doit respecter

$$\widehat{C}(K, \omega) = \frac{\widehat{C}(K, 0)}{i\omega + K^2 \widehat{\alpha}(K, \omega)} \quad (1.42)$$

On obtient donc un lien entre la diffusivité, qui dépend elle-même de la conductivité, et la fonction d'autocorrélation de l'énergie interne. De plus, cette dernière est liée à la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur de la façon suivante [89] :

$$\frac{d^2 C(K, t)}{dt^2} = -K^2 \langle J(K, t) J(-K, 0) \rangle \quad (1.43)$$

On parvient alors à la formule de Green-Kubo liant la conductivité thermique à la fonction d'autocorrélation des fluctuations du flux de chaleur :

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle J_\alpha(0) J_\beta(t) \rangle dt \quad (1.44)$$

avec V le volume du système et J_α le flux de chaleur surfacique (en $W m^{-2}$) dans la direction α . Les détails des étapes mathématiques menant à cette formule peuvent être trouvées dans le livre d'Evans et Morris [89].

Pour un système évoluant autour d'un équilibre thermique (à une température donnée, sans gradient de température), le flux de chaleur n'est fait que de fluctuations, on peut donc calculer directement l'autocorrélation du flux. En comparaison avec la loi de Fourier (éq. 1.33), la formule de Green-Kubo a l'avantage de donner le tenseur des conductivités thermiques $\kappa_{\alpha\beta}$. Il est donc possible de calculer la conductivité thermique dans toutes les directions, ce qui s'avère utile pour les systèmes anisotropes. De plus, cette formule n'est pas valable uniquement pour les solides cristallins, mais aussi pour les milieux désordonnés et même les liquides. L'intégrale temporelle sur l'autocorrélation du flux est habituellement calculée numériquement, par exemple grâce à la Dynamique Moléculaire, une méthode numérique qui simule les déplacements et interactions des atomes d'un système (voir section 2.1). D'un point de vue atomique, le flux de chaleur surfacique peut être obtenu d'après [89; 90]

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \left[\sum_i (E_{C,i} + E_{P,i}) \vec{v}_i - \sum_i \underline{\underline{\sigma}}_i \vec{v}_i \right] \quad (1.45)$$

avec $E_{C,i}$ et $E_{P,i}$ l'énergie cinétique et potentielle de l'atome i , respectivement. \vec{v}_i est la vitesse de l'atome et $\underline{\underline{\sigma}}_i$ est son tenseur des contraintes. L'énergie transportée est sommée sur tous les atomes du système afin d'obtenir le flux de chaleur surfacique moyen. Ici on ne prend en compte que la part du flux transportée par les vibrations des atomes en négligeant la contribution des électrons. Pour l'étude des semi-conducteurs, cette approximation est bien justifiée [58; 59]. La température moyenne du système peut également être calculée à partir des propriétés d'un système de N atomes de masse m [89; 91] :

$$T = \left\langle \sum_i \frac{m_i v_i^2}{3k_B N} \right\rangle \quad (1.46)$$

1.4 Transport de chaleur en phase amorphe

1.4.1 Modes de vibration dans un milieu amorphe

Parfois, les semi-conducteurs (et autres matériaux) ne sont pas dans une phase cristalline, mais plutôt en phase amorphe. À la différence d'un réseau cristallin dans lequel les atomes sont arrangés périodiquement selon une maille cristalline bien définie, les atomes d'un matériau amorphe sont disposés de façon désordonnée. Il est donc bien plus compliqué d'identifier les modes de vibrations qui peuvent se propager dans un milieu amorphe. Il n'existe plus de schéma périodique, plus de symétrie, et donc plus de vecteurs élémentaires dans l'espace réel ou réciproque. La zone de Brillouin ne peut pas être définie et les équations de la partie 1.2 régissant la propagation des ondes élastiques ne sont plus valables (il n'y a pas de relations de dispersion et il est donc difficile de déterminer des vitesses de propagation). Pourtant, dans les semi-conducteurs amorphes, la majeure partie de la chaleur est tout de même transportée par les vibrations des atomes. Ces dernières n'étant pas toujours des ondes planes progressives harmoniques, elles ne peuvent pas être associées à des phonons avec un vecteur d'onde bien défini. Il a fallu les caractériser autrement pour décrire le transport de chaleur en phase amorphe.

Les modes normaux de vibrations ("vibrons") peuvent être distingués en plusieurs catégories en fonction de leur comportement. Les modes spatialement localisés sont appelés "locons" tandis que les modes délocalisés sont appelés "extendons". Dans les milieux cristallins, les modes normaux (les phonons) sont délocalisés : l'onde est étendue à la structure entière, se répétant périodiquement selon sa longueur d'onde. Dans le Silicium amorphe (a-Si), la plupart des modes (~ 95 %) sont des extendons, mais ceux de très haute fréquence sont des locons (voir figure 1.14). La localisation d'un mode peut se vérifier à partir du vecteur propre associé qui, dans le cas d'un locon, décroît de manière exponentielle en s'éloignant de la position moyenne centrale de la vibration [92]. Ainsi, un locon excite seulement un nombre limité d'atomes du solide, les plus proches du centre de vibration. Les locons sont des modes non-propagatifs qui contribuent très peu au transport de chaleur.

Parmi les extendons, on distingue encore deux catégories. Les extendons de très basses fréquences sont nommés "propagons" en raison de leur capacité à se propager sur des distances relativement longues (de quelques distances interatomiques à plusieurs dizaines de nanomètres [40; 93]) sans être diffusés. Ils possèdent donc un libre parcours moyen, mais également un vecteur d'onde bien défini et une polarisation. Ce sont les modes des matériaux amorphes qui ressemblent le plus aux phonons des matériaux cristallins. Comme les locons, ils représentent une très petite part de la

totalité des modes qui peuvent exister (moins de 5 %) dans le Silicium amorphe. Néanmoins, à température ambiante, ils transportent une part non négligeable de la chaleur (30-40 %) grâce à leur faible taux de diffusion [87; 93].

Enfin, les extendons restants, possédant une fréquence entre celle des propagons et des locons et représentant la majorité des modes possibles, sont appelés “diffusons” car, contrairement aux propagons, ils sont sans cesse diffusés, si bien qu’il est impossible de leur attribuer un libre parcours moyen sensé. Leur temps de relaxation est donc très faible. Ils n’ont pas non plus de vecteur d’onde à proprement parler, ni de polarisation. Malgré leur très fréquentes diffusions, ils sont les principaux porteurs de chaleur dans le a-Si car ils représentent plus de 90 % des modes.

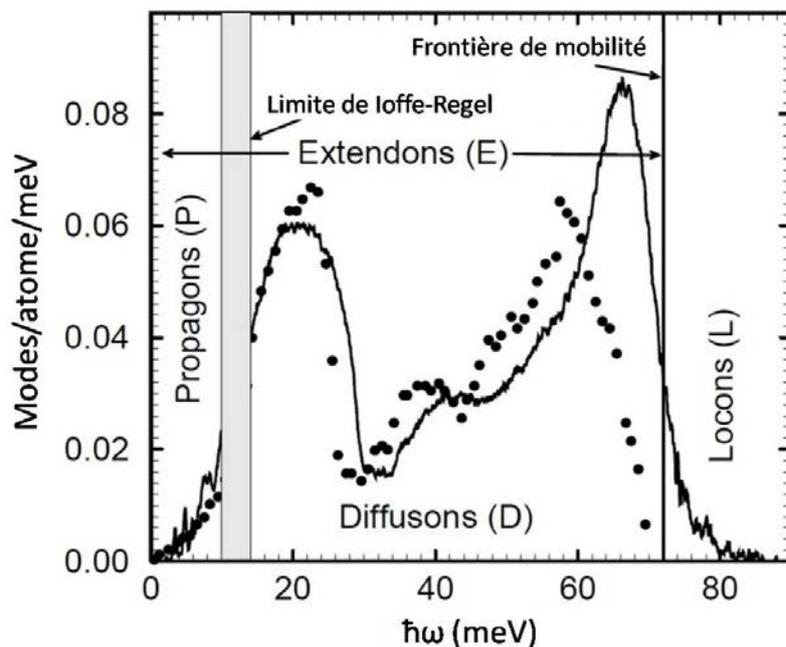


Figure 1.14 – Densité d’états du Silicium amorphe obtenu par simulations (ligne continue) et expériences (points). L’axe des abscisses est ici donné en terme d’énergie, ce qui est équivalent à la pulsation *via* la relation $E = \hbar\omega$. On distingue plusieurs types de modes de vibration en phase amorphe en fonction de leur fréquence : les extendons (propagons et diffusons) et les locons [92].

Les différents types de modes de vibration sont représentés sur la figure 1.14, qui donne la densité d’états du a-Si obtenue de manière numérique (ligne continue) et expérimentale (points). Bien que les porteurs de chaleur soient fondamentalement différents, la DOS du Silicium amorphe a une forme similaire à celle du Silicium cristallin (c-Si) (fig. 1.7). Mais les pics de Van Hove correspondant aux différentes branches (TA, LA, LO, TO) dans le c-Si sont amortis dans le a-Si, en raison de l’absence de périodicité en phase amorphe. La fréquence critique séparant les locons des extendons est appelée frontière de mobilité et se situe environ à 72 meV ($= \hbar\omega \rightarrow \omega \sim 1.1 \times 10^{14}$ rad/s). La démarcation entre extendons et locons est très nette, contrairement à celle qui distingue les propagons des diffusons, appelée limite de Ioffe-Regel. Cette dernière est localisée aux alentours

de 12 meV ($\omega \sim 1,8 \times 10^{13}$ rad/s) pour le a-Si. La plupart des modes du Silicium amorphe étant non-propagatifs (tous ceux au dessus de la limite de Ioffe-Regel) et les diffusions étant bien plus fréquentes, la conductivité thermique du a-Si ($\sim 1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [94]) est bien plus faible que celle du c-Si ($\sim 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante [59; 60]).

Le Silicium peut également se trouver en phase amorphe sous forme de silice (a-SiO₂). La présence d'oxygène dans le milieu modifie fortement la densité d'états (fig. 1.15), faisant apparaître des modes à très haute fréquence. Dans la silice amorphe, les modes de vibrations sont également répartis entre propagons, diffusons et locons, mais les propagons jouent un rôle moins important dans le transport de chaleur (< 10 %) [93], qui est principalement assuré par les diffusons. La limite de Ioffe-Regel se situant à plus basse fréquence dans la silice que dans le Silicium amorphe, les propagons sont moins nombreux. Cela est dû en partie aux liaisons atomiques entre Si et O qui sont plus faibles que les liaisons entre deux atomes de Silicium [93]. Par conséquent, la conductivité thermique du a-SiO₂ est encore plus basse que celle du a-Si : $\kappa_{a\text{-SiO}_2} \sim 1.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [95].

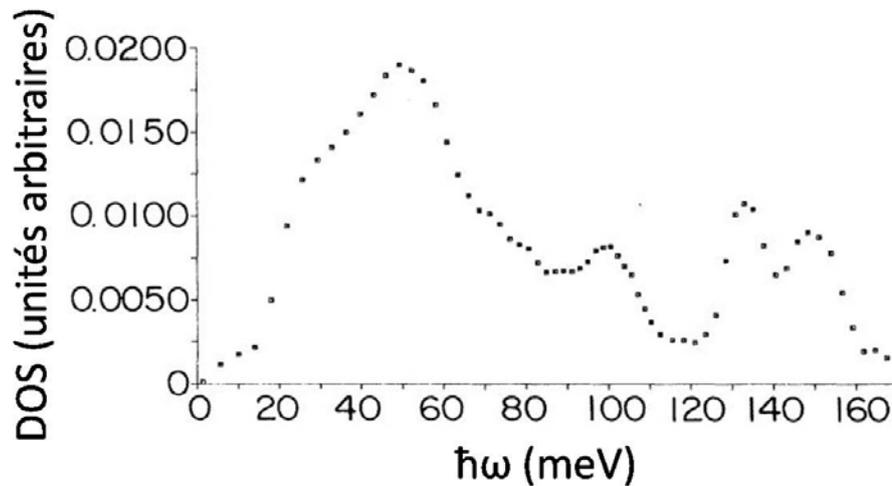


Figure 1.15 – Densité d'états de la silice amorphe (SiO₂) obtenue expérimentalement par diffusion de neutrons [96].

1.4.2 Interfaces cristallin/amorphe

Dans notre étude, nous serons amenés à rencontrer des matériaux composites contenant à la fois du Silicium cristallin et du Silicium amorphe. La présence simultanée de ces deux phases donne naissance à des interfaces qu'il est important de caractériser. Une interface diffuse les phonons (ou vibrons) comme une surface libre, excepté qu'une partie des phonons peut parfois traverser l'interface plutôt que d'être réfléchis vers le côté d'où ils viennent (voir section 1.3.4).

Les modes autorisés de chaque côté de l'interface ne sont pas les mêmes car les densités d'états sont différentes, mais se recoupent souvent sur certaines gammes de fréquence. Pour quantifier la proportion des modes de vibration qui peut traverser une interface, on utilise les fonctions de transmission. Ces dernières dépendent usuellement de la fréquence du mode et de la nature de l'interface [83; 97].

Pour une interface c-Si/a-Si, les modes de faible fréquence sont plus facilement transmis car les phonons du côté cristallin peuvent se transformer en leur homologue propagon du côté amorphe. Pour des fréquences supérieures à la limite de Ioffe-Regel, la transmission décroît rapidement car elle nécessite la conversion des phonons en diffusons ou en locons (et inversement). En fonction de la rugosité de l'interface, les réflexions et transmissions des modes sont plus ou moins spéculaires. Dans le cas d'une interface parfaitement lisse, le modèle AMM peut être utilisé pour représenter la fonction de transmission. Si l'interface est rugueuse (cas considéré dans le Silicium à température ambiante), le modèle DMM est plus adapté.

Comme elle diffuse les porteurs de chaleur, l'interface oppose une résistance au flux. De plus, l'interface perturbe la densité d'états des deux phases à son voisinage, jusqu'à une distance de 0.8 nm pour une interface c-Si/a-Si [28], ce qui crée une résistance supplémentaire. Pour décrire la résistance globale générée par une interface, on utilise la résistance de Kapitza R_K . Le concept de résistance thermique, créé par analogie avec les résistances électriques, permet de lier flux de chaleur et gradient de température d'après la relation suivante

$$J_\alpha = \frac{T_C - T_F}{R} \quad (1.47)$$

avec α la direction du gradient de température, T_C et T_F les températures chaude et froide, respectivement, et R la résistance thermique en $K m^2 W^{-1}$. En combinant cette équation avec la formule de Fourier (éq. 1.33), on peut exprimer la conductivité thermique d'un système en fonction de sa résistance totale R_{tot} :

$$\kappa = \frac{L}{R_{tot}} \quad (1.48)$$

avec L la distance séparant les zones chaude et froide. La résistance totale se calcule à partir des résistances individuelles de chaque phase et de celle de l'interface. Pour le système simple décrit sur la figure 1.16, les résistances sont dites en série dans la direction x et R_{tot} s'écrit

$$R_{tot} = R_{c-Si} + R_K + R_{a-Si} = \frac{L_{c-Si}}{\kappa_{c-Si}} + \frac{T_C^I - T_F^I}{J_x} + \frac{L_{a-Si}}{\kappa_{a-Si}} \quad (1.49)$$

Les grandeurs L_{c-Si} et L_{a-Si} sont définies sur la figure 1.16, T_C^I et T_F^I sont les températures de chaque côté de l'interface. En effet, l'interface ayant une longueur nulle dans la direction x mais une résistance bien réelle, un saut de température d'amplitude $\Delta T^I = T_C^I - T_F^I$ a lieu lorsqu'on passe d'une phase à l'autre. Pour une interface lisse c-Si/a-Si à température ambiante, la résistance de Kapitza vaut environ $10^{-9} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ [28], ce qui équivaut à une portion de 150 nm de c-Si ou 1,8 nm de a-Si. Quand la densité d'interfaces est importante, par exemple dans les matériaux composites nanostructurés, il est donc important de prendre en compte la résistance de Kapitza pour déterminer la conductivité thermique. Parfois, au lieu de parler de résistance on utilise la conductance G , ce qui est complètement équivalent car $G = 1/R$.

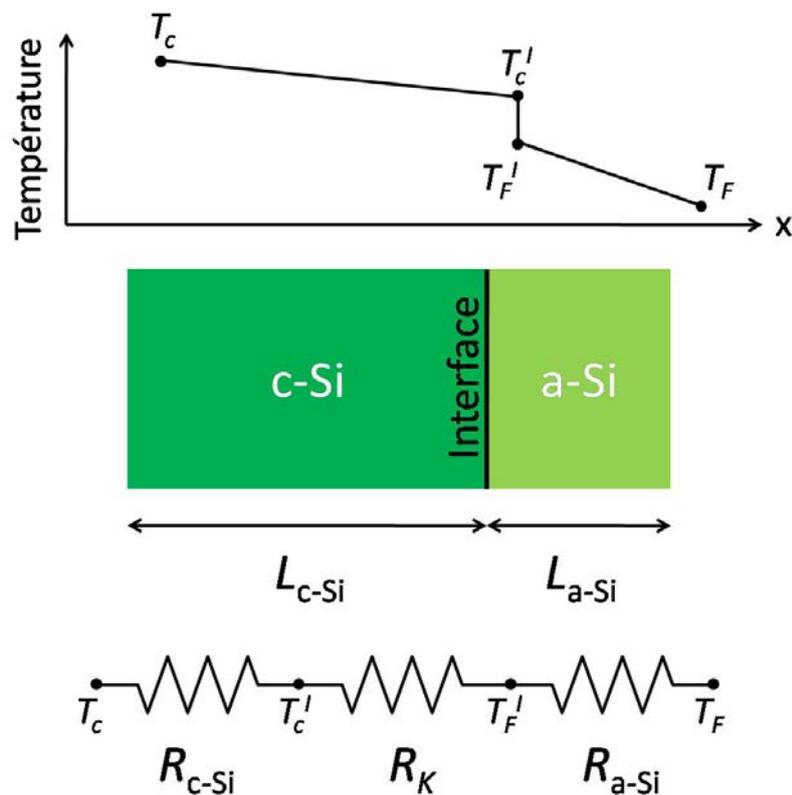


Figure 1.16 – Exemple de résistances thermiques pour un système composé de Silicium cristallin et amorphe séparés par une interface.

1.5 Transport de chaleur dans les nanostructures

Jusqu'ici, nous avons décrit le transport de chaleur dans les semi-conducteurs cristallins et amorphes avec des lois valables dans les matériaux massifs ou *bulk* (sans nanostructuration et considéré suffisamment grands dans toutes les directions). Lorsque le milieu est nanostructuré, la conduction thermique s'en trouve modifiée et certaines affirmations des parties précédentes sont à remettre en cause. La principale conséquence de la nanostructuration au niveau du transport

thermique réside dans l'augmentation de la densité des surfaces libres et donc du nombre de diffusion des phonons par les frontières (voir partie 1.3.3), ce qui diminue leur LPM et augmente la résistance thermique globale du système. La plupart du temps, nanostructurer un semi-conducteur, aura pour effet de diminuer sa conductivité thermique d'un voire plusieurs ordre(s) de grandeur, qu'il soit cristallin [6; 22; 23; 98–102] ou amorphe [103; 104]. En théorie, la conductivité thermique minimum atteignable par diminution du libre parcours moyen due à la nanostructuration correspond environ à la conductivité de la phase amorphe du matériau. En effet, dans la phase amorphe on peut considérer que Λ_{int} est de l'ordre d'une distance interatomique (sauf pour les propagons), il est donc impossible de diminuer Λ_F au-delà de Λ_{int} (les frontières doivent au moins être séparées par un atome, sinon il n'y a plus de matière). On appelle ce minimum la **limite amorphe**. Pour descendre en dessous de la limite amorphe, il faut faire intervenir d'autres phénomènes comme les effets cohérents (voir plus bas) ou la porosité.

Dans les matériaux nanostructurés, le milieu est rarement infini et l'utilisation des conditions périodiques de Von-Karman pour la détermination des modes de vibration autorisés (voir section 1.2.2) est à remettre en question à cause de la taille des structures. En conséquence, la nanostructuration d'un matériau cristallin peut modifier ses relations de dispersion. Les dimensions des systèmes sont parfois si petites que les ondes sont confinées et la zone de Brillouin s'en trouve réduite et se "replie" sur elle même, donnant un plus grand nombre de branches dans les relations de dispersion. En anglais, ce phénomène est nommé "band folding" et a été observé dans des super-réseaux. Il s'accompagne parfois d'un "band flattening" : la pente des relations de dispersion se trouve réduite, ce qui implique une diminution des vitesses de groupe des phonons.

La périodicité de certaines nanostructures peut également entraîner une modification de la zone de Brillouin et interdire des bandes de fréquences pour les ondes ("band gap"). C'est le cas des cristaux phononiques. Ce phénomène a été démontré avec des structures périodiques à échelle macroscopique, qui créent des bandes de fréquences interdites pour les ondes acoustiques dans une gamme de fréquences de l'ordre du kHz. Pour créer des band gap correspondant à des fréquences plus importantes, il faut réduire la période des structures. Les ondes propageant la chaleur étant de l'ordre du THz, il est nécessaire de créer des structures de taille nanométrique si on souhaite que cela ait un impact sur la conductivité thermique. Une des façons de créer un cristal phononique est de perforer une fine membrane de silicium avec un réseau périodique de pores cylindriques [36; 105–107].

Ces modifications des propriétés thermiques intrinsèques du matériau sont dues à des "effets cohérents" (ou "phononiques"), nommés ainsi car ils nécessitent la conservation de la phase des

ondes réfléchies par les frontières pour donner lieu à des interférences entre ondes incidentes et onde réfléchies. Lorsque la phase de l'onde est conservée, on dit que la réflexion est cohérente. Pour cela il faut que la longueur d'onde soit plus grande que la taille des rugosités de la surface de diffusion. Ce phénomène survient plus facilement à basse température car les modes de basses fréquences sont plus peuplés (*cf* distribution de Bose-Einstein). Les basses fréquences correspondant à de grandes longueurs d'ondes, les réflexions cohérentes sont plus nombreuses. Des effets cohérents ont par ailleurs été mis en évidence dans des nanofils et des cristaux phononiques à très basse température [17; 108]. Il faut également que la dimension caractéristique de la nanostructure soit très petite afin que les diffusions intrinsèques n'interviennent pas, car certaines modifieraient la phase de l'onde. Les conditions d'apparition des effets cohérents dans le Silicium sont encore sujettes à discussion au sein de la communauté scientifique et ces phénomènes ne sont généralement pas pris en compte dans les modèles théoriques décrivant la conductivité thermique des nanostructures. Ils sont donc une cause possible des écarts observés entre modèles et expériences, surtout pour de petites dimensions (voir fig. 1).

La nanostructuration peut aussi entraîner l'apparition de nouveaux modes de vibrations. Par exemple, des modes de torsion ont été détectés dans des nanofils [109; 110]. Dans le graphène (Carbone en 2D), ce sont les modes collectifs flexuraux (branche ZA) qui sont responsables de l'importante valeur de la conductivité thermique [111]. En effet, les nouveaux modes transportent une part de l'énergie mais peuvent être plus rapides ou plus lents que leurs homologues du matériau massif, ce qui cause une augmentation ou une diminution de la conductivité thermique, respectivement. De plus, la proximité d'une surface libre perturbe généralement la densité d'états localement et crée des modes de surface se propageant le long de celle-ci [112].

En nanostructurant un matériau, il arrive souvent que celui-ci s'amorphise, voire s'oxyde. Par exemple, lorsqu'on crée des nanopores les atomes tout près du pore sont obligés de modifier légèrement leur configuration cristalline pour s'adapter à l'absence de leurs voisins. On appelle ce phénomène la reconstruction de surface libre. Les atomes les plus proches de la surface n'étant plus disposés selon le réseau cristallin, la structure est légèrement amorphisée à cet endroit. De plus, les surfaces libres sont parfois en contact direct avec l'air. L'oxygène contenu dans ce dernier peut venir oxyder le matériau, créant une couche de silice amorphe aux abords de la surface. L'amorphisation et l'oxydation en surface (jusqu'à une profondeur de 2 nm) du Silicium nanostructuré a récemment été mis en évidence expérimentalement [113]. Le transport de chaleur en phase amorphe étant beaucoup moins efficace qu'en phase cristalline, les conséquences sur les propriétés thermiques globales du système peuvent être importantes et doivent

être évaluées. C'est pourquoi nous aurons parfois à travailler avec des systèmes en partie amorphe. L'amorphisation en surface des nanostructures est une autre cause possible des écarts entre expériences et modèles théoriques, particulièrement pour les structures de petite taille où la fraction volumique de matériau amorphe n'est pas négligeable.

Synthèse du chapitre

- Dans les semi-conducteurs cristallins, la chaleur est principalement transportée par les vibrations du réseau, qui forment des ondes élastiques dont les particules associées sont appelées phonons.
 - Pendant leur propagation, les phonons sont régulièrement diffusés par différents processus, ce qui crée la résistance thermique.
 - Dans les nanostructures, les diffusions sont plus fréquentes à cause de la présence de surfaces libres et la conductivité thermique est généralement réduite.
 - En phase amorphe, le transport de chaleur est également principalement dû aux vibrations des atomes, mais les particules associées sont diffusées bien plus souvent qu'en phase cristalline. La conductivité thermique des matériaux amorphes est donc largement inférieure à celle des matériaux cristallins.
-

Chapter 2

Méthodes numériques

Sommaire

2.1 La Dynamique Moléculaire	44
2.1.1 Principe général	44
2.1.2 Calcul des propriétés thermiques (exemple du Silicium cristallin massif) . .	51
2.1.3 Modélisation des nanostructures	55
2.1.4 Limitations	60
2.2 Résolution de l'Équation de Transport de Boltzmann par méthode de Monte Carlo	61
2.2.1 Programme principal pour la conductivité thermique	61
2.2.2 Autres utilisations possibles de la méthode de Monte Carlo	75
2.3 Confrontation des deux méthodes	77

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes numériques utilisées pour calculer les propriétés thermiques des nanostructures, en particulier leur conductivité thermique. Pour cela, nous avons principalement employé deux techniques : la Dynamique Moléculaire (DM) et la résolution de l'ETB par la méthode de Monte Carlo (MC). La première repose sur la modélisation des interactions des atomes d'un système, tandis que l'autre simule la propagation des phonons en les considérant comme des particules ponctuelles se déplaçant avec les propriétés d'une onde (fréquence, polarisation, ...). Les deux méthodes abordent donc le problème du transport de chaleur dans les nanostructures de deux points de vue différents et indépendants. Leur complémentarité renforce le crédit donné aux résultats lorsque les deux méthodes sont utilisées pour décrire des nanostructures similaires.

Il existe d'autres méthodes numériques destinées à décrire le transport de chaleur dans des structures de taille variable. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permet, par calculs dits *ab-initio*, de calculer les relations de dispersion de matériaux massifs ainsi que les temps de vie des phonons associés. L'avantage de cette méthode est qu'elle n'est basée sur aucun paramètre empirique, si ce n'est la masse de l'électron et la constante de Planck. Malheureusement, bien qu'elle soit extrêmement précise, cette technique est limitée à quelques atomes en ce qui concerne la taille du système car elle est excessivement coûteuse en temps de calcul. L'application de condition périodiques dans toutes les directions permet de modéliser un matériau massif, mais pas une nanostructure avec des dimensions actuellement réalisables. L'approche par fonctions de Green permet également la description du chaleur à l'échelle nanométrique [55; 56; 114–118].

2.1 La Dynamique Moléculaire

2.1.1 Principe général

Discrétisation du Principe Fondamental de la Dynamique

Pour modéliser le comportement des matériaux cristallins à l'échelle nanométrique, la façon de procéder la plus rigoureuse est de simuler le déplacement de chaque atome constituant le réseau au cours du temps. Dans le cadre de la mécanique classique (en négligeant les effets quantiques), il suffit pour cela d'appliquer le principe fondamental de la dynamique de Newton

$$m_i \vec{a}_i = \sum_j \vec{F}_{ij} \quad (2.1)$$

sur chaque particule, avec \vec{a}_i l'accélération de l'atome i et \vec{F}_{ij} la force exercée par l'atome j sur l'atome i , en considérant que le système n'est soumis à aucune force extérieure. Dans les structures cristallines, les interactions des atomes peuvent être modélisées par des potentiels. Ces potentiels, notés U , sont directement liés aux forces subies par les éléments de la structure par la formule

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad (2.2)$$

Le minimum du potentiel total ressenti par un atome correspond alors à sa position d'équilibre au sein du réseau cristallin. Dans la Dynamique Moléculaire classique, les électrons ne sont pas représentés. Cette méthode est donc bien adaptée à la description du transport de chaleur dans les semi-conducteurs, mais pas dans les métaux.

En définissant un potentiel adapté pour décrire les interactions entre atomes voisins dans la structure cristalline au repos, nous sommes donc capables, par l'application de l'équation 2.1, de prévoir les mouvements de chaque particule au cours du temps lorsque des vibrations causées par l'agitation thermique interviennent dans le milieu. Ces vibrations peuvent représenter une onde élastique se propageant dans le cristal, donc le transport de chaleur par les phonons.

Le réel problème concerne le temps de calcul nécessaire à une telle entreprise, qui augmente très rapidement avec le nombre d'atomes à modéliser. Ainsi, la taille des systèmes simulés en dynamique moléculaire dépasse rarement quelques centaines de milliers d'atomes, c'est à dire quelques dizaines de nanomètres seulement pour un système en 3 dimensions. De plus, la résolution d'une équation différentielle par méthode numérique passe par une discrétisation du problème. On choisit alors un schéma d'intégration qui permet de trouver la position \vec{r}_i et la vitesse \vec{v}_i de chaque particule à un temps $t + \Delta t$ à partir de leurs valeurs à l'instant t . Le schéma d'intégration le plus usité est l'algorithme de Verlet, basé sur les approximations suivantes [119; 120] :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \simeq 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}\Delta t^2 \quad (2.3)$$

$$\vec{v}_i(t) \simeq \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.4)$$

Le pas de temps Δt est forcément très petit (typiquement 0,5 fs pour le Silicium¹) si l'on veut une précision acceptable sur le déplacement vibratoire des atomes. Pour simuler le comportement d'un système constitué d'un grand nombre d'atomes pendant une durée conséquente, il faut donc

¹Pour décrire correctement les vibrations des atomes, le pas de temps doit être petit devant la période des oscillations des ondes élastiques. Dans le Silicium, la fréquence maximale des ondes est d'environ 16 THz, ce qui correspond à une période de 60 fs. $\Delta t = 0,5$ fs est donc suffisamment petit.

un nombre d'itérations considérable et un temps de calcul très long. Il reste néanmoins possible d'utiliser la dynamique moléculaire à petite échelle en étant raisonnable sur la durée et la précision des simulations grâce à un choix adapté des potentiels d'interactions entre atomes et une utilisation pertinente des conditions aux limites.

La discrétisation en temps et le calcul des forces, des vitesses et des déplacements des atomes à chaque pas de temps sont réalisés à l'aide du logiciel open-source *LAMMPS* [90]. Ce code permet la parallélisation spatiale des simulations sur plusieurs processeurs : chaque cœur s'occupe d'une partie des atomes du système, ce qui réduit considérablement le temps de calcul nécessaire. Le temps, quant à lui, ne peut pas être parallélisé car pour calculer la position/vitesse à un instant t , il faut connaître sa position à l'instant précédent.

Potentiels interatomiques

Les systèmes sont souvent modélisés en l'absence de gravité ou d'autres champs extérieurs. On doit alors définir la forme du potentiel d'interaction entre deux particules voisines, ainsi que le rayon d'action de la force exercée par chaque atome sur son entourage. Le rayon d'action, ou rayon de coupure r_c , correspond à la distance au-delà de laquelle un atome ne ressent plus les interactions dues aux atomes distants. Le potentiel total ressenti en un point peut se décomposer en plusieurs termes :

$$U = \sum U_1 + \sum \sum U_2 + \sum \sum \sum U_3 + \dots \quad (2.5)$$

U_1 représente les champs extérieurs et est donc nul dans le cadre des modélisations numériques. U_2 est appelé potentiel de paire car il incarne les interactions dues au potentiel existant entre deux atomes proches. Les termes suivants sont des corrections d'ordre supérieur prenant en compte les potentiels d'interaction à 3 atomes ou plus. En première approche, on peut négliger les termes à partir de l'ordre 4. Les potentiels dont le choix est important sont donc U_2 et U_3 .

Un des modèles de potentiels les plus simples est celui de Lennard-Jones (LJ) [62; 121], dont la forme est connue et représente approximativement les forces de répulsion et d'attraction entre deux atomes (fig. 2.1). L'équilibre est atteint lorsque la position de l'atome correspond au minimum de l'énergie potentielle (en r_0) car c'est le seul point où le gradient du potentiel est nul, la particule ne subit donc plus de force extérieure. En revanche, si elle s'écarte un tant soit peu de cette position d'équilibre, par agitation thermique par exemple, elle y est ramenée par la force de répulsion exercée par les autres atomes placés tout autour. Le potentiel de LJ entre deux atomes

peut s'exprimer [122]

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.6)$$

σ est le diamètre des atomes et ϵ représente la profondeur du puits de potentiel dans lequel se trouve un atome à l'équilibre. Quant à r_{ij} , il s'agit simplement de la distance entre les deux particules considérées. Notons qu'en fonction de la précision désirée et du temps disponible, il est possible d'introduire des potentiels interatomiques plus réalistes que LJ dans le code de nos simulations, comme celui de Stillinger-Weber (SW) qui a déjà fait ses preuves en modélisant correctement les interactions atomiques du Silicium [123].

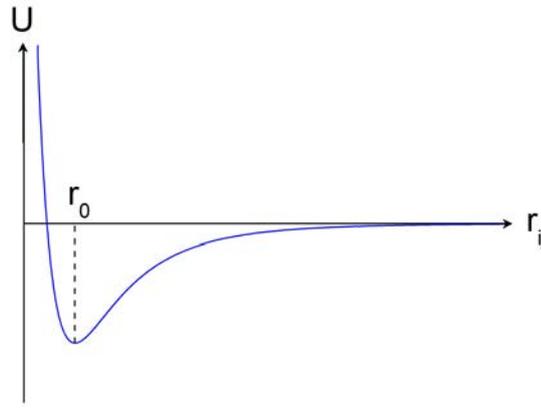


Figure 2.1 – Forme du potentiel de Lennard Jones entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare.

Pour modéliser le Silicium, nous avons principalement utilisé le potentiel de Stillinger-Weber car ce dernier est particulièrement adapté à la description des propriétés thermiques. SW est un potentiel à 3 corps défini par les formules suivantes

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (2.7)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \epsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \quad (2.8)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk} \epsilon_{ijk} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk})^2 \exp \left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right) \quad (2.9)$$

Il y a donc 10 paramètres à fournir au potentiel : ϵ , σ , a , λ , γ , $\cos \theta_0$, A , B , p et q . Comme certaines structures modélisées pour ce rapport contiennent du Silicium cristallin et amorphe, nous avons choisi les coefficients modifiés proposés par Vink *et al* [124] car ils sont capables de représenter correctement le transport de chaleur dans les deux phases du Silicium. Ces coefficients sont don-

nés dans le tableau 2.1.

ε	1,64833 eV
σ	2,0951 Å
a	1,8
λ	31,5
γ	1,2
$\cos\theta_0$	-1/3
A	7,049556277
B	0,6022245585
p	4
q	0

Table 2.1 – Coefficients adaptés aux phases cristalline et amorphe du Silicium pour le potentiel de Stillinger-Weber [124].

Pour les systèmes contenant de la silice amorphe, et donc de l'oxygène, les forces interatomiques sont calculés à partir du potentiel de Tersoff [125] défini par

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.10)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D}\right) & \text{si } R - D < r < R + D \\ 0 & \text{si } r > R + D \end{cases} \quad (2.11)$$

$$f_R(r) = A e^{-\lambda_1 r} \quad (2.12)$$

$$f_A(r) = -B e^{-\lambda_2 r} \quad (2.13)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n} \quad (2.14)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (2.15)$$

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)^2}\right) \quad (2.16)$$

Cette fois, il y a 14 coefficients à préciser. Ils sont donnés dans le tableau 2.2 pour les interactions entre Silicium et Oxygène.

atomes ijk	Si-Si-Si	Si-Si-O	Si-O-Si	Si-O-O	O-Si-Si	O-Si-O	O-O-Si	O-O-O
m	3	3	3	3	3	3	3	3
γ	1	1	1	1	1	1	1	1
λ_3 (\AA^{-1})	0	0	0	0	0	0	0	0
c	100390	100390	100390	100390	64692,1	64692,1	64692,1	64692,1
d	16,217	16,217	16,217	16,217	4,11127	4,11127	4,11127	4,11127
$\cos\theta_0$	-0,59825	-0,59825	-0,59825	-0,59825	-0,845922	-0,845922	-0,845922	-0,845922
n	0,78734	0	0	0,78734	1,04968	0	0	1,04968
β	$1,1 \times 10^{-6}$	0	0	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-7}$	0	0	$1,2 \times 10^{-7}$
λ_2 (\AA^{-1})	1,73222	0	0	2,04456	2,04456	0	0	2,35692
B (eV)	471,18	0	0	378,69	378,69	0	0	218,787
R (\AA)	2,65	2,215	2,65	2,215	2,215	1,85	2,215	1,85
D (\AA)	0,15	0,155	0,15	0,155	0,155	0,15	0,155	0,15
λ_1 (\AA^{-1})	2,4799	0	0	3,32549	3,32549	0	0	4,17108
A (eV)	1830,8	0	0	1856,495	1856,495	0	0	1882,55

Table 2.2 – Coefficients décrivant les interactions entre Silicium et Oxygène pour le potentiel de Tersoff [126].

Conditions aux limites

Différents types de conditions aux limites peuvent être imposés aux frontières du système. Pour représenter les directions infinies, on utilise des conditions périodiques. Par exemple, pour un matériau massif, seule une boîte contenant quelques milliers d'atomes est modélisée et des conditions périodiques sont appliquées dans toutes les directions. Cette astuce permet de limiter le nombre d'atomes à modéliser et par conséquent le temps de calcul nécessaire au calcul de la conductivité thermique.

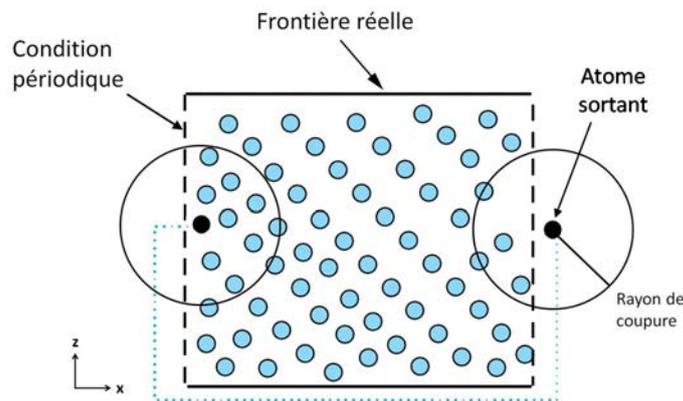


Figure 2.2 – Représentation des conditions aux limites en Dynamique Moléculaire dans le cas d'un nanofilm.

Si le milieu possède des directions non-infinies (comme dans un nanofilm, où seules les deux directions du plan du film peuvent être considérées comme infinies), des conditions fixes peuvent être imposées à la place des conditions périodiques (voir fig. 2.2). La frontière du système représente alors une surface libre.

Ensembles thermodynamiques

Lors des phases de simulation de Dynamique Moléculaire, des **ensembles thermodynamiques** peuvent être imposés. Ils définissent les quantités à conserver durant l'évolution du système. Parmi les plus connus, on peut citer les ensembles NVE (nombre d'atomes, volume et énergie totale constants), NVT (nombre d'atomes, volume total et température moyenne constants), NPT (nombre d'atomes, pression et température moyenne constants), etc. L'ensemble NVT est souvent utilisé pour maintenir une température constante dans une région du système (thermostat). L'ensemble NPT sert habituellement à relaxer une structure dans des conditions de température et de pression précises. L'ensemble NVE est généralement employé pour les simulations à l'équilibre (voir section 2.1.2). Dans nos travaux, nous avons préféré l'utilisation de l'ensemble NVT car celui-ci permet de modéliser la dynamique d'un système solide aussi bien que l'ensemble NVE et a

l'avantage d'éviter les dérives en température.

2.1.2 Calcul des propriétés thermiques (exemple du Silicium cristallin massif)

Il existe plusieurs méthodes en dynamique moléculaire pour obtenir la conductivité d'une structure. Nous allons nous attarder sur le principe de deux méthodes en particulier : la dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD) et hors équilibre (NEMD). Dans ce rapport, la quasi-totalité des calculs de conductivité thermique ont été effectués avec la méthode EMD. La méthode de l'approche à l'équilibre (AEMD), basée sur le transport de chaleur en phase transitoire pendant l'établissement de l'équilibre thermique, ne sera pas détaillée ici. Des précisions peuvent être trouvées dans la référence [127].

Équilibration

Avant de calculer les grandeurs thermiques à l'aide de la DM, les nanostructures doivent être équilibrées. En effet, la création de nanopores, la présence d'une surface libre ou l'existence d'une interface cristalline/amorphe perturbent les positions équilibres des atomes les plus proches de ces singularités. Pour rétablir l'équilibre, plusieurs étapes sont nécessaires. Tout d'abord, le système subit une minimisation de son énergie, pendant laquelle on cherche la nouvelle position d'équilibre exacte de chaque atome en minimisant leur énergie potentielle. Pour cela, on utilise l'algorithme du gradient conjugué. Cette première étape ne tient pas compte de la température du système mais uniquement des interactions entre atomes au repos.

On attribue alors une vitesse à chaque atome, avec des directions aléatoires et des normes respectant une distribution de Maxwell-Boltzmann, qui dépend de la température voulue ($v \simeq \sqrt{3k_B T/m}$). Le système est ensuite progressivement amené à la température désirée grâce à un thermostat de Nose-Hoover en utilisant un ensemble NVT avec $T = 300$ K. Puis on le laisse évoluer autour de son équilibre thermique pendant 200 ps. Après cette phase, le calcul des propriétés thermiques peut commencer.

Dynamique moléculaire hors équilibre

La méthode NEMD revient à imposer numériquement un gradient de température dans le matériau en créant une source et un puits de chaleur aux extrémités (fig. 2.3). Pour cela, on utilise un thermostat de Nose-Hoover (ensemble NVT) permettant de redéfinir la température de certains groupes d'atomes à chaque pas de temps. Les zones entre les deux thermostats sont soumises à un ensemble NVE. On laisse suffisamment de temps au système pour atteindre l'équilibre, puis

le flux de chaleur est obtenu à partir de l'énergie à apporter aux thermostats pour les maintenir à température constante. Enfin, on obtient simplement κ dans la direction z d'après la loi de Fourier (1.33) car le gradient de température est connu. Les gradients de température imposés en NEMD sont généralement très importants, de l'ordre de 10^8 K/m, ce qui est irréaliste mais nécessaire pour imposer un flux de chaleur significatif sur des systèmes aussi petits ??.

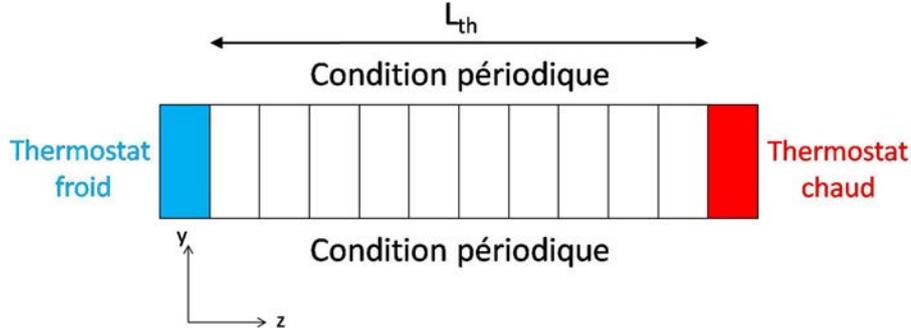


Figure 2.3 – Schéma en 2D du principe de la méthode hors équilibre pour le cas d'un système massif (conditions périodiques selon x et y).

Bien qu'elle paraisse d'une extrême simplicité, cette méthode présente un inconvénient : la taille maximale du système est limitée par la distance entre les thermostats L_{th} . En effet, maintenir une température dans ces zones signifie modifier régulièrement les vitesses des atomes à cet endroit pour respecter la distribution de Maxwell-Boltzmann, ce qui provoque la destruction des ondes élastiques. Cela se traduit par une diminution de la contribution de certains modes à la conductivité thermique. Les phonons ayant un LPM supérieur à la distance entre les thermostats sont obligatoirement diffusés par ces derniers. Dans le Silicium cristallin, certains phonons ont un LPM intrinsèque de plusieurs micromètres et ils peuvent voyager de manière balistique d'un réservoir à l'autre. Pour retrouver la conductivité thermique totale du Silicium massif, il faudrait donc écarter les thermostats de plusieurs micromètres, ce qui n'est généralement pas possible à cause du trop grand nombre d'atomes qu'il faudrait modéliser. Le même problème intervient si on souhaite calculer la conductivité thermique dans le plan d'un nanofilm car certains phonons peuvent avoir de grands LPM. C'est pourquoi quand on s'attaque à ce genre de problème on réalise souvent les calculs sur des échantillons de plusieurs tailles. On suppose ensuite une relation du type

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{A}{L_{th}} + \frac{1}{\kappa_{\infty}} \quad (2.17)$$

entre κ et L_{th} permettant d'extrapoler la valeur de la conductivité pour une longueur infinie [91], avec A une constante.

L'évolution de $1/\kappa$ en fonction de $1/L_{th}$ est tracée sur la figure 2.4 pour le Silicium cristallin

massif à température ambiante. La longueur du système dans le sens du gradient de température varie de 200 nm à 3 μm . La différence de température imposée entre les deux thermostats est de 60 K (de $T_F = 270$ K et $T_C = 330$ K). Le système a une section perpendiculaire au flux de $L_x \times L_y = 3 \times 3 \text{ nm}^2$ et des conditions périodiques sont appliquées selon x et y pour modéliser un matériau massif. Le pas de temps est fixé à 1 fs et la durée totale de la simulation varie de 2,5 ns à 15 ns en fonction de la taille du système. Pour avoir une bonne précision sur κ_∞ , il est nécessaire de modéliser des systèmes de grandes tailles ($> \mu\text{m}$). Un facteur de correction quantique $F_q = 0,66$ est appliqué à la conductivité thermique car la température de simulation est inférieure à la température de Debye du Silicium [128] (voir section 2.1.4).

L'approximation linéaire des résultats selon l'équation 2.17 donne $A = (6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ et $\kappa_\infty = 270 \pm 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette dernière valeur correspond à la conductivité du Silicium massif d'après la méthode NEMD. La conductivité thermique donnée par cette technique pour le Silicium massif est donc surestimée par rapport aux mesures expérimentales ($\sim 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), comme dans de précédents travaux [128].

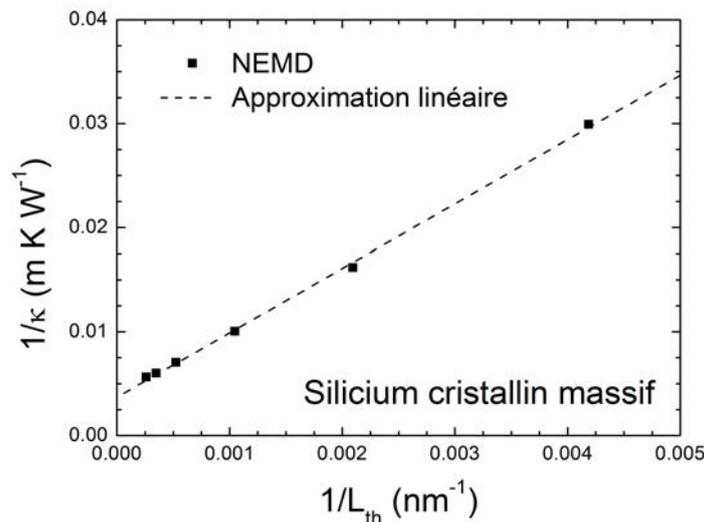


Figure 2.4 – Évolution de la conductivité thermique du Silicium cristallin massif obtenue avec la méthode NEMD en fonction de la distance entre les deux thermostats ($T = 300$ K).

Dynamique moléculaire à l'équilibre

La méthode EMD s'appuie sur la formule de Green-Kubo (éq. 1.44). Il n'y a donc pas besoin d'imposer de gradient de température car il suffit de s'intéresser aux fluctuations du flux de chaleur. Le système peut être maintenu autour de son équilibre thermique pendant toute la simulation. Les effets de taille liés aux thermostats dans la méthode NEMD n'interviennent donc pas ici.

Même avec une petite boîte de simulation (5,4 nm de côté, soit 8000 atomes), en mettant des conditions périodiques dans toutes les directions, on retrouve la conductivité thermique du Silicium massif ($\kappa_{\text{EMD}} = 161 \pm 20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ avec le potentiel SW). Par conséquent, le temps de calcul peut être réduit comparé à la méthode NEMD. Néanmoins, la boîte doit être suffisamment grande pour représenter correctement les longueurs d'ondes des porteurs de chaleur [129; 130]. À température ambiante, la longueur d'onde dominante des phonons dans le Silicium cristallin étant d'environ 1 nm, cette condition est facilement satisfaite. La méthode EMD permet également d'obtenir la conductivité thermique dans toutes les directions en une seule simulation. Pour cela, elle sera préférée à la méthode NEMD dans cette étude.

Définition	Notation	Valeurs
Pas de temps	Δt	0,5 fs
Temps entre deux valeurs de flux	$\Delta t_{\text{éch}}$	2,5 fs
Temps entre deux valeurs de conductivité	Δt_{corr}	40-400 ps
Durée de la simulation	Δt_{tot}	10-25 ns

Table 2.3 – Paramètres de simulation temporels pour la Dynamique Moléculaire à l'équilibre.

La conductivité thermique est calculée tous les $80000\Delta t$ ($\Delta t_{\text{corr}} = 40 \text{ ps}$) sur une durée total de $2 \times 10^7 \Delta t$ ($\Delta t_{\text{tot}} = 10 \text{ ns}$), ce qui donne 250 valeurs de κ au cours du temps. L'énergie potentielle et cinétique de chaque atome ainsi que le tenseur des contraintes sont extraits tous les $5\Delta t$ ($\Delta t_{\text{éch}} = 2,5 \text{ fs}$) afin d'évaluer le flux grâce à la formule 1.45. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 2.3. La fonction d'autocorrélation décroît d'autant plus rapidement que la conductivité thermique est faible (typiquement 20 ps dans les nanostructures). Au bout de 40 ps, elle a définitivement atteint 0 et l'aire sous la courbe n'augmente plus (voir fig. 2.5a). L'intégrale de la formule de Green-Kubo peut donc être évaluée en limitant sa borne supérieure à Δt_{corr} . La température moyenne du système est déterminée à partir des vitesses des atomes toutes les 40 ps à l'aide de la formule 1.46. Au début de la simulation, la conductivité thermique calculée fluctue beaucoup, mais elle se stabilise ensuite (fig. 2.5b). κ est moyennée sur la deuxième moitié de la simulation. De plus, chaque simulation est répétée 10 fois avec des conditions initiales différentes (distributions des vitesses initiales différentes) afin de réduire l'incertitude sur le résultat par une moyenne d'ensemble. En suivant un tel protocole, l'incertitude dépend avant tout de Δt_{corr} , du temps total de la simulation Δt_{tot} (ici 10 ns) et du nombre de fois N_{sim} où elle est répétée. L'écart type peut se calculer de manière systématique par [131]

$$\sigma_{\kappa} = 2\kappa \sqrt{\frac{\Delta t_{\text{corr}}}{N_{\text{sim}} \Delta t_{\text{tot}}}} \quad (2.18)$$

Dans ce rapport, c'est cette formule qui sera utilisée pour quantifier l'incertitude sur tous les résultats issus de simulations EMD.

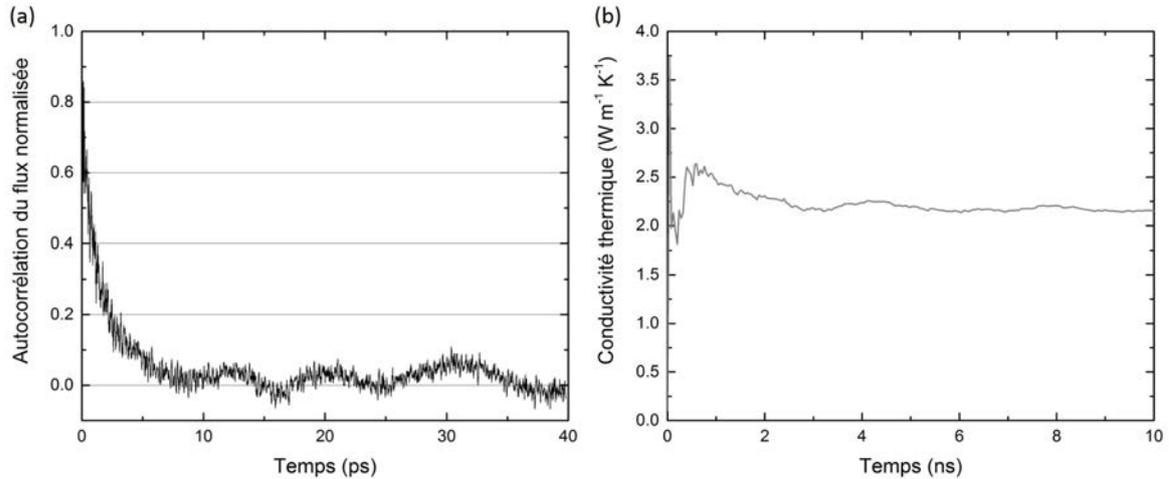


Figure 2.5 – Courbes typiques obtenues en Dynamique Moléculaire à l'équilibre avec des nanostructures de Silicium (ici un réseau de nanofil en 2D avec un diamètre de fil de 2,7 nm et une période de 5,4 nm). (a) Fonction d'autocorrélation du flux (normalisée par sa valeur maximale) en fonction du temps. (b) Conductivité thermique en fonction du temps (moyenne sur 10 simulations).

Densité d'états

Pendant une simulation de Dynamique Moléculaire à l'équilibre, les positions et vitesses successives des atomes peuvent être enregistrées pour calculer la densité d'états à partir de l'autocorrélation des vitesses (éq. 1.14). Pour calculer la DOS du Silicium massif cristallin, les vitesses sont enregistrées tous les $5\Delta t$ (2,5 fs) sur une durée totale de $10000\Delta t$ (5 ps). L'autocorrélation et la projection dans l'espace de Fourier sont réalisés avec l'outil numérique *Specden*, qui fait partie du *Signal Processing Plugin Package* du logiciel gratuit *VMD* [132]. Un exemple d'implémentation numérique de l'équation 1.14 avec cet outil peut être trouvé en ligne [133]. On obtient ainsi les populations relatives des modes peuplant le matériau en fonction de la fréquence en cm^{-1} . Cette méthode est validée en retrouvant la DOS du Silicium massif cristallin (voir fig. 2.13).

2.1.3 Modélisation des nanostructures

Création des systèmes

Pour représenter le transport thermique dans les nanostructures, il faut d'abord savoir modéliser des surfaces libres. Pour cela, les conditions aux limites sont d'un grand secours. Par exemple, pour modéliser un nanofilm, on crée une "boîte de simulation" remplie d'atomes, de forme parallépipédique rectangle et on impose des conditions périodiques dans deux directions (x et y) et

des conditions fixes dans la troisième (z) (voir fig. 2.2). En choisissant un multiple du paramètre de maille a_0 comme côté de la boîte dans les directions x et y , on s'assure que les conditions périodiques représentent fidèlement le réseau cristallin. La taille du système dans la direction z correspond à l'épaisseur du nanofil. La Dynamique Moléculaire est donc limitée à l'étude de films très minces (quelques nanomètres tout au plus) à cause de l'augmentation des ressources numériques nécessaires avec le nombre d'atomes. Pour modéliser un nanofil, on impose des conditions fixes dans deux directions et des conditions périodiques dans la troisième, qui correspond à l'axe du nanofil. L'élément limitant du coût de calcul est alors la section (et donc le diamètre) du fil.

Pour créer des nanopores dans les structures, il n'y a pas besoin de conditions aux limites. Il suffit d'effacer les atomes situés dans les régions ciblées et de laisser le système se relaxer. La modification du potentiel ressenti par les atomes proches de la surface du pore suffit à simuler la reconstruction de la surface libre, les positions d'équilibre de ces atomes ayant été légèrement modifiées. La création de nanocomposites cristallin/amorphe requiert un peu plus de savoir-faire. Il est facile de créer un système d'atomes cristallin en les positionnant de manière automatisée selon les positions d'équilibre de leur réseau cristallin. En phase amorphe, les atomes ne sont pas ordonnés mais leur position n'est pas tout à fait due au hasard. La répartition des atomes doit respecter une certaine densité et une fonction de distribution radiale $g(r)$. Cette dernière est tracée sur la figure 2.6 (a) pour le silicium amorphe. Elle représente le nombre de voisins d'un atome en fonction de l'éloignement de sa position. En DM, pour créer une phase amorphe qui respecte au mieux les propriétés du matériau, on part d'un système cristallin qu'on fait chauffer jusqu'à sa température de fusion puis on le refroidit rapidement à température ambiante, comme préconisé par la méthode A2 de la référence [134]. Nous avons également appliqué cette technique au cas du SiO_2 amorphe. Les fonctions de distribution expérimentales et numériques sont comparées sur la figure 2.6 (b). La qualité de nos phases amorphes semble suffisante.

Pour construire une structure contenant à la fois des phases cristallines et amorphes, il faut partir d'une boîte de simulation remplie de matériau amorphe (exemple fig. 2.7a), préparée préalablement grâce à la méthode décrite ci-dessus. On efface ensuite les atomes situés dans les zones où l'on veut placer la phase cristalline (fig. 2.7b). Puis on remplit automatiquement ces espaces avec des atomes positionnés selon leur réseau cristallin (fig. 2.7c). Enfin, on cherche les atomes cristallins et amorphes qui sont trop proches les uns des autres aux abords de l'interface et on les efface. La commande *delete_overlap* de LAMMPS automatise très bien cette démarche. Si nécessaire, on peut alors en plus créer des pores en effaçant d'autres atomes (fig. 2.7d). L'exemple donné

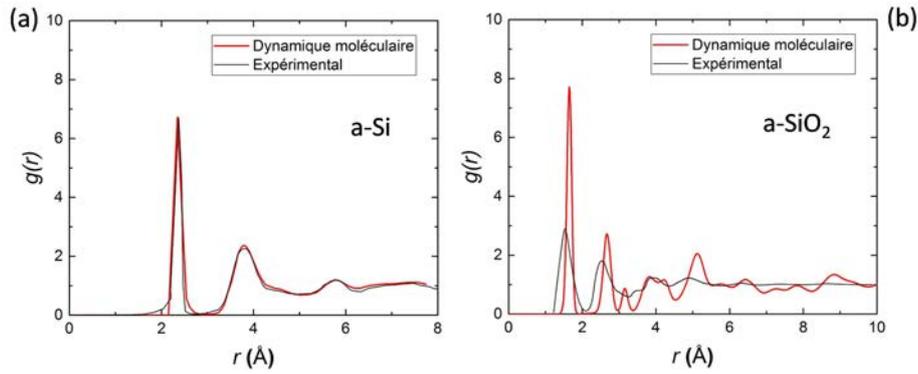


Figure 2.6 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ du Silicium amorphe (a) et du Silicium oxydé (b), comparaison entre les structures modélisées en dynamique moléculaire et les relevés expérimentaux [135; 136].

sur la figure 2.7 est celui d'un nanofilm à pores cylindriques avec une coquille de Silicium amorphe autour des pores. En imposant des conditions aux limites adéquates (périodiques dans les directions du plan et fixes dans la direction perpendiculaire) à la cellule unitaire représentée sur la figure, on obtient un nanofilm à pores périodiques (cristal phononique) avec des pores amorphisés. Des exemples d'autres nanostructures modélisées dans cette étude sont données sur la figure 2.8.

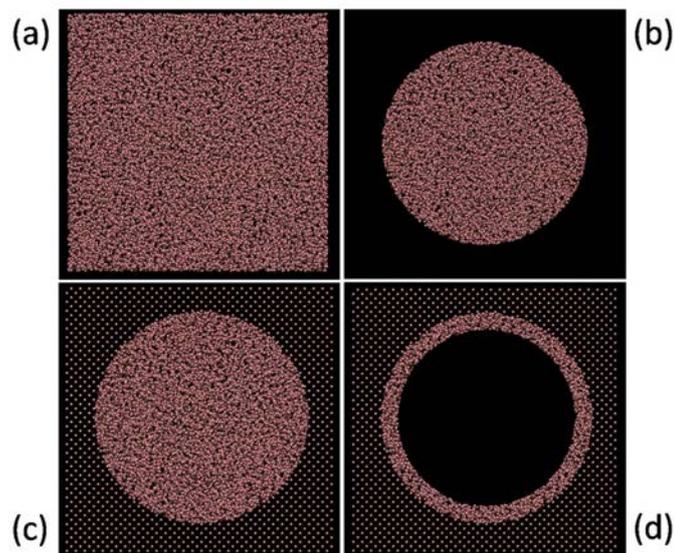


Figure 2.7 – Étapes de construction d'un nanofilm à pores cylindriques avec amorphisation autour des pores en Dynamique Moléculaire. (a) Boîte de simulation pleine de Silicium amorphe. (b) Suppression des atomes dans les régions où l'on veut du Silicium cristallin (autour du pore et de sa coquille). (c) Remplissage automatisé de la zone vide avec du Silicium cristallin, atomes disposés selon la maille cristalline du Silicium. (d) Suppression des atomes au centre pour créer le pore. L'application de conditions fixes dans la direction perpendiculaire au plan de la figure fait du système un nanofilm.

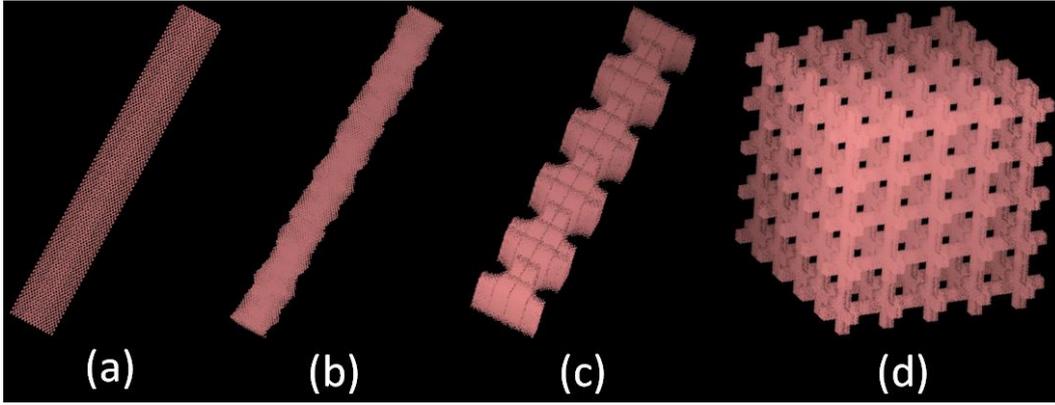


Figure 2.8 – Visualisation avec le logiciel *VMD* [132] d'exemples de nanostructures modélisées en Dynamique Moléculaire. (a) Nanofil lisse cylindrique. (b) Nanofil rugueux cylindrique. (c) Nanofil à section rectangulaire modulé. (d) Réseau de nanofils en 3D.

Surfaces libres rugueuses

Les conditions fixes et la création de pores entraînent une reconstruction de la surface libre, où chaque atome proche du bord adapte légèrement sa position d'équilibre pour compenser l'absence d'atomes au-delà de la surface. L'état de la surface reconstruite par ce procédé en DM est très propre (la rugosité est extrêmement faible) car seuls les atomes les plus proches de la frontière sont affectés. Pour personnaliser l'état d'une surface ou d'une interface en DM, on peut imposer une rugosité. Pour cela, on génère d'abord une surface aléatoire à rugosité de type gaussienne grâce à un code *MATLAB*. Ce code admet deux paramètres δ et L_C en entrée, qui représentent respectivement la hauteur moyenne des rugosités et la longueur de corrélation (voir schéma 2.9). Cette dernière correspond à l'extension spatiale moyenne des rugosités dans le plan de la surface. Une première surface z^* aléatoire, carrée de côté L et divisée en $N \times N$ intervalles est générée selon une loi de distribution normale, représentée par la fonction de densité de probabilité

$$\varphi(z^*) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} e^{-z^{*2}/(2\delta^2)} \quad (2.19)$$

La distribution de z^* intègre donc la hauteur moyenne des rugosités, mais pas la longueur de corrélation. Pour prendre en compte L_C , on utilise des transformées de Fourier rapide en deux dimensions. Celle de z^* est donnée par

$$\widehat{z^*}_{pq} = [\mathcal{F}(z^*)]_{pq} = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N z^*_{jk} e^{-2\pi i[(j-1)p+(k-1)q]/N} \quad (2.20)$$

avec p et q les indices décrivant la discrétisation spatiale de la surface selon x et y . La surface rugueuse finale $z(x, y)$ est ensuite obtenue grâce à

$$z_{pq} = \frac{2L}{\sqrt{\pi N} L_C} [\mathcal{F}^{-1}(\widehat{z}^* \cdot \widehat{Z})]_{pq} \quad (2.21)$$

où \widehat{Z} est la transformée de Fourier rapide 2D de Z , qui est défini par

$$Z_{jk} = e^{-2(X_k^2 + Y_j^2)/L_C} \quad \text{avec} \quad X_i = Y_i = \frac{(i-1)L}{N-1} - \frac{L}{2} \quad (2.22)$$

Un exemple de surface ainsi créée est donné sur la figure 2.9. Une fois que la surface est bien définie, on l'utilise pour effacer certains atomes en DM afin de représenter des surfaces libres rugueuses. Par exemple, pour créer un nanofil rugueux, on initialise deux surfaces aléatoires z_{\min} et z_{\max} avec *MATLAB*, centrées en A et $A + h$ (avec h l'épaisseur du nanofil), puis on efface tous les atomes du système DM dont la position $z(x, y)$ est inférieure à $z_{\min}(x, y)$ ou supérieure à $z_{\max}(x, y)$. Pour un nanofil, on enroule la surface z_{\max} créée avant d'effacer tous les atomes dont la position $R(\theta, z)$ est en dehors de la limite définie par cette surface. Le code exécutant cette procédure est fourni dans l'annexe A.2. On obtient ainsi des nanostructures avec une rugosité bien caractérisée (exemple de nanofil rugueux sur la figure 2.8b).

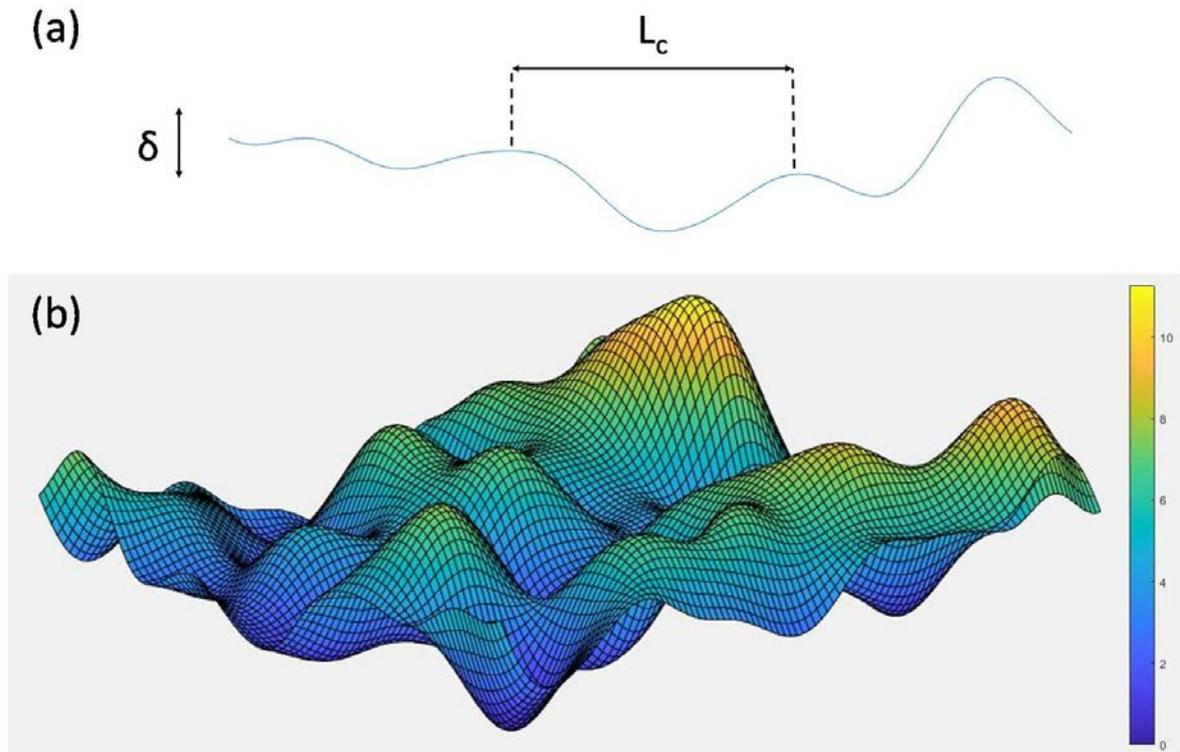


Figure 2.9 – (a) Représentation schématique de la rugosité moyenne δ et de la longueur de corrélation L_C . (b) Exemple de surface rugueuse générée avec *MATLAB* pour $L = 15a_0$, $N = 100$, $\delta = 0,2$ nm et $L_C = 1$ nm.

2.1.4 Limitations

Il existe quelques limitations à la Dynamique Moléculaire. Comme expliqué précédemment, les ressources numériques actuelles ne permettent pas de simuler de trop grands systèmes, la boîte de simulation doit être assez grande pour pouvoir représenter les modes de grandes longueurs d'onde et les électrons ne sont pas modélisés. De plus, la DM classique ne devrait être utilisée que pour des températures supérieures à la température de Debye T_D du matériau. En dessous de cette température, la DM classique n'est plus un moyen sûr de décrire correctement le comportement du système car elle ne prend pas en compte la quantification de l'énergie des modes. La capacité thermique est donc la même quelle que soit la température du système (loi de Dulong et Petit [137]). En réalité, C_V décroît à basse température, comme prédit par le modèle de Debye [138] (voir fig. 2.10) qui prend en compte la quantification des modes.

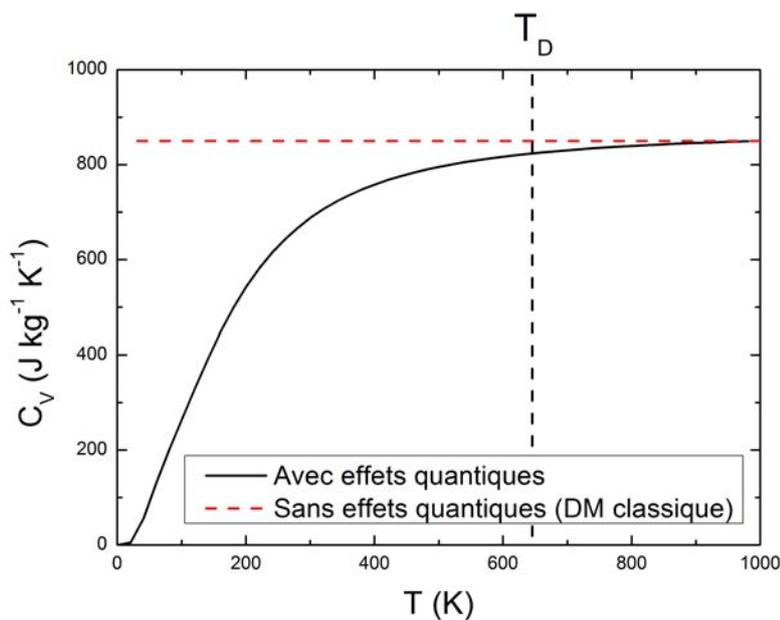


Figure 2.10 – Évolution de la capacité thermique du Silicium cristallin massif avec la température. Influence des effets quantiques sur la valeur de C_V .

En réalité, on peut considérer C_V comme constant pour des températures supérieures à la température de Debye. Pour le Silicium, $T_D = 640$ K [139]. Les simulations ne devraient donc pas être réalisées à température ambiante ($T \approx 300$ K). Néanmoins, il a été montré que la diminution de la capacité thermique affecte peu la conductivité thermique du Silicium à cette température lorsqu'elle est calculée avec la méthode EMD [140]. Si on considère C_V constant, la valeur de κ obtenue avec la méthode EMD pour le Silicium massif est plus proche de celle mesurée expérimentalement. C'est pourquoi il est courant de calculer la conductivité thermique des nanostruc-

tures de Silicium à température ambiante avec la DM classique à l'équilibre et les résultats sont souvent en bon accord avec l'expérience [22; 34; 102; 141–143].

2.2 Résolution de l'Équation de Transport de Boltzmann par méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo appliquée au transport de chaleur a pour objectif la résolution de l'ETB (éq. 1.17) *via* la simulation de la propagation des phonons dans un matériau. Pour cela, elle a recours à des tirages de nombres aléatoires qui, comparés à des probabilités, déterminent les populations et le comportement des phonons. Comparé à d'autres méthodes comme la DM ou la DFT, la méthode MC a l'avantage d'être moins limitée quant à la taille du système, ce qui permet de simuler le comportement de nanostructures avec des dimensions actuellement réalisables (de quelques nanomètres à quelques micromètres). De plus, elle s'adapte facilement à toutes sortes de géométries grâce à sa simplicité dans l'application des conditions aux limites.

2.2.1 Programme principal pour la conductivité thermique

Le code utilisé pour nos simulations a été développé par D. Lacroix [144] et adapté à différentes géométries de nanostructures par V. Jean [2] et moi-même. Ce code peut être parallélisé sur plusieurs processeurs, ce qui permet de réduire l'incertitude sur les résultats en lançant plusieurs fois la même simulation avec des conditions initiales différentes, comme dans la méthode EMD. Les étapes du code sont présentées schématiquement sur la figure 2.11 et détaillées dans les sections suivantes.

Discrétisation spatiale

Dans un premier temps, la géométrie du système doit être définie. Les dimensions, la forme et les conditions aux limites sont spécifiées comme paramètres d'entrée du code. Un découpage en cellules est nécessaire dans une direction (celle du gradient de température imposé, que nous appellerons z) afin d'obtenir un profil de température et ainsi connaître le gradient de température réel une fois l'équilibre thermique atteint. Un nombre de cellules N_C est choisi en fonction de la longueur L_z du système et de la précision désirée (typiquement $N_C = 20$ dans la plupart des simulations de ce rapport). Une température chaude T_C et une température froide T_F sont également données au code, elles seront maintenues constantes dans la première (T_C) et dans la dernière cellule (T_F) tout au long des calculs (voir fig. 2.12).

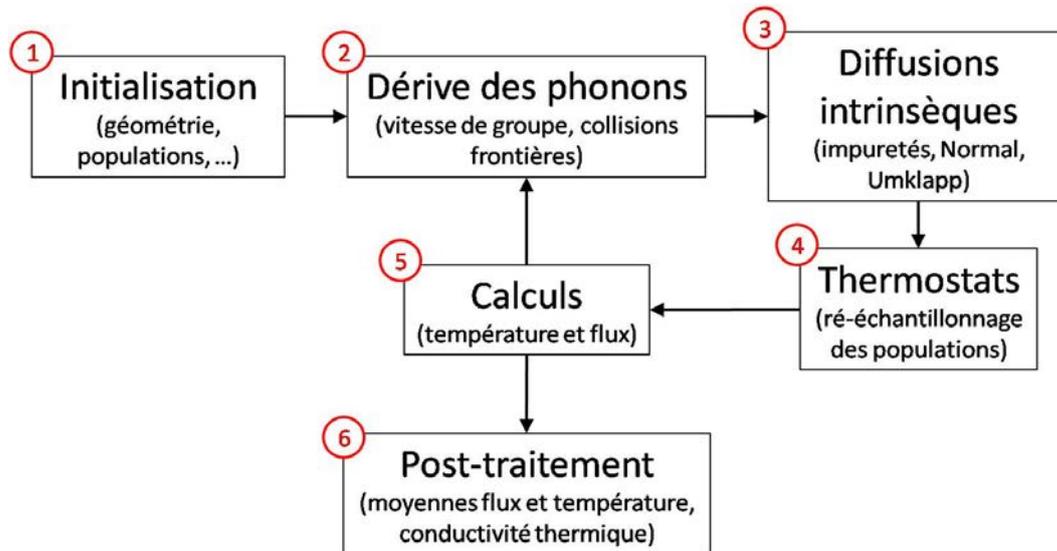


Figure 2.11 – Détails des différentes étapes de l’algorithme du code Monte Carlo utilisé pour nos simulations.

Dans les directions x et y , les conditions aux limites sont appliquées. De la même manière qu’en dynamique moléculaire, on peut appliquer des conditions périodiques dans les deux directions afin de modéliser un milieu infini (matériau massif), des conditions “diffuses” selon x et périodiques selon y pour un nanofilm, ou encore des conditions diffuses dans les deux directions pour simuler un nanofil. Des conditions périodiques dans une direction correspondent à un milieu infini dans cette direction. Les conditions diffuses, équivalentes aux conditions fixes en DM, modélisent des surfaces libres qui réfléchissent les phonons dans des directions aléatoires, contribuant ainsi à la résistance thermique du système.

Des nanopores de différentes formes (sphères, cubes, cylindres, ...) peuvent également être initialisées en définissant leur nombre, leur taille ainsi que leurs emplacements. Durant ma thèse, plusieurs nouvelles formes (cylindrique, triangulaire, ...) et dispositions (anisotrope, en quinconce, ...) de pores ont été implémentées dans le code, rendant possible la modélisation d’une plus vaste gamme de nanostructures.

Discrétisation spectrale

Ensuite, il faut déterminer la répartition spectrale et la population des phonons dans le milieu à la température souhaitée. En début de simulation, cette dernière est initialisée à T_C dans la première cellule et à T_F dans toutes les autres. Le nombre de phonons étant très grand, on ne cherche pas à connaître la dynamique de chaque individu. On définit des paquets de N_{ph} phonons ayant la même pulsation et la même polarisation et chacun sera vu comme une entité à modéliser possédant les caractéristiques d’une particule. En initialisant des groupes de phonons en ajustant

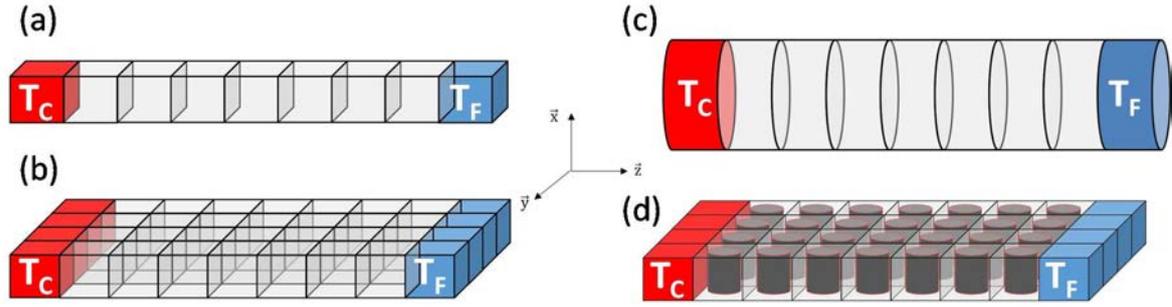


Figure 2.12 – Représentation schématique de systèmes modélisés en Monte Carlo. (a) Système élémentaire modélisé avec $N_C = 9$ cellules. (b) Dans le cas de conditions périodiques appliquées au système (a) dans la direction y et de conditions diffuses dans la direction x , cela revient à simuler un nanofilm (conductivité in-plane selon z). (c) Nanofil cylindrique, condition diffuse sur toute la surface, conductivité dans la direction de l'axe du fil (z). (d) Nanofilm à pores cylindriques périodiques. Dans le code, seule une rangée de $N_C = 9$ cellules est représentée (comme pour le schéma (a)), avec des conditions périodiques selon y et diffuses selon x .

N_{ph} tel que chaque paquet possède la même énergie $E_{\text{Bundle}} = N_{\text{ph}} \hbar \omega$, on gagne en temps de calcul tout en conservant une bonne précision [145].

De plus, il n'est pas nécessaire de représenter toute l'énergie thermique contenue dans le système à la température T . En définissant une température de référence proche de la température attendue, on peut ne modéliser que les phonons portant l'énergie permettant d'atteindre la température réelle depuis celle de référence. Par exemple, pour simuler un nanofilm avec un gradient de température allant de 299 à 301 Kelvins, on peut choisir $T_{\text{ref}} = 298$ K. Ainsi, dans les zones froides, un faible nombre de paquets de phonons (quelques milliers) suffit pour représenter l'énergie supplémentaire pour atteindre 299 K. Dans les zones chaudes, il faudra environ 3 fois plus de particules que dans les zones froides, compte tenu du T_{ref} choisi, ce qui reste plus que raisonnable par rapport aux millions de quanta à simuler depuis 0 K. Ces valeurs de températures chaude, froide et de référence seront utilisées pour toutes nos simulations à température ambiante. L'énergie totale à modéliser dans une cellule de volume $V_{\mathcal{C}}$ à une température T en ayant choisi une température de référence T_{ref} peut être dérivée de l'équation 1.32 et s'exprime

$$E(T) = \sum_j \int_0^\infty \mathcal{D}_j(\omega) [f(\omega, T) - f(\omega, T_{\text{ref}})] V_{\mathcal{C}} \hbar \omega d\omega \quad (2.23)$$

L'énergie d'un paquet de phonons est alors définie par

$$E_{\text{Bundle}} = E(T_C) / N_{\text{paquets}} \quad (2.24)$$

avec N_{paquets} le nombre de paquets de phonons à modéliser dans la première cellule pour atteindre l'énergie désirée à partir de T_{ref} . Cette cellule étant généralement la plus chaude tout au long

de la simulation, elle est la plus peuplée de phonons. Il faudra donc représenter au maximum N_{paquets} particules par cellule. Dans nos simulations, N_{paquets} est généralement fixé à 5000, ce qui permet d'économiser un temps de calcul précieux.

Au début de la simulation, il faut que la distribution des pulsations des groupes de phonons soit en accord avec les propriétés spectrales du matériau et sa température (relations de dispersion, densité d'états et fonction de Bose-Einstein). Grâce aux propriétés de symétrie et d'isotropie du Silicium cristallin, la direction choisie pour obtenir la relation de dispersion a peu d'importance (on prend l'hypothèse d'un matériau massif isotrope)[2; 53]. On approche cette relation par un polynôme d'ordre 2, donné par les équations 2.25 et 2.26 pour les polarisations longitudinale et transversales des phonons acoustiques dans le Silicium. Ces formules sont comparées aux relations de dispersion réelles sur la figure 2.13a. Les phonons optiques ne sont pas représentés en raison de leur faible contribution au transport de chaleur dans le Silicium [64; 146].

$$\omega_{\text{LA}}(\text{K}) = -2,22 \times 10^{-7} \text{K}^2 + 9260\text{K} \quad (2.25)$$

$$\omega_{\text{TA}}(\text{K}) = -2,28 \times 10^{-7} \text{K}^2 + 5240\text{K} \quad (2.26)$$

La densité d'états du Silicium utilisée est également une approximation, donnée par la théorie des solides (éq. 1.13 [2; 57]), le vecteur d'onde et la vitesse de groupe étant liés à la pulsation par les relations de dispersion simplifiées données précédemment (équations 2.25 et 2.26) et l'équation 1.10. En manipulant ces équations, on obtient

$$\begin{cases} v_{g,\text{LA}}(\omega) = \sqrt{9260^2 - 4 \times 2,22 \cdot 10^{-7} \times \omega} \\ v_{g,\text{TA}}(\omega) = \sqrt{5240^2 - 4 \times 2,28 \cdot 10^{-7} \times \omega} \end{cases} \quad (2.27)$$

$$\begin{cases} K_{\text{LA}}(\omega) = \frac{-9260 + v_{g,\text{LA}}(\omega)}{-2 \times 2,22 \cdot 10^{-7}} \\ K_{\text{TA}}(\omega) = \frac{-5240 + v_{g,\text{TA}}(\omega)}{-2 \times 2,28 \cdot 10^{-7}} \end{cases} \quad (2.28)$$

Sur la figure 2.13b, la densité d'états approchée est comparée à la densité d'états réelle du Silicium obtenue par DFT (voir fig. 1.7) et celle obtenue par Dynamique Moléculaire selon la méthode décrite dans la section 2.1.2.

En combinant ces informations avec la fonction de distribution de Bose-Einstein 1.15 à la température voulue, on définit la fonction cumulée normée en énergie en fonction de la pulsation

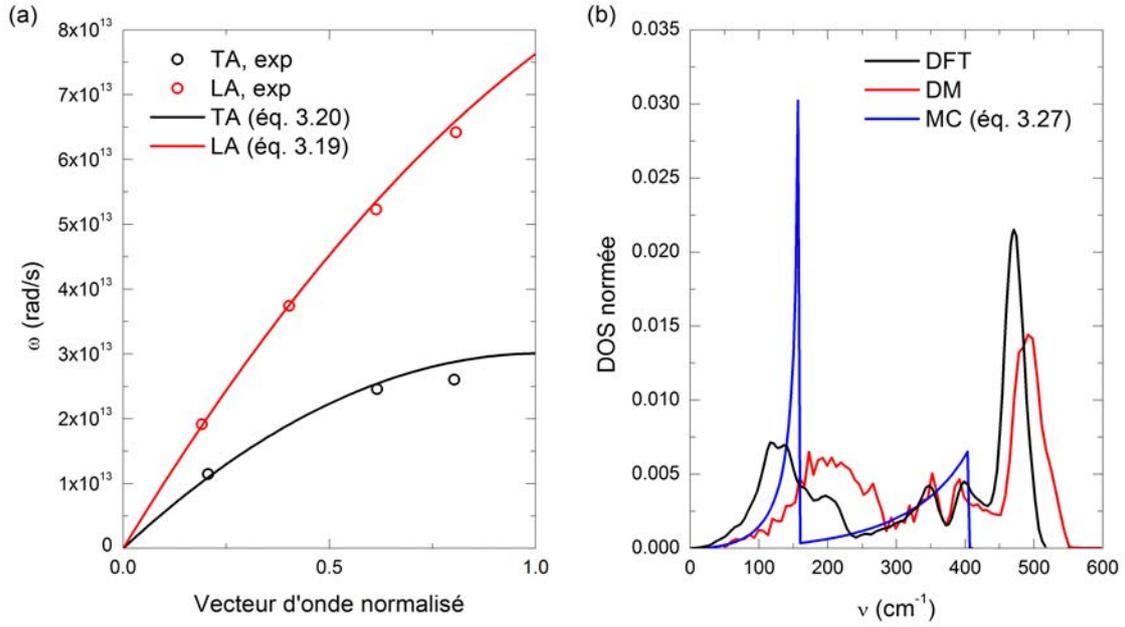


Figure 2.13 – (a) Relations de dispersion simplifiées du Silicium utilisées dans le code Monte Carlo pour les branches acoustiques (éq. 2.25 et 2.26), comparaison avec les relations de dispersion expérimentales de la fig. 1.6 [63] le long de la direction cristallographique Δ . (b) Densité d'états simplifiée du Silicium utilisée en Monte Carlo (éq. 1.13), comparaison avec celle calculée par DFT (fig. 1.7) et par dynamique moléculaire (DM) selon la méthode décrite dans la section 2.1.2. Les phonons optiques ne sont pas représentés en MC.

(fig. 2.14) par

$$F(X) = \frac{\sum_{j=0}^X \int \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega}{\sum_{j=0}^{\infty} \int \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega} \quad (2.29)$$

Elle permet d'attribuer une pulsation aux phonons à partir de deux nombres aléatoires R_1 et R_2 , compris entre 0 et 1, en respectant les propriétés spectrales du matériau. Les valeurs possibles des pulsations sont divisées en $N_B = 5000$ bandes spectrales de largeur $\Delta\omega$. Le premier nombre donne l'intervalle de pulsation possible, et le second situe précisément la pulsation du groupe dans cette bande $\Delta\omega$ (voir fig. 2.14). Concernant la répartition entre les différentes polarisations, la probabilité qu'un phonon de fréquence ω à la température T appartienne à la branche longitudinale est donnée par

$$P_{LA}(\omega, T) = \frac{\mathcal{D}_{LA}(\omega)}{\mathcal{D}_{LA}(\omega) + 2\mathcal{D}_{TA}(\omega)} \quad (2.30)$$

Le tirage d'un troisième nombre aléatoire R_3 pour chaque paquet donne la polarisation d'après

$$\begin{cases} R_3 < P_{LA} & \Rightarrow \text{Longitudinale} \\ R_3 > P_{LA} & \Rightarrow \text{Transversale} \end{cases} \quad (2.31)$$

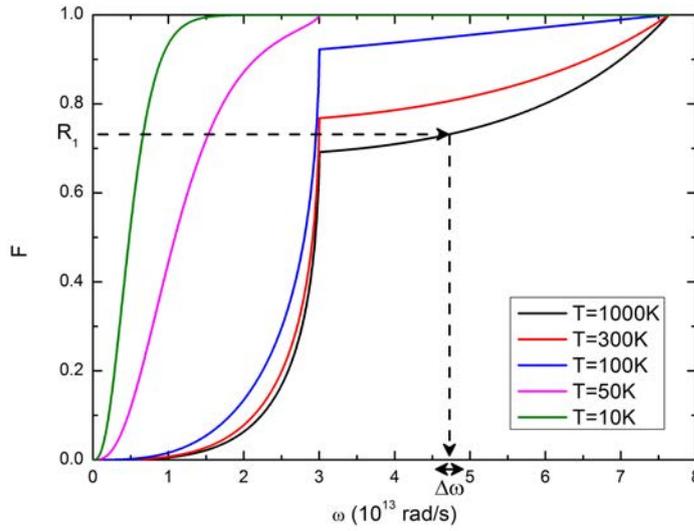


Figure 2.14 – Fonctions cumulées normées de la probabilité pour un phonon d’avoir une pulsation ω dans le Silicium à différentes températures (éq. 2.29), selon les relations de dispersion, la densité d’états et la distribution de Bose-Einstein donnés par les équations 2.25, 2.26, 1.13 et 1.15, respectivement. Le nombre aléatoire R_1 correspond à une bande de pulsation de largeur $\Delta\omega$. [2]

On connaît alors la fréquence initiale de chaque paquet de phonons, ainsi que leur polarisation, on peut donc déterminer leur vecteur d’onde et leur vitesse de groupe grâce aux relations de dispersion approchées. Pour finaliser l’initialisation, il ne reste plus qu’à définir la direction de leur vecteur vitesse et leur position à $t = 0$ s. On tire deux nombres aléatoires de plus pour leur donner des vitesses initiales statistiquement isotrope (éq. 2.32 [2]) et trois autres nombres pour les répartir uniformément dans l’espace défini par la géométrie.

$$\begin{cases} v_x = v_g \sqrt{1 - (2R_4 - 1)^2} \times \cos(2\pi R_5) \\ v_y = v_g \sqrt{1 - (2R_4 - 1)^2} \times \sin(2\pi R_5) \\ v_z = v_g (2R_4 - 1) \end{cases} \quad (2.32)$$

Pour un système parallélépipédique de dimensions L_x , L_y et L_z sans pores, les positions peuvent être déterminées par

$$\begin{cases} x = R_6 L_x \\ y = R_7 L_y \\ z = R_8 L_z \end{cases} \quad (2.33)$$

Si le système est cylindrique de rayon r et d'axe z , les coordonnées sont données par [2]

$$\begin{cases} x = r\sqrt{R_6}\cos(2\pi R_7) \\ y = r\sqrt{R_6}\sin(2\pi R_7) \\ z = R_8 L_z \end{cases} \quad (2.34)$$

Si la structure est poreuse, les phonons ne sont jamais placés dans les pores, toujours dans le matériau. Chaque cellule est remplie avec un nombre de particules qui représente une énergie totale correspondant à leur température initiale et à leur volume de matière, d'après les équations 2.23 et 2.24. Pour chaque paquet, 8 nombres aléatoires sont tirés afin de définir leurs caractéristiques en accord avec les propriétés du matériau selon la méthode décrite ci-dessus. Le système est alors correctement initialisé et on peut commencer à simuler leur propagation en répétant les étapes 2 à 5 du code (voir fig. 2.11) jusqu'à ce que le flux de chaleur n'évolue plus.

Dérive des phonons

La propagation des paquets de phonons est régie par leur vitesse de groupe. Le déplacement d'un phonon pendant un pas de temps Δt peut être calculé d'après

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}_g \Delta t \quad (2.35)$$

avec \vec{r} la position du phonon définie par ses coordonnées x_{ph} , y_{ph} et z_{ph} . Le pas de temps est donné comme paramètre d'entrée du code (typiquement 1 ps). Pendant ce déplacement, les phonons peuvent rencontrer une frontière du système ou un pore. Lorsqu'une particule rencontre une frontière du système sur laquelle est appliquée une condition périodique, elle est transportée à l'extrémité opposée du système. En revanche, si le phonon entre en collision avec une frontière à condition diffuse (une surface libre) ou un pore au cours de son déplacement, il est réfléchi. La distance moyenne entre deux collisions pour une particule est le LPM associé aux frontières défini par l'équation 1.24. Cette formule a été vérifiée numériquement pour des géométries complexes de différentes nanostructures (voir partie 4.1).

Le comportement des particules réfléchies par une paroi est caractérisé par le paramètre de specularité p (éq. 1.25), qui dépend de la rugosité de la surface et de la longueur d'onde du phonon. La rugosité des surfaces est un paramètre défini en début de simulation. Il est possible de spécifier indépendamment celle des pores et celle des conditions diffuses. Si l'on veut imposer des réflexions spéculaires, la rugosité est fixée à 0 ($p = 1$). Si au contraire on souhaite que les réflexions

soient toutes diffuses, on donne aux surfaces une forte rugosité ($p \rightarrow 0$). La longueur d'onde du phonon peut être obtenue à partir du vecteur d'onde et de l'équation 1.9. À chaque collision, le paramètre de spécularité est calculé pour le paquet de phonons en cours et un nombre aléatoire R_9 est tiré. Le type de réflexion est alors déterminé selon

$$\begin{cases} R_9 < p \Rightarrow \text{Spéculaire} \\ R_9 > p \Rightarrow \text{Diffuse} \end{cases} \quad (2.36)$$

Le phonon est d'abord avancé jusqu'au point de collision avant d'être réfléchi. Il faut ensuite transporter les coordonnées du vecteur vitesse dans la base $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{n})$ définie par la normale \vec{n} à la surface au point de collision. Dans le cas d'une réflexion sur une frontière d'un système parallélépipédique (fig. 2.15a), la normale est confondue avec un vecteur de la base principale (\vec{x} ou \vec{y}). Trouver les composantes du repère $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{n})$ pour une réflexion sur un pore peut s'avérer un peu plus complexe selon la forme du pore. Le cas d'un pore cylindrique est schématisé sur la figure 2.15b et détaillé en annexe A.3. Les calculs pour d'autres géométries (pores sphériques, ellipsoïdaux ou cubiques) peuvent être trouvés dans la référence [2].

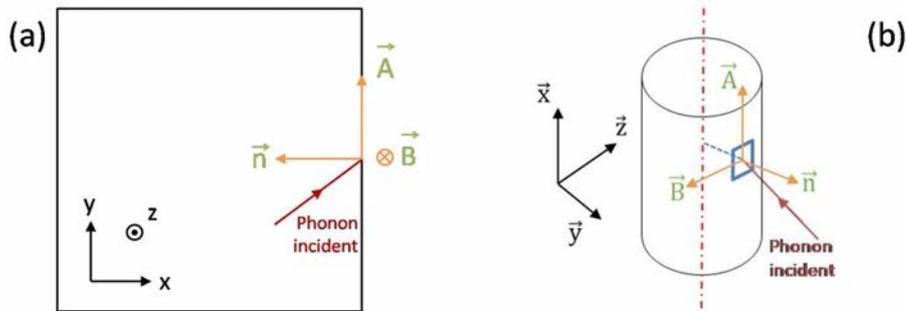


Figure 2.15 – Représentation du repère $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{n})$ pour les réflexions des phonons sur les surfaces. (a) Réflexion sur une frontière d'un système parallélépipédique. (b) Réflexion sur un pore cylindrique. La direction n est définie par la normale à la surface au point d'impact. Les directions A et B sont alors choisies pour obtenir un repère orthonormé direct $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{n})$.

Une fois la base propre de la réflexion déterminée, la particule doit être réfléchie. Pour une réflexion spéculaire (angle d'incidence = angle de réflexion), il suffit de prendre le signe opposé de la coordonnée v_n de la vitesse le long de la direction \vec{n} . Pour une réflexion diffuse, la particule est réfléchie selon une distribution isotrope à l'intérieur du matériau dans l'hémisphère défini par la normale à la surface. Pour cela, deux nombres aléatoires R_{10} et R_{11} sont tirés et les nouvelles

coordonnées du vecteur vitesse dans la base $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{n})$ sont mises à jour grâce à [147]

$$\begin{cases} v_A = v_g \sqrt{1 - R_{10}} \times \cos(2\pi R_{11}) \\ v_B = v_g \sqrt{1 - R_{10}} \times \sin(2\pi R_{11}) \\ v_n = v_g \sqrt{R_{10}} \end{cases} \quad (2.37)$$

Ces coordonnées peuvent alors être reconverties dans la base principale $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

Après avoir été réfléchi, le phonon continue son trajet jusqu'à sa position terminale (fin du pas de temps), en s'assurant qu'il ne rencontre pas d'autres obstacles sur le chemin. À ce stade, les collisions avec les frontières ont été gérées, mais pas les mécanismes de diffusions intrinsèques.

Diffusions intrinsèques

Après la dérive des phonons, le milieu n'est pas à l'équilibre thermique, même localement. Il faut définir une pseudo-température \tilde{T} , qui est calculée dans chaque cellule \mathcal{C} en inversant l'équation 2.23 à partir de l'énergie locale donnée par la somme des paquets d'énergie p présents :

$$E(\tilde{T}) = \sum_{p \in \mathcal{C}} E_{\text{Bundle}} \quad (2.38)$$

C'est la pseudo-température à l'issue de la dérive des phonons qui est utilisée pour le calcul de leur temps de vie. Après la phase de diffusion, l'équilibre thermique local est rétabli grâce aux processus anharmoniques qui modifient les pulsations et donc l'énergie des phonons.

Pendant son déplacement, un phonon peut rencontrer une frontière ou un pore, mais il a aussi une chance de subir une diffusion, causée par une impureté ou un processus anharmonique (ici seuls les mécanismes à 3 phonons sont considérés). La probabilité pour un phonon de pulsation ω évoluant dans une cellule à la pseudo-température \tilde{T} d'être diffusé pendant une durée Δt est donnée par

$$P_{\text{diff},j}(\omega, \tilde{T}) = 1 - e^{-\Delta t / \tau_{\text{int},j}(\omega, \tilde{T})} \quad (2.39)$$

Le temps de relaxation intrinsèque $\tau_{\text{int},j}(\omega, \tilde{T})$ est propre au matériau. Il représente le temps de relaxation total associé aux diffusions par impuretés et processus anharmoniques (voir partie 1.3.2). Il dépend de la pulsation et de la polarisation du phonon, ainsi que de la pseudo-température locale du milieu d'après les équations 1.20 à 1.23. Il est évalué en appliquant la règle de Matthiesen (éq. 1.19). Après la dérive, un nombre aléatoire R_{12} est tiré pour chaque paquet de phonons. Le phonon est diffusé seulement si $R_{12} < P_{\text{diff},j}(\omega, \tilde{T})$. Ainsi, la distance moyenne

entre deux diffusions pour une particule vaut son LPM intrinsèque. Cette procédure est valable tant que Δt est assez petit pour que les chances qu'un phonon subisse deux diffusions au cours d'un même pas de temps soient négligeables. Le temps caractéristique entre deux diffusions est donné par $\tau_{\text{int},j}(\omega, \tilde{T})$. La probabilité pour un phonon de temps de vie intrinsèque τ_{int} de subir deux diffusions au cours d'un pas de temps Δt est donnée par

$$P_{2\text{diff}} = \left[P_{\text{diff}} \left(\frac{\Delta t}{2}, \tau_{\text{int}} \right) \right]^2 = \left(1 - e^{-\Delta t / (2\tau_{\text{int}})} \right)^2 \quad (2.40)$$

On obtient le maximum de cette probabilité $P_{2\text{diff}}^{\text{max}}$ en prenant le temps de vie le plus court possible. Dans le Silicium à température ambiante, le temps de relaxation intrinsèque le plus faible est atteint pour les hautes fréquences de la branche TA et vaut environ $1,7 \cdot 10^{-12}$ s (voir fig. 1.11). Avec $\Delta t = 1$ ps, on trouve $P_{2\text{diff}}^{\text{max}} \simeq 6\%$. $\Delta t = 1$ ps est donc un pas de temps suffisamment court pour modéliser correctement la propagation des phonons.

S'il y a diffusion pendant le pas de temps, la nature exacte du mécanisme est ensuite décidée grâce au tirage de deux autres nombres aléatoires R_{13} et R_{14} en les comparant aux probabilités suivantes

$$P_{I,j}(\omega, \tilde{T}) = \frac{\tau_I(\omega)^{-1}}{\tau_{N,j}(\omega, \tilde{T})^{-1} + \tau_{U,j}(\omega, \tilde{T})^{-1} + \tau_I(\omega, \tilde{T})^{-1}} \quad (2.41)$$

$$P_{U,j}(\omega, \tilde{T}) = \frac{\tau_{U,j}(\omega, \tilde{T})^{-1}}{\tau_{N,j}(\omega, \tilde{T})^{-1} + \tau_{U,j}(\omega, \tilde{T})^{-1}} \quad (2.42)$$

P_I représente la probabilité que la diffusion soit due à une impureté, et P_U correspond à la probabilité que la diffusion, si elle est n'est pas due à une impureté mais à un processus anharmonique, soit de type Umklapp. On compare d'abord R_{13} à $P_{I,j}(\omega, \tilde{T})$, puis R_{14} à $P_{U,j}(\omega, \tilde{T})$ et on en déduit le type de diffusion selon

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{13} < P_I \Rightarrow \text{Diffusion par impureté} \\ R_{13} > P_I \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} R_{14} > P_U \Rightarrow \text{Processus anharmonique Normal} \\ R_{14} < P_U \Rightarrow \text{Processus anharmonique Umklapp} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (2.43)$$

Dans le code, les coefficients B_I , B_L , B_{TN} et B_{TU} ainsi que la fréquence de coupure ω_c nécessaires aux calculs des temps de vie (éqs. 1.20 à 1.23) sont ceux donnés par Holland pour le Silicium cristallin massif [77]. Ils sont fournis dans le tableau 2.4.

Il a été dit dans la partie 1.3.2 que la diffusion d'un phonon par une impureté conserve sa fréquence et ne modifie que sa trajectoire. Lorsqu'on doit modéliser ce processus sur un paquet

B_I	$1,2 \times 10^{-45} \text{ s}^3$
B_L	$1,3 \times 10^{-24} \text{ K}^{-4}$
B_{TN}	$9 \times 10^{-13} \text{ s K}^{-3}$
B_{TU}	$1,9 \times 10^{-18} \text{ s}$
ω_c	$2,42 \times 10^{13} \text{ rad/s}$

Table 2.4 – Coefficients intervenant dans le calcul des temps de vie des phonons dans le Silicium cristallin massif selon le formalisme de Holland. [77]

de phonons (si $R_{13} < P_1$), on lui attribue un nouveau vecteur vitesse avec une direction aléatoire obtenu par un nouveau tirage selon une loi uniforme des nombres R_4 et R_5 (éq. 2.32).

Qu'ils soient Normaux ou Umklapp, les processus anharmoniques engendrent forcément un changement de pulsation et parfois une modification de la polarisation. Quant à la direction du groupe de particules, elle est conservée dans le cas d'un processus Normal afin de respecter la nature non-résistive de ce mécanisme de diffusion. Seule la norme de la vitesse est ré-échantillonnée à partir de la nouvelle fréquence. Mais pour un processus Umklapp, il faut également échantillonner un nouveau vecteur vitesse à l'aide de deux nombres aléatoires, comme dans le cas d'une diffusion par une impureté.

Le changement de fréquence entraîné par un processus anharmonique doit respecter les valeurs de ω possibles en fonction de l'énergie initiale du paquet. On construit donc une fonction cumulée (2.44) donnant les pulsations accessibles pour les deux types de diffusions anharmoniques, de manière analogue à la cumulée pour la pulsation initiale (fig. 2.14 et éq. 2.29). La fonction cumulée pour la nouvelle pulsation est représentée sur la figure 2.16 et calculée d'après

$$F_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T}) = \frac{\sum_j^{\omega} \int_0^{\omega} \hbar \omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, \tilde{T}) P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T}) d\omega}{\sum_j^{\omega_{\max}} \int_0^{\omega} \hbar \omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, \tilde{T}) P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T}) d\omega} \quad (2.44)$$

avec $P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T})$ la probabilité pour un phonon de pulsation ω de subir un processus (Normal ou Umklapp) donnée par

$$P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T}) = 1 - e^{-\Delta t / \tau_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T})} \quad (2.45)$$

Le tirage de deux nombres aléatoires donne alors la fréquence post-diffusion comme lors de l'initialisation. Pour déterminer la nouvelle polarisation du paquet de phonons, on réutilise la formule 2.30 avec la nouvelle pulsation et on tire encore un nombre aléatoire.

À ce stade, l'équilibre thermique local a été rétabli par les diffusions. Les différents termes de l'ETB ont tous été modélisés sans avoir été explicitement discrétisés. L'échantillonnage initial des phonons respectant les propriétés spectrales du matériau, la fonction de distribution f

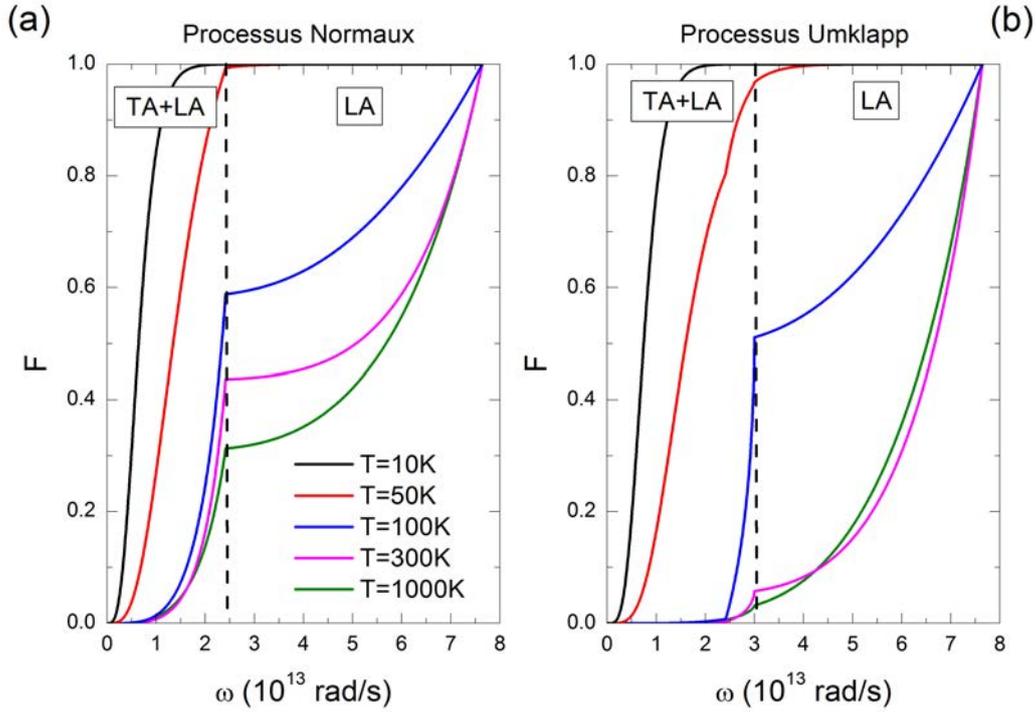


Figure 2.16 – Fonction cumulée normée de la probabilité pour un phonon subissant un processus N (a) ou U (b) d’avoir une pulsation ω , représentée pour le Silicium à différentes températures (éq. 2.44). [2]

est à l’équilibre à la température voulue en début de simulation. L’étape de la dérive des phonons simule ensuite le terme d’advection $\vec{v}_g(\omega) \cdot \vec{\nabla} f(\omega, T)$, amenant le système à une pseudo-température \tilde{T} . Enfin, les diffusions représente le membre de droite de l’ETB $[f^0(\omega, T_0) - f(\omega, T)] / \tau(\omega, T)$, qui rétablit l’équilibre thermique local à une température T .

Thermostats et calculs des grandeurs thermiques

À chaque pas de temps, la première et la dernière cellules sont maintenues à T_C et T_F , respectivement. Pour cela, les phonons se trouvant dans ces cellules après la dérive et les diffusions sont réinitialisés à chaque pas de temps avec une distribution respectant l’équilibre thermique pour la température considérée.

L’énergie contenue dans toutes les autres cellules est alors calculée en sommant celle transportée par chaque paquet de phonons se trouvant dans la cellule en question. On en déduit la température moyenne de la cellule en inversant une fois de plus l’équation 1.32. Le flux de chaleur dans la direction du gradient de température est également déterminé dans chaque cellule à partir de la formule 1.31 en faisant la somme sur les paquets de phonons plutôt que sur les polarisations et la population totale :

$$J_z = \frac{1}{V_{\mathcal{C}}} \sum_{p=1}^{N_{\text{paquets}}} E_{\text{Bundle}} v_{g,z,p} \quad (2.46)$$

Post-traitement

Une fois que le gradient de température et le flux sont établis, on peut commencer à récolter des données pour calculer la conductivité thermique. L'équilibre thermique global est généralement atteint au bout de quelques centaines de milliers de pas de temps (~ 100 ns), mais cela dépend de la longueur et de la résistivité thermique de la structure. Il faut que les phonons ayant les plus faibles LPM globaux (incluant les diffusions intrinsèques et par les frontières selon la règle de Matthiesen) puissent parcourir le système d'un thermostat à l'autre. Ainsi, lorsque la résistivité est importante, les LPM sont réduits (par la présence de surfaces libres par exemple) et le temps nécessaire pour établir le gradient de température est long. De surcroît, plus la distance entre les thermostats est grande, plus le temps pour atteindre l'équilibre est long. Il est parfois nécessaire de modéliser des structures longues pour éviter les effets de taille liés à la distance entre les thermostats, comme dans la méthode NEMD, surtout pour les structures ayant une importante conductivité thermique (Silicium cristallin massif, membrane épaisse sans pore, ...). La durée de la simulation (le nombre d'itérations) doit alors être augmenté. La température et le flux sont stockés régulièrement, en général tous les 10 pas de temps (10 ps). Les valeurs du flux et du gradient de température sont ensuite moyennées temporellement sur la partie de la simulation où l'équilibre thermique est établi. De plus, le flux est moyenné spatialement sur les $N_\ell - 2$ cellules se trouvant entre les thermostats. La conductivité thermique dans la direction de $\vec{\nabla}T$ est calculée d'après le formalisme de Fourier (éq. 1.33).

Des résultats typiques d'une simulation Monte Carlo sont donnés sur la figure 2.17, dans le cas du Silicium cristallin massif. Le calcul est parallélisé sur 16 processeurs pour diminuer l'incertitude sur les valeurs de flux et de température. Les dimensions du système sont $L_x = L_y = 200$ nm et $L_z = 20$ μm . Des conditions périodiques sont appliquées selon x et y . La longueur du système selon z est choisie pour prendre en compte les phonons ayant le plus grand LPM total dans le système (voir fig. 2.18). Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ ps et le nombre de pas de temps effectués est 1 200 000. Le transport de chaleur est donc modélisé pendant une durée de 1,2 μs , ce qui suffit à peine à atteindre l'état stationnaire. Cela peut se voir sur la figure 2.17b, où le flux devrait être rigoureusement constant dans toutes les cellules non thermalisées. Ici, les cellules éloignées de la source de chaleur (1^{ère} cellule à la température T_C) ont un flux un peu moins élevé. Cela est dû aux phonons ayant de très faibles LPM et/ou des vitesses minimales, qui n'ont pas encore eu le temps d'atteindre la dernière cellule depuis le début de la simulation. On peut voir que ces modes contribuent assez peu au transport de chaleur total. Une simulation au moins deux fois

plus longue serait souhaitable pour obtenir un flux uniforme, mais le coût en temps de calcul serait exorbitant. De plus, en négligeant des modes transportant peu de chaleur, l'erreur commise est minime. La conductivité thermique moyennée sur la deuxième moitié de la simulation vaut $143,7 \pm 0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur expérimentale ($\sim 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Le faible écart entre ces deux valeurs s'explique en partie par le transport ballistique des phonons ayant un très grand LPM (plusieurs dizaines de micromètres, soit de l'ordre de grandeur de L_z). Sur les figures 2.17c et 2.17d, on peut voir que dès la moitié de la simulation, les températures et flux dans différentes cellules sont déjà presque établis.

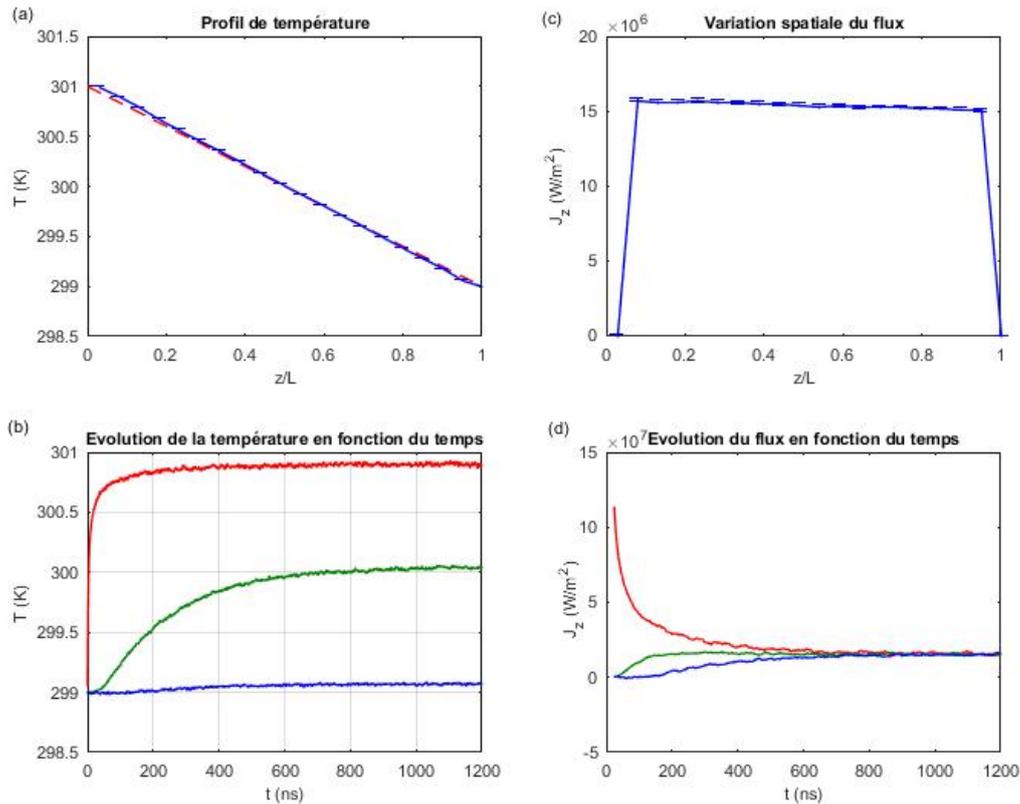


Figure 2.17 – Résultats typiques d'une simulation de type Monte Carlo, cas du Silicium cristallin massif. (a) Profil de température selon z dans le système à la fin de la simulation. (b) Évolution de la température en fonction du temps à plusieurs endroits de la structure : cellule accolée au thermostat chaud (rouge), cellule se trouvant proche du milieu du système (vert) et dernière cellule avant le thermostat froid (bleu). (c) Flux de chaleur dans les différentes cellules à la fin de la simulation. (d) Évolution du flux en fonction du temps à plusieurs endroits de la structure : cellule accolée au thermostat chaud (rouge), cellule se trouvant proche du milieu du système (vert) et dernière cellule avant le thermostat froid (bleu).

2.2.2 Autres utilisations possibles de la méthode de Monte Carlo

Conductivité thermique cumulée

Avec cette procédure de simulation, il est possible d'obtenir la contribution de chaque mode de pulsation ω à la conductivité thermique totale du système. Pour cela, on calcule le flux pour chaque bande spectrale. Accumuler assez de données pour avoir des statistiques correctes nécessite alors de modéliser un plus grand nombre de paquets de phonons. Ces simulations sont donc bien plus gourmandes en temps de calcul qu'un simple calcul de conductivité. La conductivité thermique cumulée peut ensuite être tracée en fonction de la pulsation, de la fréquence (voir fig. 1.13) ou encore du LPM intrinsèque des phonons (fig. 2.18). Cette courbe représente le part du transport de chaleur due à des phonons de LPM intrinsèque inférieur à Λ . Le LPM intrinsèque associé aux modes est calculé pour chaque bande spectrale à partir des fréquences centrales. Il peut être déterminé de la manière décrite dans la section 1.3.2 pour la figure 1.11. Mais dans notre code, les processus Normaux n'entraînent pas de changement de direction (voir partie 2.2.1) et ne contribuent donc pas à la limitation du LPM. Dans les simulations MC, les particules ont donc un LPM intrinsèque effectif $\Lambda_{MC} > \Lambda_{int}$ qui ignore les processus Normaux.

La conductivité thermique cumulée dans le Silicium cristallin massif est tracée en fonction de Λ_{int} et Λ_{MC} sur la figure 2.18. En terme de Λ_{int} , la contribution des modes avec un LPM supérieur à 500 nm est négligeable. En revanche, en terme de LPM intrinsèque effectif en MC, une part significative de la chaleur est propagée par des particules ayant un Λ_{MC} jusqu'à 20 μm . C'est pourquoi, pour s'affranchir des effets de taille dus à la proximité des deux thermostats dans le Silicium cristallin massif (pour un système sans pore avec des conditions périodiques selon x et y), la longueur L_z du système dans la direction du gradient de température doit être d'au moins 20 μm et le temps de simulation assez long pour permettre aux phonons à faible LPM de parcourir cette distance. Dans les nanostructures, le LPM global des phonons étant généralement réduit, la longueur nécessaire pour les simulations peut être raccourcie.

Calcul numérique du Libre Parcours Moyen associé aux frontières

À partir de la procédure de dérive des phonons, le libre parcours moyen associé aux frontières Λ_F peut être calculé statistiquement. Une simulation entière n'est pas nécessaire. Il suffit de répartir uniformément un grand nombre de particules dans un système en leur conférant une seule et même vitesse statistiquement isotrope v et de compter le nombre de collisions (avec les pores ou les conditions aux limites diffuses) intervenant pendant un pas de temps Δt . Λ_F étant un

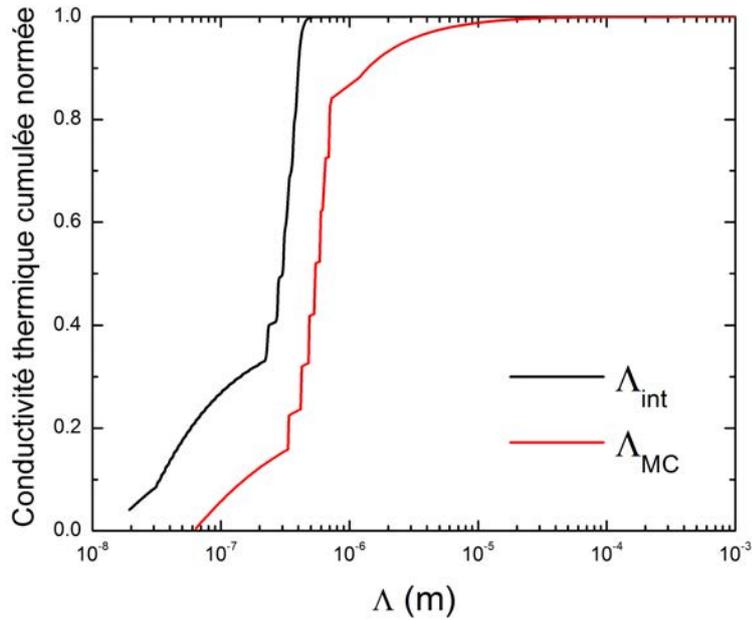


Figure 2.18 – Conductivité thermique cumulée normée du Silicium massif en fonction du LPM. Comparaison entre LPM intrinsèque et LPM effectif en Monte Carlo.

paramètre purement géométrique, il ne dépend pas de la vitesse des particules ni de leurs autres propriétés (pulsation, polarisation, ...). Il est donc inutile d'initialiser des phonons respectant une distribution spectrale réaliste, des particules possédant une position et une vitesse dans l'espace suffisent. L'économie de mémoire et de temps de calcul ainsi faite est considérable. À l'issue d'une simulation de ce type, le LPM associé aux frontières est calculé par définition :

$$\Lambda_F = \frac{v\Delta t \times N_{ph}}{N_{col}} \quad (2.47)$$

avec N_{ph} le nombre de particules et N_{col} le nombre total de collisions ayant lieu pendant une dérive de durée Δt . N_{ph} et Δt doivent être assez grands pour avoir un nombre de collisions convenable afin de réduire l'incertitude sur la valeur de Λ_F obtenue. Dans des structures à dimensions nanométriques, en imposant une vitesse arbitraire de 10 000 m/s à toutes les particules, on utilise typiquement $\Delta t = 10$ ps. Un calcul donnant un LPM correct avec une incertitude acceptable ne prend que quelques secondes. Ce code a par exemple été utilisé pour calculer le LPM associé aux frontières dans des nanofilms à pores cylindriques périodiques (cristaux phononiques) de dimensions diverses (voir partie 4.1).

2.3 Confrontation des deux méthodes

De par leurs approches différentes (vibrations des atomes et propagation des phonons), la DM et la méthode MC présentent des avantages et des inconvénients bien spécifiques qui sont résumés dans le tableau 2.5. Comme susmentionné, la DM est censée être limitée à $T > T_D$ car les effets quantiques intervenant à basse température ne sont pas modélisés, alors que la méthode MC est valable pour une large gamme de T grâce à la dépendance des temps de vie en température. À très haute température (> 500 K), les modes optiques commencent à contribuer significativement au transport de chaleur car ils sont plus peuplés et la méthode MC ne prenant en compte que les modes acoustiques sous-estime la conductivité thermique. En DM, la taille du système est limité par le temps de calcul qui augmente avec le nombre d'atomes. En MC, la taille maximale du système est seulement limitée par le temps nécessaire à l'établissement du gradient de température dans un système de longueur L , mais la taille minimale est également limitée car les modifications des propriétés (relations de dispersion, DOS, vitesses, temps de vie, ...) apparaissant pour de très petites dimensions ne sont pas prises en compte (les caractéristiques des phonons dans le matériau massif sont utilisées). Les deux méthodes sont aisément adaptables à différentes géométries, que ce soit concernant la forme des pores ou celle du système. Contrairement à la méthode MC, la DM permet de modéliser simplement les milieux composites (contenant plusieurs phases ou plusieurs matériaux) tant que les potentiels idoines sont disponibles dans la littérature. En MC, cela nécessite une caractérisation précise et spécifique à l'inclusion. La specularité des surfaces peut être réglée à volonté dans le code MC *via* la rugosité. Avec la DM, la reconstruction par défaut des surfaces leur confère une specularité hors du commun, équivalente à une surface extraordinairement lisse (voir section 6.1). Introduire une rugosité dans les simulations demande un certain savoir-faire dont les étapes sont exposées dans la partie 2.1.3.

Un énorme avantage de la DM sur la méthode MC est qu'elle prend automatiquement en compte les effets phononiques liés aux modifications des relations de dispersion pour certaines géométries, ainsi que les nouveaux modes pouvant apparaître dans les nanostructures (modes de surface, de torsion, de flexion). Les propriétés des phonons (DOS, relations de dispersion, vitesses, temps de vie, ...) utilisées dans le code MC étant celles du matériau massif, les effets cohérents et les modes supplémentaires n'apparaissent pas dans les simulations. La DM permet de calculer la DOS du système, tandis que MC prend la DOS du matériau massif en paramètre d'entrée. Cependant, la méthode MC rend facilement possible la décomposition spectrale des propriétés thermiques (conductivité, LPM, ...) en fonction de la pulsation. Avec la DM, la procédure est plus

ardue et nécessite des transformées de Fourier.

La méthode de Monte Carlo repose sur plusieurs hypothèses. La première est l'approximation du temps de relaxation dans la formulation de l'ETB (partie 1.3.1). Ensuite, les propriétés des phonons employées sont celles du matériau massif, on suppose que cela n'affecte pas la conductivité thermique de manière significative pour des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètre ou plus [2]. De plus, la DOS et les relations de dispersion sont approchées par des fonctions simples (voir partie 2.2.1). Les temps de vie sont semi-analytiques car leur dépendance en fréquence et en température relève du formalisme de Holland, mais aussi semi-empiriques au travers des constantes B_I , B_L , B_{TN} et B_{TU} . La DM est basée sur une toute autre hypothèse, intervenant dans la définition du potentiel, qui est limité à l'ordre 3 dans notre étude.

Les forces et faiblesses de chaque méthode nous rendent capables de modéliser une large variété de nanostructures. Avec la DM, nous avons modélisés des milieux infinis, des membranes et des nanofils grâce aux conditions aux limites périodiques ou fixes, parfois avec des pores de forme personnalisable. Les surfaces libres de ces systèmes peuvent être rendues rugueuses par la procédure décrite dans la partie 2.1.3. Des structures amorphisées et/ou oxydées aux abords des surfaces libres ont également pu être construites puis simulées en représentant fidèlement les interactions entre les phases cristalline et amorphe grâce à un choix judicieux de potentiel. De la même manière, la conductivité thermique de milieux totalement amorphes ou cristallins contenant (ou pas) des inclusions cristallines ou amorphes peut être calculée. Des réseaux de nanofils à section carrée s'entrecroisant périodiquement à angle droit ont aussi été étudiés par DM. Avec MC, nous avons déterminé la conductivité thermique de membranes et de milieux infinis contenant des pores de formes variées (sphères, cylindres, prismes, boomerang, ...). Des nanofils avec différentes sections (circulaire ou rectangulaire), pouvant comporter des modulations cylindriques ou non, ont également modélisés avec la méthode MC.

	Dynamique Moléculaire	Monte Carlo
Point de vue	Atomistique	Milieu continu
Température d'application	$T > T_D/2$	$1 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$
Taille du système	$1 \text{ nm} < L < 100 \text{ nm}$	$10 \text{ nm} < L < 100 \text{ }\mu\text{m}$
Facilement adaptable pour différentes géométries	Oui	Oui
Modélisation de nanocomposites	Oui	Complexe
Spécularité des surfaces	Très forte par défaut	Ajustable
Effets cohérents modélisés	Oui	Non
Calcul de la densité d'états	Oui	Paramètre d'entrée
Décomposition spectrale des propriétés	Complexe	Oui
Conductivité radiale	Oui	Oui
Hypothèses	Potentiel d'ordre 3 (pas d'ordre supérieur) et souvent partiellement empirique	Temps de relaxation (ETB) Approximation DOS et dispersion (massif) Temps de vie semi-empiriques (massif)
Systèmes modélisés	Milieus poreux Milieux infinis, membranes et nanofils Amorphisation/oxidation des surfaces Rugosité des surfaces Milieux amorphes Inclusions amorphes dans matrice cristalline et inversement Réseaux de nanofils 2D et 3D	Milieus poreux Cristaux phononiques Milieux infinis, membranes et nanofils Modulations

Table 2.5 – Comparaison des méthodes de la Dynamique Moléculaire et de Monte Carlo.

Synthèse du chapitre

- La Dynamique Moléculaire est une méthode de simulation qui modélise le déplacement des atomes d'un système au cours du temps. Elle permet la modélisation de structures complexes et composites (système cristallin/amorphe) et prend en compte les possibles modifications des propriétés des phonons dues à la nanostructuration (effets cohérents), mais elle est limitée à quelques nanomètres quant à la taille du système.
- La résolution de l'ETB par méthode Monte Carlo se fait *via* la simulation du déplacement et des diffusions des phonons. Des structures de grandes dimensions ($\sim \mu\text{m}$) peuvent ainsi être modélisées, mais les effets cohérents ne sont pas pris en compte car les propriétés des phonons utilisées sont celles du Silicium massif.

Chapter 3

Matériaux nanoporeux

Sommaire

3.1 Introduction	82
3.2 Modèle des milieux effectifs	83
3.3 Nanopores sphériques à distribution spatiale isotrope	84
3.4 Nanopores sphériques à distribution spatiale anisotrope	87

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, des structures à nanopores sphériques sont étudiées. De telles structures ont récemment été l'objet de travaux théoriques et numériques. Tarkhanyan et Niarchos ont développé un modèle pour des pores sphériques répartis de manière inhomogène [33]. Jean et *al* ont utilisé la méthode de Monte Carlo pour simuler des nanopores sphériques dans du Silicium et du Germanium [52]. Yang et *al* proposèrent des “cristaux phononiques 3D” basés sur des structures à nanopores sphériques ayant une porosité très élevée [148]. Dettori et *al* ont récemment montré que la conductivité thermique dans les structures à nanopores sphériques répartis uniformément est contrôlée par la densité de surfaces [34]. Ici, nous nous proposons d'étudier la conductivité thermique de Silicium nanoporeux avec des pores sphériques répartis de manière isotrope ou non. Pour ces systèmes, il convient de définir la porosité comme

$$\phi = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{tot}}} \quad (3.1)$$

La température moyenne de toutes les simulations présentées dans cette partie est de 300 K, sauf si une température différente est précisée. À cette température, la plupart des réflexions des phonons par les surfaces sont diffuses. Avec la technique de Monte Carlo, la spécularité des pores peut être réglée en fonction de la rugosité choisie. En Dynamique Moléculaire, la surface des pores est reconstruite pendant la phase d'équilibration du système (*cf* partie 2.1.3) et sa spécularité est à définir.

Avec la Dynamique Moléculaire à l'équilibre, la conductivité calculée est la conductivité effective globale de la structure κ_{eff} car le volume intervenant dans l'équation 1.44 est pris comme le volume total de la boîte de simulation (comprenant le volume du pore). En revanche, en MC, le volume pour le calcul du flux est choisi comme le volume de matière, on obtient donc directement la conductivité de la phase solide. Pour comparer quantitativement les résultats des deux méthodes, la conductivité effective obtenue en DM doit être divisée par $(1 - \phi)$ afin d'obtenir la conductivité de la phase solide.

De plus, la réduction de la conductivité thermique dans le Silicium à nanopores sphériques résulte du cumul de deux effets. D'une part, le volume de matière diminue, ce qui réduit la quantité de matériau pour transporter la chaleur et rallonge le trajet moyen à emprunter pour aller d'un bout à l'autre du système (“effets massifs” car ces phénomènes existent même à échelle macroscopique). D'autre part, la surface totale de diffusion augmente avec la porosité, ce qui diminue le

LPM global des phonons, et d'éventuelles modifications des propriétés des phonons par effets cohérents peuvent avoir des conséquences sur le transport thermique ("effets nanométriques"). Les effets massifs ont les mêmes conséquences sur le transport électrique et n'ont donc pas d'intérêt pour la thermoélectricité, pour laquelle le ratio σ/κ doit être maximisé. En revanche, la réduction du LPM des phonons par les nanopores et les effets cohérents n'ont pas d'influence sur la conductivité électrique car les électrons ont un LPM intrinsèque bien plus faible que les phonons (voir partie 1.3.3).

3.2 Modèle des milieux effectifs

Les effets massifs peuvent être caractérisés par différents modèles tels que ceux d'Eucken [149] ou de Maxwell-Garnett [150]. Ces modèles ont été comparés avec des simulations de type éléments finis sur des structures poreuses macroscopiques complexes (voir annexe A.4). Pour une porosité répartie de manière isotrope et dans le cas de pores de dimension largement supérieur au LPM intrinsèque des phonons, la conductivité thermique effective globale (celle mesurée en DM) peut s'écrire

$$\kappa_{\text{eff}} = f(\phi)\kappa_{\text{bulk}} \quad (3.2)$$

avec $f(\phi)$ le facteur de correction lié aux effets massifs de la porosité. Pour des pores sphériques, la conductivité peut être décrite par le modèle d'Eucken [149] (voir annexe A.4) avec

$$f(\phi) = \frac{1 - \phi}{1 + \phi/2} \quad (3.3)$$

Pour la majorité des autres nanostructures poreuses, le modèle de Maxwell-Garnett [150] est mieux adapté (voir annexe A.4) :

$$f(\phi) = \frac{1 - \phi}{1 + \phi} \quad (3.4)$$

Aucun effet nanométrique n'intervient dans ces facteurs, seulement la porosité (la fraction volumique de vide). Avec des pores de dimension nanométrique, ce phénomène se cumule à la limitation du LPM et aux possibles autres phénomènes (effets cohérents, ...) et la conductivité effective devient

$$\kappa_{\text{eff}} = g\left(\frac{S_{\text{diff}}}{V}, d, a\right) f(\phi)\kappa_{\text{bulk}} \quad (3.5)$$

avec g une fonction dépendant du ratio S_{diff}/V , de la période a et du diamètre d des pores, qui représente la réduction du transport de chaleur liée aux effets nanométriques. Le cumul des

effets massifs et nanométriques fait que les conductivités thermiques atteintes dans les milieux nanoporeux peuvent être extrêmement basses [148; 151]. Pour isoler les effets dus à la nanostructuration (ce qui permet de décrire l'amélioration de l'efficacité thermoélectrique du matériau), on peut calculer la conductivité thermique équivalente d'un milieu non poreux κ^* à partir de la conductivité effective obtenue en DM :

$$\kappa_{\text{eff}} = f(\phi)\kappa^* \Rightarrow \kappa^* = g\left(\frac{S_{\text{diff}}}{V}, d, a\right)\kappa_{\text{bulk}} = \frac{\kappa_{\text{eff}}}{f(\phi)} \quad (3.6)$$

La réduction du transport de chaleur due à l'absence de matière dans les pores n'intervient donc pas dans κ^* et sa réduction par rapport au Silicium massif est seulement causée par les effets nanométriques. En MC, le flux étant déjà divisé par $(1 - \phi)$, pour isoler les effets nanométriques il suffit de multiplier la conductivité calculée (celle de la phase solide) par $(1 + \phi)$ ou $(1 + \phi/2)$ en fonction du modèle choisi. Pour le Silicium massif, la porosité est nulle et aucun effet nanométrique n'influence le transport de chaleur ($g = 1$). On a donc $\kappa^* = \kappa \simeq 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3.3 Nanopores sphériques à distribution spatiale isotrope

Les sphères possédant des propriétés de symétrie bien particulières, les nanopores sphériques sont les plus simples à étudier en première approche. En effet, les vecteurs normaux à la surface de diffusion d'un pore sphérique ont la particularité d'avoir une distribution isotrope dans l'espace, ce qui assure des réflexions globalement isotropes pour les phonons quelle que soit la direction du flux. Pour des géométries plus complexes, l'orientation des surfaces de diffusion peut avoir son importance, comme montré plus loin dans la partie 4.2. De plus, nous étudions d'abord des matériaux à nanopores sphériques dont les pores sont répartis de manière périodique et isotrope ($a_x = a_y = a_z$, voir fig. 3.1). La période a est typiquement de l'ordre de 10-100 nm, tandis que la diamètre des pores est appelé d et est nécessairement inférieur à a . La conductivité thermique d'un tel système est la même dans les directions principales \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} ($\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \kappa_{\text{tot}}$).

La conductivité thermique de la phase solide du Silicium à nanopores sphériques est tracée en fonction de la porosité pour différents diamètres de pores et périodes sur la figure 3.2a. Pour une même période, la conductivité décroît lorsque la porosité augmente car la surface totale de diffusion augmente. Pour une même porosité, la conductivité est plus faible lorsque les pores ont un diamètre réduit (et sont donc plus nombreux, ce qui implique une période plus petite). Cette observation met en évidence l'importance de la densité de surfaces de diffusion S_{diff}/V dans la

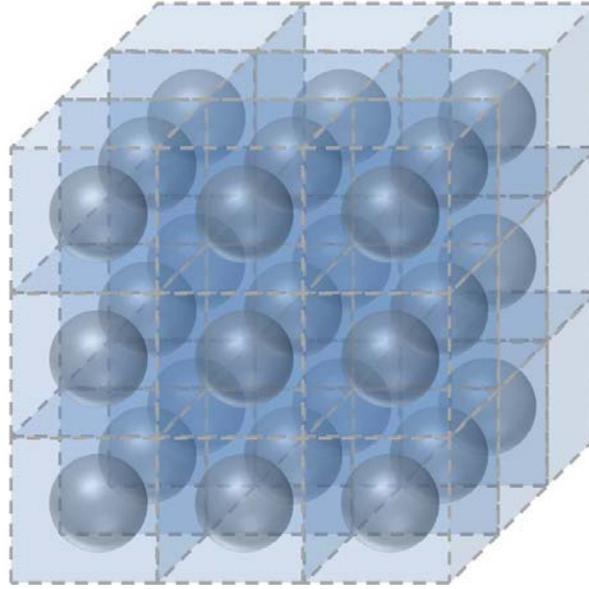


Figure 3.1 – Schéma d'un milieu à pores sphériques répartis de manière isotrope. La distance séparant deux pores voisins (période) est la même dans toutes les directions

diminution du LPM. En effet, le LPM associé aux surfaces de diffusion est inversement proportionnel au ratio S_{diff}/V , qui vaut pour les systèmes étudiés dans cette partie

$$\frac{S_{\text{diff}}}{V} = \frac{\pi d^2}{a^3(1-\phi)} \quad (3.7)$$

De plus, la période et le diamètre des pores sont liés par la porosité :

$$\phi = \frac{\pi d^3}{6a^3} \Rightarrow a = \left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} d \quad (3.8)$$

La densité de surfaces devient alors

$$\frac{S_{\text{diff}}}{V} = \frac{6\phi}{d(1-\phi)} \quad (3.9)$$

Cette relation montre qu'à porosité constante S_{diff}/V est plus important lorsque d est petit (et donc a petit également). Ainsi, le LPM associé aux surfaces, et par conséquent la conductivité thermique, sont davantage réduits lorsque la période et le diamètre sont faibles. On peut d'ailleurs généraliser le comportement de la conductivité thermique en traçant les résultats en fonction de S_{diff}/V (fig. 3.2b). Ce paramètre est donc capable de décrire la conductivité thermique de matériaux infinis à nanopores sphériques lorsque la répartition de ces derniers est isotrope. L'évolution de κ suit une loi proportionnelle à $1/\sqrt{S_{\text{diff}}/V}$.

La conductivité équivalente d'un milieu non poreux κ^* du Silicium à nanopores sphériques peut être calculée en multipliant κ par $(1 + \phi/2)$ (voir éq. 3.6). Pour la gamme de dimensions

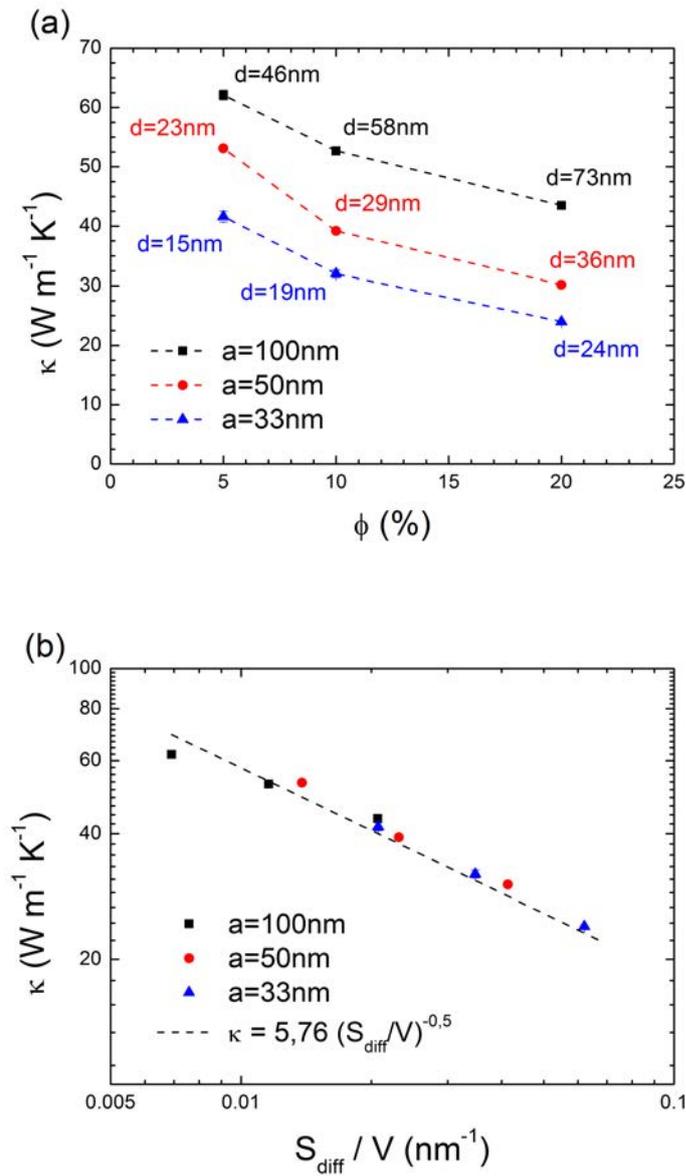


Figure 3.2 – [Monte Carlo] Conductivité thermique de Silicium cristallin massif contenant des nanopores sphériques périodiques, (a) en fonction de la porosité, (b) en fonction de la densité de surfaces.

étudiée ici, elle est comprise entre 25 et 65 W m⁻¹ K⁻¹. La capacité thermoélectrique peut donc être multipliée par 6 avec une porosité de 20% et un diamètre de pores de 24 nm.

3.4 Nanopores sphériques à distribution spatiale anisotrope

Lorsque la période n'est pas la même dans toutes les directions, la répartition des pores est anisotrope (voir fig. 3.3). Nous avons étudié des structures dont les périodes dans le plan perpendiculaire au flux sont égales mais dont la période a_z est différente ($a_x = a_y \neq a_z$). Sur le schéma 3.3, les périodes ont été choisies telles que $a_z \gg a_{xy}$. Lorsque le flux est orienté selon z , les porteurs de chaleur doivent régulièrement traverser des plans de pores en empruntant des passages de dimension réduite. La dimension caractéristique de ces passages est appelée "neck"¹ et correspond à la distance minimale entre les surfaces de deux pores voisins. Mais dans le cas d'un flux orienté selon x ou y , les phonons ne voient pas la structure de la même façon et les passages sont beaucoup plus larges. Les phonons disposent donc de larges voies dans lesquelles ils peuvent se propager sans collisionner avec un pore. Cela a un effet important sur la conductivité thermique, qui devient dépendante de la direction de mesure ($\kappa_x = \kappa_y \neq \kappa_z$).

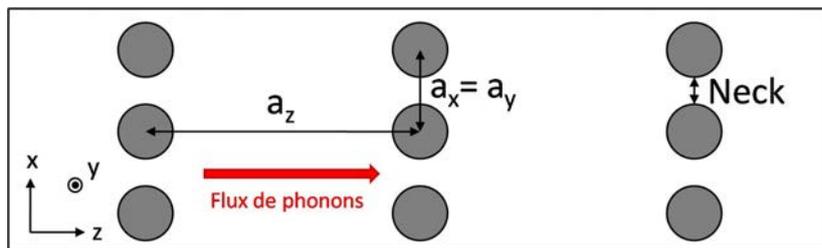


Figure 3.3 – Schéma d'un milieu à pores sphériques répartis de manière anisotrope.

La densité de surfaces n'est alors plus suffisante pour décrire le comportement de la conductivité (voir fig. 3.4). En effet, le ratio S_{diff}/V ne fait pas intervenir la répartition des pores, seulement leur forme et leur taille. Il représente donc une réduction moyenne de la conductivité dans toutes les directions. Par conséquent, la loi de la figure 3.2b donne en réalité la conductivité totale $\kappa_{\text{tot}} = (\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z)/3$. Avec la méthode de Monte Carlo, la conductivité thermique calculée est celle dans la direction z . Pour des pores anisotropes, elle est donc différente de celle prédite par la densité de surfaces.

Pour expliquer l'évolution de la conductivité thermique dans ce cas, il faut prendre en compte la largeur des passages pour les phonons. Le flux de particules se propageant le long du gradient de température peut être comparé à la circulation d'un fluide. Les pores sont alors vus comme des

¹Équivalent anglais de "goulot"

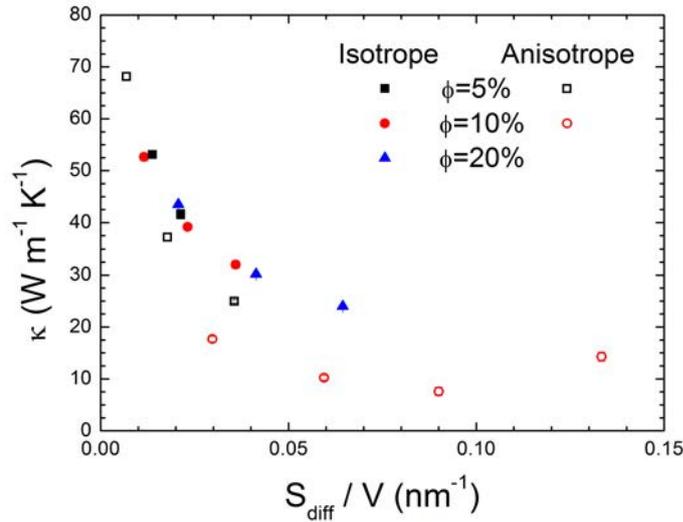


Figure 3.4 – [Monte Carlo] Conductivité thermique de Silicium cristallin massif contenant des nanopores sphériques périodiques à répartition anisotrope (la période n'est pas la même dans toutes les directions, ici $a_x = a_y \neq a_z$) en fonction de la densité de surfaces de diffusion.

plans d'obstacles périodiques séparés d'une distance a_z qui entraînent des rétrécissements de section et donc des pertes de charge. En hydrodynamique, la dimension importante pour décrire les pertes de charges est le **diamètre hydraulique** D_H , défini par

$$D_H = \frac{4S_{\perp}}{\mathcal{P}} \quad (3.10)$$

où S_{\perp} est la section de passage perpendiculaire au flux et \mathcal{P} le périmètre mouillé. On peut donc calculer un diamètre hydraulique pour les phonons lorsque la section de passage est réduite par les pores. À l'endroit où la section est la plus petite, dans le cas de pores sphériques périodiques avec $a_x = a_y = a_{xy} \neq a_z$, le diamètre hydraulique vaut

$$D_H = \frac{4(a_{xy}^2 - \pi d^2/4)}{\pi d} \quad (3.11)$$

Le diamètre hydraulique représente la dimension caractéristique du rétrécissement de section. De plus, il incorpore les pertes de charge qui, par analogie, représente les diffusions des phonons sur les surfaces. Ainsi, la conductivité thermique doit être logiquement d'autant plus importante que D_H est grand. D'autres dimensions caractéristiques sont également nécessaires à la caractérisation du transport de chaleur : la longueur du rétrécissement, qui peut être assimilé à d , et la distance entre les plans d'obstacle a_z . À partir de simples considérations physiques, on peut affirmer que la résistance au flux sera plus forte si a_z est petit et si d est grand. La conduc-

tivité doit donc augmenter avec a_z et diminuer lorsque d augmente. On construit un paramètre $D_H \times a_z/d$ pour la conductivité thermique. Les résultats pour les pores sphériques isotropes et anisotropes sont tracés sur la figure 3.5. La conductivité suit une loi unique proportionnelle à $\sqrt{D_H \times a_z/d}$ quelles que soient les dimensions, confirmant la pertinence du modèle.

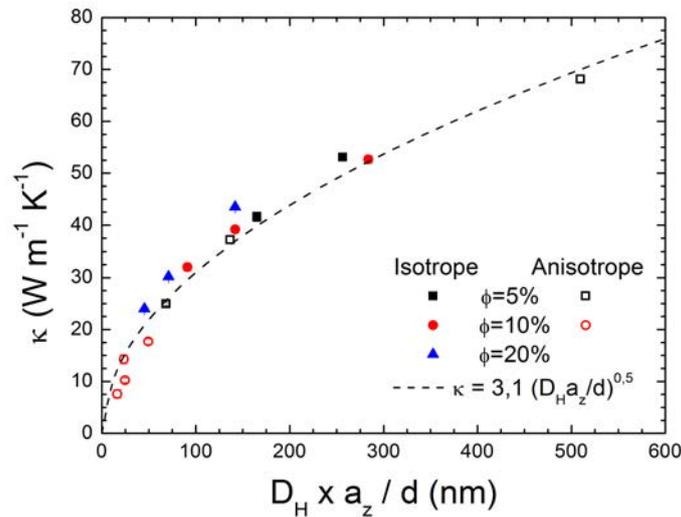


Figure 3.5 – [Monte Carlo] Conductivité thermique de Silicium cristallin massif contenant des nanopores sphériques périodiques à répartition anisotrope en fonction du paramètre $D_H \times a_z/d$.

La conductivité dans le plan (xy) a été calculée pour un système ($a_{xy} = 24,3 \text{ nm}$, $a_z = 100 \text{ nm}$ et $d = 22,4 \text{ nm}$) en changeant la direction du gradient de température. On trouve $\kappa_{xy} = 48,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la chaleur est donc plus facilement transportée dans le plan (xy) que dans la direction z ($\kappa_z = 17,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) car l'espace important entre les pores dans la direction z laisse de larges passages pour les phonons qui se propagent perpendiculairement à z . Pour ces dimensions, le rapport d'anisotropie κ_{xy}/κ_z atteint presque 3, soit un écart relatif de plus de 60%.

Synthèse du chapitre

- Dans les matériaux nanoporeux, la réduction de la conductivité thermique est due à deux phénomènes :
 - Les “effets massifs” de la porosité, qui apparaissent même à l’échelle macroscopique et peuvent être caractérisés par différents modèles (Eucken, Maxwell-Garnett, ...).
 - Les “effets nanométriques” résultant de la réduction du Libre Parcours Moyen des phonons et des éventuels effets cohérents.
- Pour évaluer l’amélioration de l’efficacité thermoélectrique du matériau, il faut se concentrer sur la réduction du transport thermique causée par les effets nanométriques.
- Lorsque les surfaces de diffusion sont réparties de manière isotrope, la conductivité thermique est contrôlée par la densité de surfaces.
- Quand les surfaces ne sont pas réparties de manière isotrope, il faut prendre en compte d’autres phénomènes dépendant de la direction d’observation.

Chapter 4

Cristaux phononiques

Sommaire

4.1 Généralités	93
4.1.1 Comparaison entre milieu infini et nanofilm à pores cylindriques	93
4.1.2 Libre parcours moyen associé aux surfaces de diffusion	94
4.1.3 Influence de la spécularité des pores sur le transport thermique	95
4.2 Importance de l'orientation des surfaces de diffusion	96
4.3 Importance de la disposition des pores	102
4.4 Modèle général pour les membranes à pores cylindriques périodiques	110

Dans ce chapitre, les propriétés thermiques de structures à nanopores cylindriques sont étudiées. L'axe des cylindres est dirigé selon \vec{z} et la période est la même dans les deux autres directions ($a_x = a_y$, voir fig. 4.1). Selon le type de conditions aux limites appliquées dans la direction \vec{z} , le système représente un milieu infini avec des pores de hauteur infinie ou un nanofilm percé de pores cylindriques dans toute sa hauteur. Ce dernier type de structure est la façon la plus courante de créer un cristal phononique (**PnC**) à l'échelle nanométrique et a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [36; 105–107; 152].

En supposant que les réflexions sur les cylindres conservent la phase de l'onde, ce qui nécessiterait une longueur d'onde plus grande que la taille caractéristique des rugosités, la périodicité du réseau de pores est supposée causer des effets cohérents (ici des interférences entre ondes incidentes et réfléchies) qui modifieraient significativement les propriétés des phonons (relations de dispersion, densité d'états, vitesse de groupe, *etc*). De tels phénomènes auraient des conséquences sur le transport de chaleur et donc sur la conductivité thermique. Étant données la taille minimale des rugosités atteinte expérimentalement ($\sim 0,5$ nm [19; 109]) et la longueur d'onde dominante des phonons à $T = 300$ K (~ 1 nm), l'importance des effets cohérents dans le Silicium à température ambiante est toujours discutée.

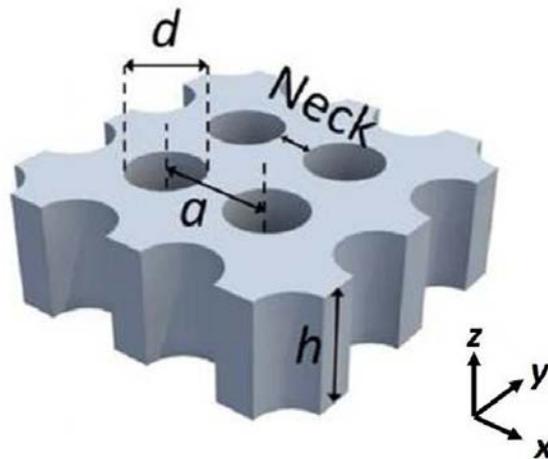


Figure 4.1 – Schéma d'un milieu à pores cylindriques périodiques. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées selon x et y afin de modéliser un milieu infini dans ces directions. Selon z , on peut appliquer des conditions périodiques pour simuler un système de hauteur infinie ou des conditions fixes (diffuses) pour un nanofilm. h est la hauteur du nanofilm, a la période des pores et d le diamètre des pores. Le neck (n) est la distance minimale séparant les surfaces de deux pores voisins.

La surface du nanofilm est modélisée différemment selon la méthode utilisée : avec des conditions aux limites fixes en DM et des conditions diffuses en MC. La conductivité est calculée dans le plan perpendiculaire à l'axe des cylindres, qui correspond au plan du nanofilm. Les simulations fournissent donc la valeur de κ_{xy} , nommée conductivité “**in-plane**”. La hauteur du nanofilm est

notée h , tandis que la période et le diamètre des cylindres sont appelés a et d , comme pour les pores sphériques.

4.1 Généralités

4.1.1 Comparaison entre milieu infini et nanofilm à pores cylindriques

Dans un premier temps, nous avons comparé les structures infinies et les nanoflms à pores cylindriques avec les deux méthodes numériques (tab. 4.1). La période et le diamètre des pores sont fixés à $a = 8,1$ nm et $d = 5,4$ nm pour les deux types de systèmes et la hauteur du nanofilm vaut $h = 8,1$ nm. Ces dimensions sont choisies pour limiter le coût numérique des calculs de DM. Pour des dimensions aussi petites, la méthode MC est à la limite de son domaine de validité (voir section 2.3). Dans un souci de comparaison, la rugosité des parois du nanofilm en MC est fixée à $\delta = 0,034$ nm pour représenter au mieux la spécularité des surfaces planes en Dynamique Moléculaire (voir section 6.1). Les surfaces des pores, pour lesquelles la spécularité a moins d'importance (voir fig. 4.3) sont choisies diffuses. La conductivité effective obtenue en DM a été divisée par $(1 - \phi)$ pour obtenir la conductivité de la phase solide, qui est quantitativement comparable aux résultats des simulations MC.

	Dynamique Moléculaire	Monte Carlo
Massif	$\kappa_{xy} = 6,8 \pm 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_{xy} = 4,08 \pm 0,04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Nanofilm	$\kappa_{xy} = 5,2 \pm 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_{xy} = 3,57 \pm 0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Table 4.1 – Conductivité thermique in-plane de Silicium à pores cylindriques périodiques, comparaison entre nanofilm et milieu infini dans toutes les directions avec les deux méthodes numériques. $h = 8,1$ nm, $a = 8,1$ nm et $d = 5,4$ nm.

Les deux méthodes numériques sont en accord et prévoient une baisse de plus de 95% de la conductivité par rapport au Silicium massif rien qu'en ajoutant des pores cylindriques dans un milieu infini. Ces valeurs extrêmement faibles pour une porosité si modérée ($\phi \simeq 35\%$) s'expliquent par la très faible taille des pores, qui implique une grande densité de surfaces. La porosité et la densité de surfaces des structures à pores cylindriques peuvent être respectivement calculées d'après

$$\phi = \frac{\pi d^2 / 4}{a^2} \quad (4.1)$$

$$\frac{S_{\text{diff}}}{V} = \frac{\pi d h + 2(a^2 - \pi d^2 / 4)}{h a^2 (1 - \phi)} \quad (4.2)$$

Pour les systèmes étudiés ici, la conductivité équivalente d'un milieu non poreux se situe aux alen-

tours de $5\text{-}10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit une amélioration de l'efficacité thermoélectrique de plus de 90%.

La conductivité du nanofilm à pores cylindriques est encore plus faible que celle du milieu infini car la résistance thermique générée par les surfaces de diffusion du nanofilm (parois inférieure et supérieure) s'ajoute à celle causée par les surfaces des pores. En DM, la différence de conductivité entre le milieu infini et le nanofilm à pores cylindriques est de $23 \pm 10\%$. En MC, cette différence est de $12 \pm 2\%$. La réduction de la conductivité due aux pores est donc bien plus importante que celle due aux parois du film : la dimension caractéristique limitant le transport de chaleur est la distance entre pores (neck $n = 2,7 \text{ nm}$), qui est 3 fois plus petite que la hauteur de la membrane ($h = 8,1 \text{ nm}$).

4.1.2 Libre parcours moyen associé aux surfaces de diffusion

Grâce au code Monte Carlo, le LPM associé aux frontières dans des nanoflms à pores cylindriques périodiques de dimensions diverses (épaisseur de film, diamètre et disposition des pores, période) a pu être calculé. Les résultats sont tracés sur la figure 4.2 en fonction du rapport V/S_{diff} . Peu importe les paramètres géométriques du système, les points de la figure 4.2 sont tous alignés sur une même droite, de pente 4, ce qui prouve la validité de la relation 1.24 pour de telles structures.

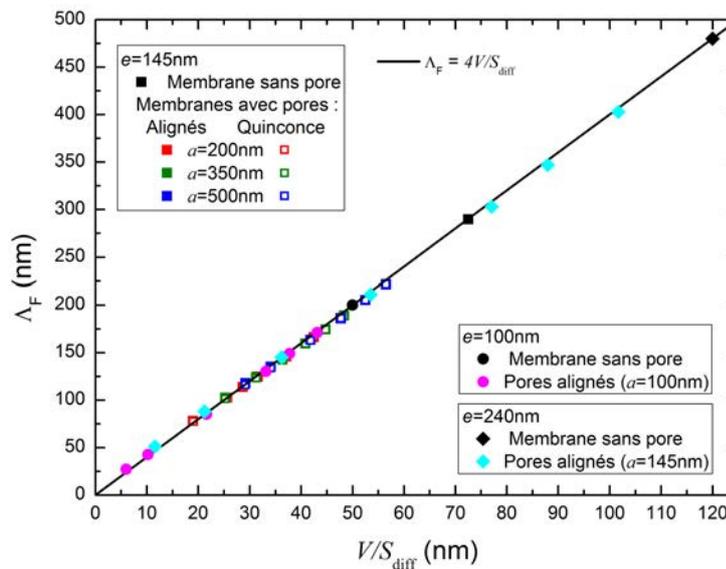


Figure 4.2 – Libre parcours moyen associé aux frontières dans des cristaux phononiques (nanoflms à pores cylindriques périodiques) en fonction du rapport V/S_{diff} . Valeurs obtenues avec le code MC pour différents paramètres géométriques (épaisseur, période, diamètre, disposition des pores). Comparaison avec la relation 1.24.

4.1.3 Influence de la spécularité des pores sur le transport thermique

L'effet de la spécularité des pores sur la conductivité thermique a été étudié avec la méthode MC. Sur la figure 4.3 sont comparées les conductivités de PnC de différentes hauteurs, périodes et diamètres de pores avec des pores purement spéculaires ($\delta = 0$) ou diffus ($\delta = \infty$). À période et hauteur fixes, la conductivité décroît quand le diamètre des pores augmente. Quand $d = 0$, on retrouve la conductivité d'un nanofilm plein de hauteur h . De plus elle est d'autant plus faible que h et a sont petits, ce qui traduit une fois de plus l'importance de la densité de surfaces de diffusion. Bien que les dimensions soient bien plus grandes que celles des systèmes étudiés avec la DM, la diminution du transport de chaleur par rapport au Silicium massif peut être conséquente. La conductivité thermique est divisée par 50 pour $h = 40$ nm, $a = 100$ nm et $d = 90$ nm. La porosité de cette structure est de 64%, ce qui donne une conductivité équivalente $\kappa^* = 4,9$ W m⁻¹ K⁻¹, soit une réduction de deux ordres de grandeur comparé au Silicium massif.

Pour des dimensions égales, la conductivité thermique est toujours légèrement plus faible lorsque les pores sont diffus. La différence de conductivité augmente avec la taille des pores car les diffusions par ces derniers ont de plus en plus d'impact sur le transport de chaleur, mais reste de l'ordre de 10-15%. La spécularité des pores cylindriques dans les nanofilms a donc peu d'influence sur la conductivité thermique.

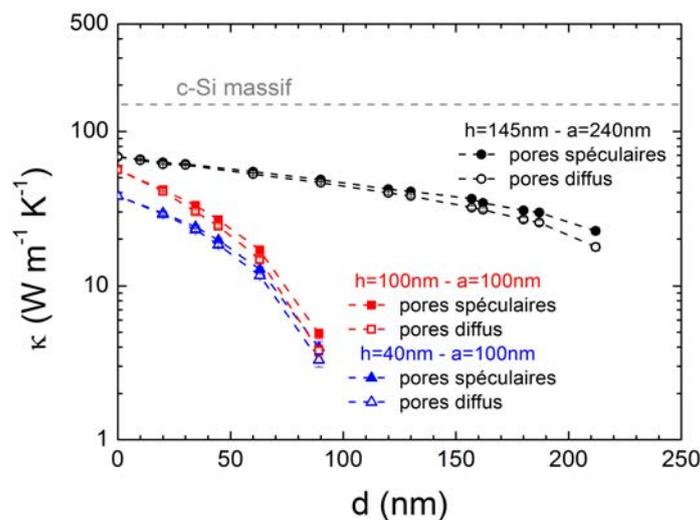


Figure 4.3 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane de nanofilms de Silicium cristallin à pores cylindriques périodiques, comparaison entre pores spéculaires et pores diffus. Les parois du nanofilms sont diffuses.

4.2 Importance de l'orientation des surfaces de diffusion

Dans le but de mettre en avant l'importance de l'orientation des surfaces de diffusion et l'influence des effets cohérents dus à la périodicité des pores, les PnC ont été comparés à des nanofils (NF) à section rectangulaire ayant des dimensions similaires. Les résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication dans *International Journal of Heat and Mass Transfer* [153]. La conductivité in-plane des PnC est confrontée à la conductivité le long de l'axe x des nanofils. On suppose les deux thermostats assez éloignés l'un de l'autre pour négliger les effets de longueur dans les nanofils. Ces derniers ont la même hauteur h que les PnC, et une largeur égale au neck telle que le nanofil passe exactement entre les pores (voir figs. 4.4a et b). Ainsi, la dimension caractéristique limitant le transport de chaleur est la même dans les deux systèmes. De plus, la densité de surfaces est toujours plus importante dans le nanofil que dans le PnC équivalent. En se basant sur le ratio S_{diff}/V , la conductivité des nanofils devrait donc toujours être inférieure à la conductivité équivalente κ^* des PnC. Pour les simulations MC de cette partie, les dimensions choisies sont $h = 145$ nm et $a = 240$ nm, avec un diamètre de pore d et une largeur de nanofil n variables tels que $0 < d < a$ et $n = a - d$. Les parois du nanofil ainsi que celles du nanofilm sont toutes diffuses, tandis que les deux cas extrêmes de specularité des pores sont étudiés (speculaire ou diffus).

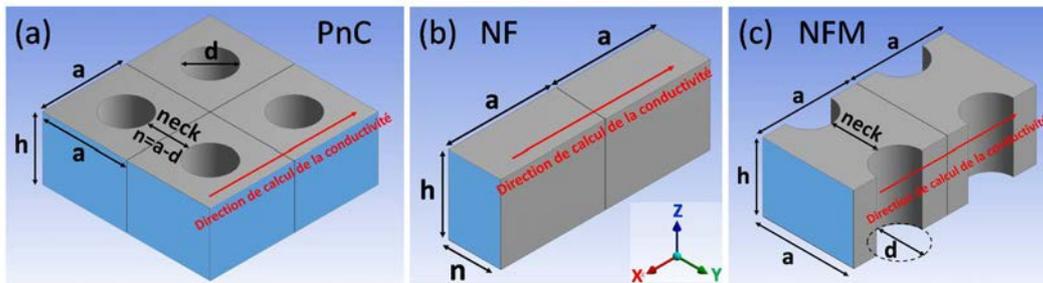


Figure 4.4 – Schémas des systèmes étudiés pour mettre en évidence l'importance de l'orientation des surfaces. (a) Nanofilm à pores cylindriques périodiques. (b) Nanofil à section rectangulaire avec des dimensions ajustées pour que le nanofil passe exactement entre les pores du système (a). (c) Nanofil à section rectangulaire avec des modulations périodiques en forme de demi-cylindre. Les dimensions de ce dernier système (hauteur h , largeur a et diamètre des modulations d) sont ajustées sur celles du système (a).

Les conductivités thermiques des PnC et des nanofils sont comparées sur la figure 4.5. Afin de se concentrer sur l'effet des surfaces de diffusion sur le transport de chaleur, les conductivités équivalentes de milieux non poreux κ^* sont présentées ici. Pour les PnC, elle est recalculée à partir de κ en multipliant par $(1 + \phi)$. Pour les nanofils, elle est égale à la conductivité calculée en MC puisque la porosité est nulle. Lorsqu'on trace κ^* en fonction du neck (fig. 4.5a), la conductivité équivalente des PnC est effectivement toujours supérieure à celle des nanofils. Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique de PnC de mêmes dimensions [98] sont en bon accord avec

les simulations.

En revanche, lorsque la conductivité est tracée en fonction du ratio S_{diff}/V , la conductivité du nanofil devient supérieure à celle des PnC pour des grands diamètres de pores et donc des faibles largeurs de nanofils. Comme pour les pores anisotropes sphériques, même lorsque toutes les surfaces sont diffuses, la densité de surfaces ne suffit pas à décrire le transport de chaleur dans toutes les nanostructures. Celle-ci peut être calculée *via* l'équation 4.2 pour les PnC et prend la forme suivante pour les nanofils :

$$\left(\frac{S_{\text{diff}}}{V}\right)_{\text{NF}} = \frac{2(h+n)}{hn} \quad (4.3)$$

La conductivité “anormalement” basse des PnC comparée aux nanofils observées ici ne peut pas être due à de quelconques effets cohérents puisque ceux-ci ne sont pas modélisés en MC. La différence de comportement de la conductivité thermique vient en réalité de l'orientation des surfaces de diffusion. Dans le cas du nanofil, toutes les surfaces sont parallèles à la direction de mesure (= direction du gradient de température et donc du flux). Dans les PnC, les parois inférieure et supérieure du film sont également parallèles au flux, mais les surfaces des pores cylindriques sont perpendiculaires. Elles coupent donc la trajectoire des phonons se propageant dans la direction in-plane.

L'importance de l'orientation des surfaces de diffusion sur la résistance thermique qu'elles engendrent est illustré sur la figure 4.6. Quand les surfaces sont perpendiculaires au flux, il y a 100% de chance que les phonons rencontrant la surface soient rétro-diffusés (backscattering), que la surface soit spéculaire ou diffuse. La résistance thermique causée par ces surfaces est donc maximale. En revanche, la probabilité de backscattering est plus faible pour des surfaces parallèles au flux (50% pour une surface complètement diffuse et 0% pour une surface totalement spéculaire). L'impact sur le transport de chaleur diffère donc en fonction de l'orientation des surfaces de diffusion, surtout lorsqu'elles sont spéculaires : de manière générale, les surfaces parallèles au flux sont moins résistives que celles perpendiculaires.

Pour confirmer que l'écart de conductivité à densité de surface égale entre nanofils et PnC est bien dû à l'orientation des surfaces, des nanofils à modulations cylindriques (NFM) ont été modélisés (fig. 4.4c). La période et le diamètre des modulations sont égaux à ceux des pores dans les PnC. Ainsi, ces structures représentent presque exactement les PnC, la seule différence entre les deux systèmes est l'application de conditions périodiques selon y pour le PnC et de conditions diffuses pour le nanofil modulé. À dimensions égales, la densité de surfaces sera donc toujours un peu plus élevée dans le NFM. De plus, le nanofil modulé possède autant de surfaces de diffusion

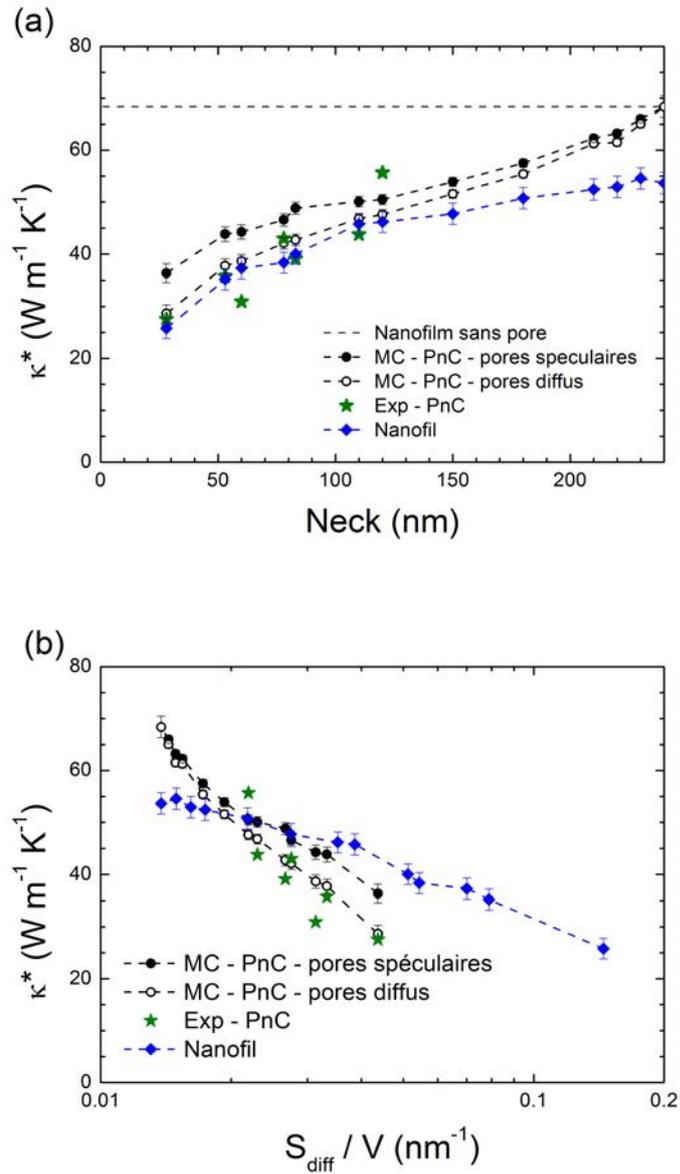


Figure 4.5 – [Monte Carlo] Conductivité thermique équivalente de nanofilms de Silicium cristallin contenant des nanopores cylindriques périodiques (PnC) comparée à la conductivité de nanofilms à section rectangulaire. Les nanofilms et les nanofils ont tous la même hauteur $h = 145$ nm, tandis que la largeur des nanofils est ajustée sur le neck (voir figs. 4.4a et b). Le diamètre des pores varie de 0 à 210 nm et la période est fixée à 240 nm. (a) Conductivité thermique en fonction du neck (la distance minimale entre les bords de deux pores voisins). Comparaison avec des mesures expérimentales sur des PnC de mêmes dimensions [98]. (b) Conductivité thermique en fonction du ratio S_{diff}/V .

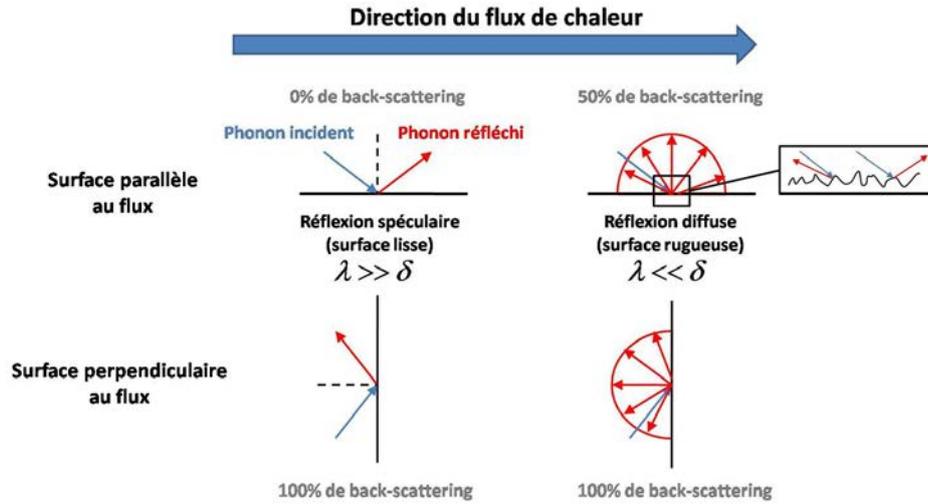


Figure 4.6 – Probabilité de backscattering en fonction de l’orientation et de la spécularité des surfaces de diffusion.

perpendiculaires au flux que le PnC. Comme pour les pores, les réflexions des phonons sur les modulations peuvent être spéculaires ou diffuses. La densité de surface des nanofils modulés se calcule d’après

$$\left(\frac{S_{\text{diff}}}{V}\right)_{\text{NFM}} = \frac{\pi d h + 2(a^2 - \pi d^2/4) + 2h(a - d)}{h(a^2 - \pi d^2/4)} \quad (4.4)$$

Les conductivités thermiques équivalentes κ^* des deux systèmes sont comparées sur la figure 4.7 en fonction du neck (a) et de la densité de surfaces (b). Cette fois, la conductivité des nanofils “modulés” reste bien inférieure à celle des PnC, même lorsqu’elles sont comparées en terme de densité de surfaces. De plus, que les pores/modulations soient spéculaires ou diffus, les deux conductivités se rejoignent quand le diamètre devient très grand car les parois latérales entre les modulations du nanofil ont de moins en moins d’impact sur le transport de chaleur. Cela confirme que la conductivité supérieure des nanofils non modulés par rapport aux PnC est principalement due à l’orientation des surfaces de diffusion.

La comparaison entre PnC, nanofils et nanofils modulés a également été faite avec la Dynamique Moléculaire. La hauteur du film et des fils est fixée à $h = 8,1$ nm, le diamètre des pores/modulations à $d = 5,4$ nm et la période varie. Les résultats sont présentés sur la figure 4.8. Même en traçant la conductivité équivalente d’un milieu non poreux en fonction du neck, celle des PnC est plus faible que celle des nanofils sans modulation. De plus, à dimensions égales, la densité de surfaces est plus importante dans le nanofil. Comme pour les résultats MC, le ratio S_{diff}/V n’est pas suffisant pour caractériser les propriétés thermiques des nanostructures. Un seul nanofil modulé a été modélisé et sa conductivité est quasiment la même que celle du PnC avec les mêmes dimensions ($a = 8,1$ nm et $n = 2,7$ nm). L’importance de l’orientation des surfaces est donc confirmée

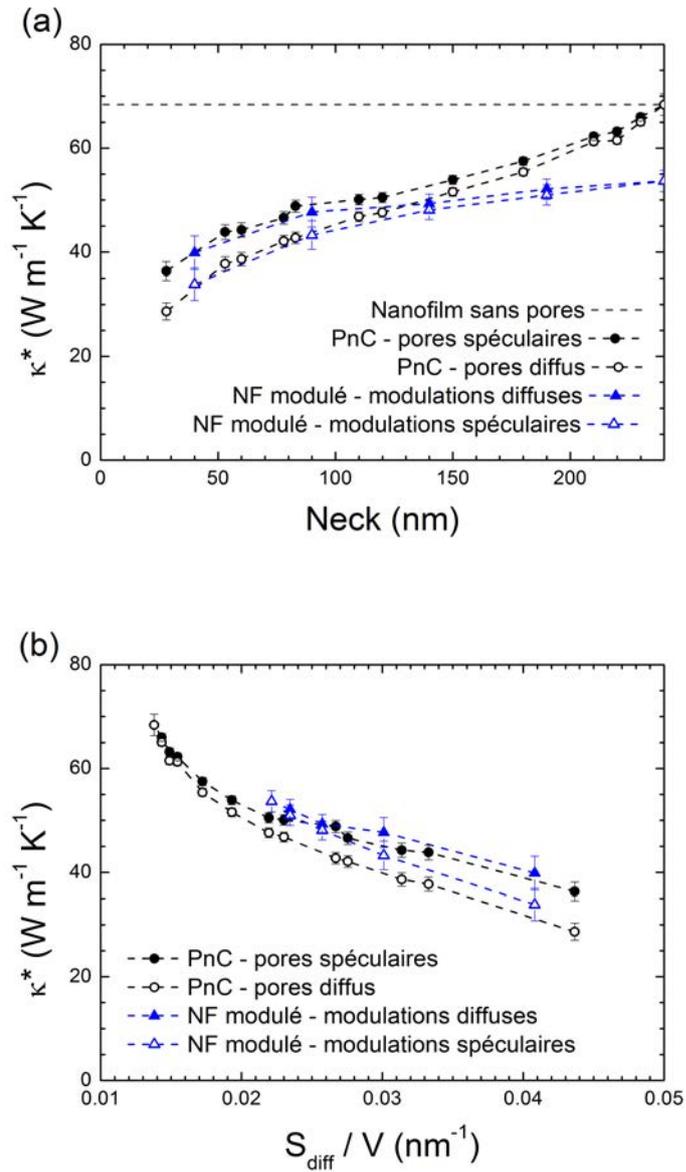


Figure 4.7 – [Monte Carlo] Conductivité thermique équivalente de nanofilms de Silicium cristallin contenant des nanopores cylindriques périodiques (PnC) et de nanofils à section rectangulaire et à modulations cylindriques (voir figs. 4.4a et 4.4c). Pour les nanofilms et les nanofils, $h = 145$ nm. La largeur des nanofils est égale à la période des pores ($a = 240$ nm). Les pores et les modulations cylindriques ont le même rayon. (a) Conductivité thermique en fonction du neck. (b) Conductivité thermique en fonction de la densité de surfaces.

par les deux méthodes.

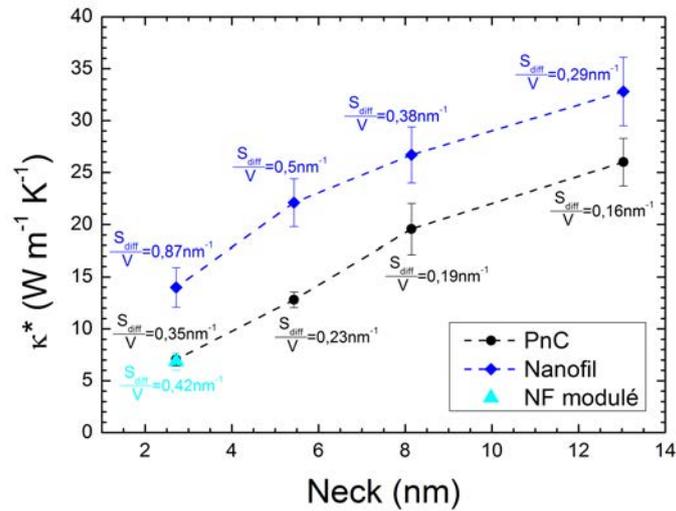


Figure 4.8 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique de nanofils à pores cylindriques périodiques et de nanofils à section rectangulaire comportant ou non des modulations cylindriques (voir fig. 4.4). Le diamètre des pores et des modulations est fixé à $d = 5,4$ nm. La hauteur des nanofils et nanofils est de 8,1 nm.

Sur la figure 4.9, les densités d'états des PnC modélisés en DM sont comparées à celle d'un nanofil. Théoriquement, les effets cohérents dans les nanostructures périodiques peuvent provoquer un "band gap" (une gamme de fréquence interdite pour les phonons), ce qui modifierait significativement les propriétés thermiques du matériau. Un tel phénomène serait visible sur la densité d'états, qui devrait être nulle sur la bande de fréquence en question. La DOS des systèmes étudiés ici peut être calculée à partir de la DM (voir section 2.1.2). Les différences entre les différents systèmes sont minimales. Seule une légère réduction du pic lié à la branche TO est observée dans les PnC lorsque le neck devient très petit. Cela montre que les modifications des propriétés spectrales du matériau par effets cohérents ne jouent probablement aucun rôle dans la réduction du transport de chaleur dans ces structures à température ambiante, contrairement aux suggestions avancées dans de précédents travaux [81] et en accord avec des travaux plus récents [17]. Ces modifications modérées des propriétés spectrales du matériau renforcent la validité de la méthode MC dans laquelle les propriétés du Silicium massif sont utilisées.

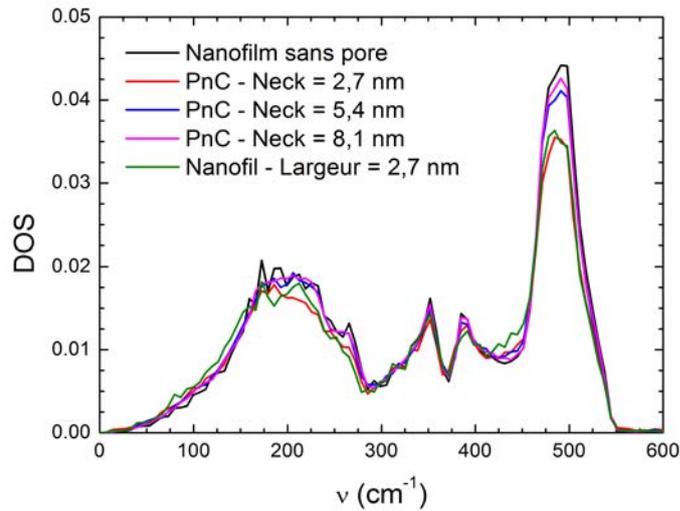


Figure 4.9 – [Dynamique Moléculaire] Comparaison des densités d'états d'un nanofilm sans pore, de nanofilms à pores cylindriques avec différentes périodes et d'un nanofil à section rectangulaire.

4.3 Importance de la disposition des pores

Dans cette partie, l'influence de la disposition des pores cylindriques sur le transport thermique est étudiée avec la méthode MC, en particulier pour deux configurations : pores alignés et pores en quinconce (voir fig. 4.10). Le premier cas correspond aux PnC étudiés jusqu'à présent, avec des pores organisés selon un réseau périodique carré de côté a . Le second est obtenu en décalant une rangée de pores sur deux d'une demi-période. Pour une même hauteur de film, une même période et un même diamètre de pores, les deux structures possèdent la même densité de surfaces de diffusion, réparties de la même façon entre surfaces perpendiculaires et parallèles à la direction de mesure (in-plane). Néanmoins, les phonons se propageant dans la direction du flux de chaleur ne suivent pas les mêmes trajets dans les deux systèmes, ce qui implique des propriétés thermiques différentes. Les PnC de cette partie ont des hauteurs, périodes et diamètres de pores variables. Les parois inférieure et supérieure des nanofilms sont diffuses, en accord avec la température de simulation ($T = 300$ K). Les surfaces des pores sont spéculaires, sauf si le contraire est précisé, car cela permet de mieux mettre en évidence les différents trajets empruntés par les phonons et il a été montré que la spécularité des pores cylindriques avait une faible influence sur la conductivité thermique des PnC (section 4.1.3). Les résultats de cette partie ont fait l'objet d'une publication dans *Physical Review B* [154].

La conductivité thermique des PnC avec pores alignés et en quinconce est tracée sur la figure 4.11 en fonction de d/a pour différentes périodes. La hauteur des nanofilms est $h = 145$ nm. Les résultats MC sont comparés à des mesures expérimentales réalisées par l'équipe de M. No-

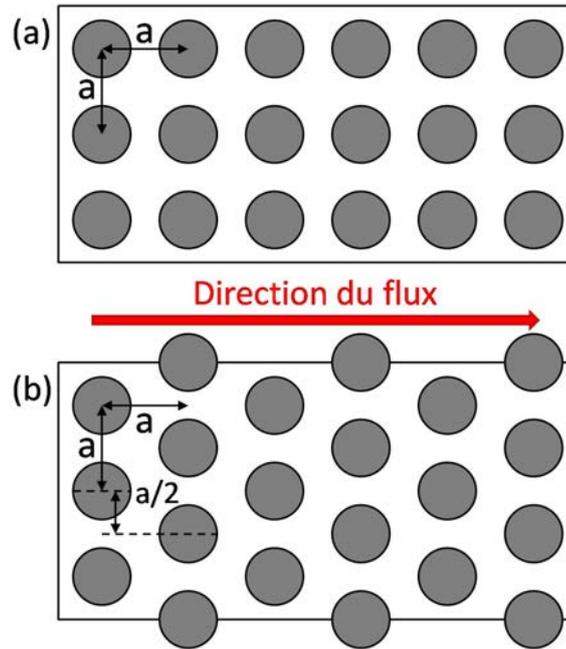


Figure 4.10 – Deux façons de placer les pores cylindriques dans un nanofilm en conservant le ratio S_{diff}/V . (a) Pores alignés. (b) Pores en quinconce (une rangée de pores sur deux est décalée d’une demi-période).

mura et R. Anufriev sur des PnC de mêmes dimensions [154]. L’accord entre simulations et expériences est remarquable, surtout pour la période $a = 350$ nm. Dans les deux cas, la conductivité des PnC à pores en quinconce est toujours légèrement inférieure à celle des PnC à pores alignés. La différence entre les deux configurations augmente avec le diamètre des pores, comme montré sur la figure 4.12a.

Puisque la densité de surfaces et la répartition entre surfaces perpendiculaires et parallèles au flux sont les mêmes pour les deux réseaux de pores, la différence de conductivité n’est pas due aux classiques effets de limitation du LPM par les diffusions par les surfaces, ni à la différence d’orientation de ces dernières. Un autre effet intervient ici. Dans le cas de pores alignés, les phonons se propageant dans le sens du flux de chaleur ont un large passage pour circuler entre les pores. Quand les pores sont en quinconce, ce passage est au moins partiellement obstrué par une rangée de pores sur deux. Plus le diamètre des pores est important, plus cet effet est prononcé, ce qui coïncide avec l’augmentation de la différence de conductivité observée sur les figures 4.11 et 4.12. Certains phonons possédant des LPM intrinsèques relativement grand (au moins du même ordre de grandeur que la période, soit $\Lambda_{\text{int}} > 100$ nm) peuvent donc se propager sans rencontrer de pores sur de grandes distances dans les nanofilms à pores alignés, alors qu’ils sont diffusés par les pores lorsque ceux-ci sont en quinconce. D’après nos résultats, ce phénomène n’est pas négligeable, même à température ambiante.

L’écart relatif entre les conductivités des PnC avec pores alignés ou en quinconce est tracé en

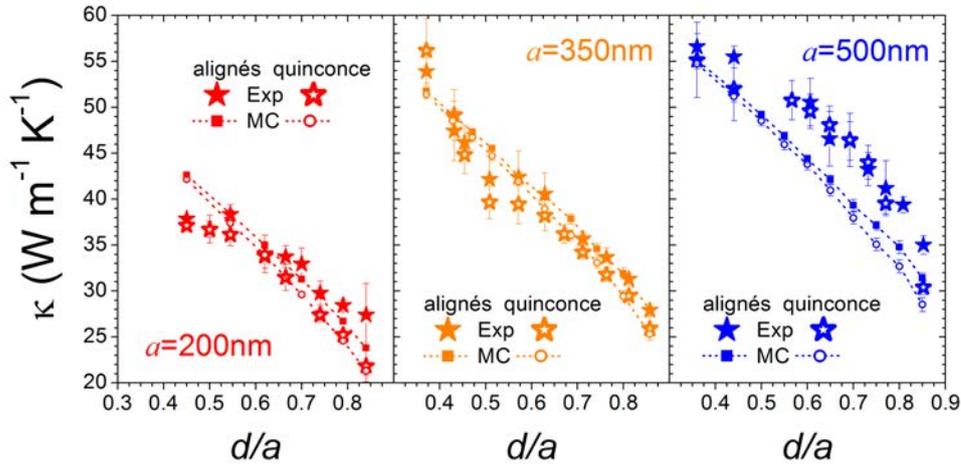


Figure 4.11 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane de nanofilms à pores cylindriques périodiques de différentes périodes, pores disposés de manière alignés ou en quinconce, comparaison entre Monte Carlo et expériences. La hauteur des nanofilms est de 145 nm.

fonction de d/a sur la figure 4.12. Il est calculé d’après

$$\Delta_Q^A = \frac{\kappa_A - \kappa_Q}{\kappa_A} \quad (4.5)$$

avec κ_A la conductivité thermique du nanofilm à pore alignés et κ_Q celle du nanofilm à pores en quinconce. Comme dit précédemment, cet écart augmente avec le diamètre et atteint des valeurs significatives, même à température ambiante (fig. 4.12a). Ce phénomène est observé à la fois dans les simulations et expérimentalement. De plus, pour une hauteur de film constante, cet écart semble uniquement dépendant de d/a .

Des calculs et des mesures expérimentales similaires ont été faits sur les mêmes structures à très basse température ($T = 4$ K). Cette étude permet d’accentuer les effets liés aux phonons se propageant sur de longues distances, car les LPM intrinsèques sont bien plus importants à basse température (voir tab. 1.1). La différence de conductivité entre structures à pores alignés et en quinconce est bien plus prononcée à $T = 4$ K (fig. 4.12b) car un plus grand nombre de phonons est impacté par l’obstruction du passage dans le cas quinconce. Ce phénomène qui modifie la conductivité thermique des PnC selon la disposition des pores est appelé “effet directionnel” puisqu’il est dû aux phonons se propageant sur de longues distances dans une direction précise. Dans les nanofilms à pores alignés, l’effet directionnel est bien présent (surtout à basse température) à cause du passage existant entre les pores. Quand les pores sont en quinconce, l’effet directionnel lié à ce passage s’atténue et devient nul lorsqu’on augmente d , ce qui provoque une baisse de la conductivité.

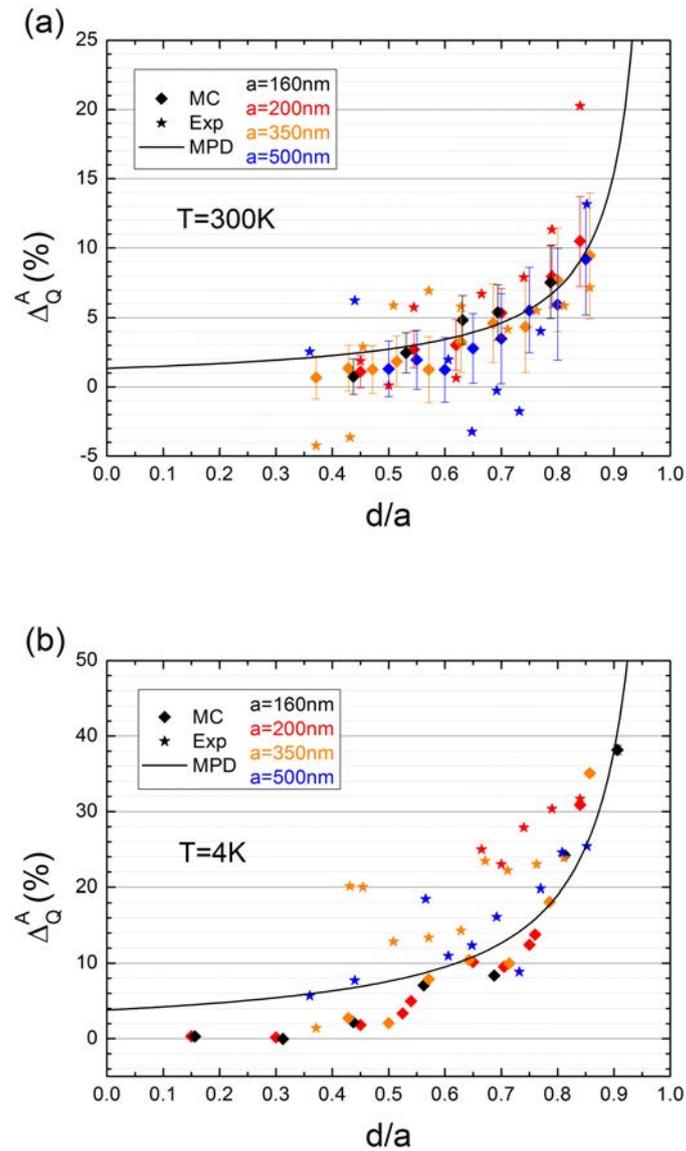


Figure 4.12 – [Monte Carlo] Écarts relatifs entre les conductivités thermiques in-plane de nanofilms à pores cylindriques en fonction de la disposition des pores. (a) À température ambiante ($T = 300\text{ K}$). (b) À basse température ($T = 4\text{ K}$). Comparaison entre expériences, simulations Monte Carlo et Modèle du Passage Direct (MPD).

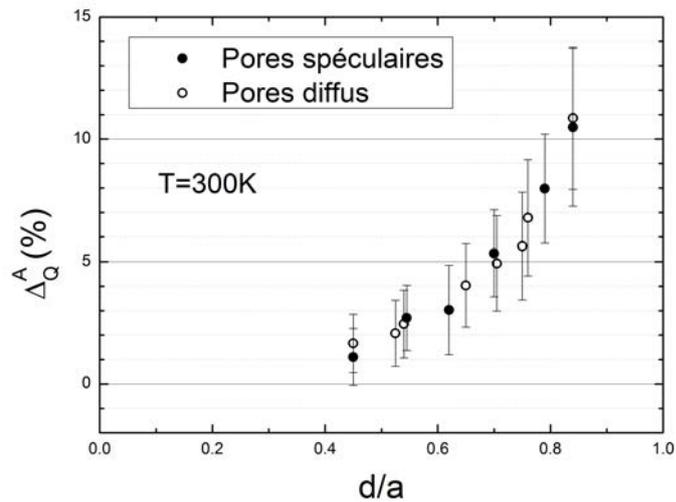


Figure 4.13 – [Monte Carlo] Écarts relatifs entre les conductivités thermiques in-plane de nanofilms à pores cylindriques en fonction de la disposition des pores, comparaison entre pores spéculaires et pores diffus (dimensions de la structure : $h = 145$ nm et $a = 200$ nm).

La figure 4.13 montre que la spécularité des pores a peu d'influence sur la différence de conductivité Δ_Q^A à température ambiante. En réalité, la plupart des réflexions par les frontières sont diffuses à cette température. Mais l'application de conditions spéculaires sur les pores ne remet pas en cause les interprétations développées dans cette partie car Δ_Q^A est peu affecté. À basse température, la plupart des réflexions sont spéculaires en raison des grandes longueurs d'onde des phonons (de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres d'après l'approche proposée par Dames et Chen [70]), les conditions spéculaires appliquées sur les pores en MC sont donc pleinement justifiées.

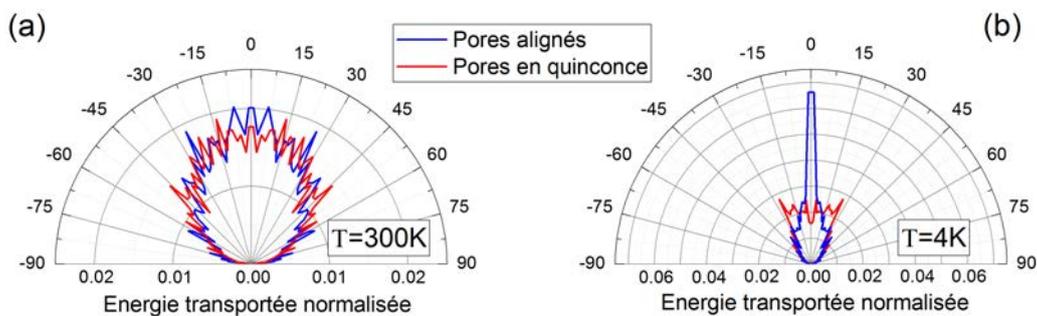


Figure 4.14 – [Monte Carlo] Distribution normée de l'angle des phonons par rapport au flux global à la sortie d'un nanofilm à pores cylindriques, comparaison entre pores alignés et en quinconce. (a) À température ambiante ($T = 300$ K). (b) À basse température ($T = 4$ K). Représentations en coordonnées polaires. Les dimensions des systèmes sont $h = 145$ nm, $a = 160$ nm et $d = 126$ nm.

Avec la méthode MC, la direction de propagation des phonons sortant du système peut égale-

ment être extraite d’une simulation, dans le but de mettre en évidence des directions de propagations préférentielles dans les nanostructures. Cela permet par exemple d’étudier la focalisation des phonons (“phonon focusing”, *cf* introduction), ou encore d’estimer s’il est possible de créer un flux de phonons unidirectionnel, ce qui est un challenge expérimental, grâce à des structures périodiques [19].

Les vitesses des phonons entrant dans le thermostat froid peuvent être enregistrés pendant la simulation une fois le gradient de température établi. Grâce à la température de référence, le nombre de particules à modéliser pour représenter l’énergie correspondant la température froide est faible. Par conséquent, une grande partie des phonons ($\sim 2/3$) entrant dans la cellule froide provient de la cellule chaude et a traversé la totalité de la nanostructure. Leur direction de sortie peut être obtenue à partir des composantes de leur vecteur vitesse final, sauvegardées avant l’application des thermostats qui efface les particules dans la dernière cellule. La distribution statistique des directions donne ensuite des informations sur d’éventuels effets directionnels. Les particules modélisées en MC étant des paquets de phonons de même énergie E_{Bundle} , la distribution en nombre de phonons représente directement la distribution en énergie.

La distribution de l’angle de sortie des phonons par rapport à la direction du flux de chaleur pour une structure de dimensions $a = 160$ nm et $d = 126$ nm est tracée en coordonnées polaires sur la figure 4.14. À $T = 4$ K (fig. 4.14b), l’effet directionnel est clairement visible dans le cas de pores alignés. Quand les pores sont en quinconce, peu de phonons sortent de la structure dans la direction du flux global (angle de 0°) car le passage est obstrué. En revanche un pic dans la distribution est visible aux alentours de 30° . À température ambiante, l’effet directionnel existe toujours dans le cas des pores alignés mais il est beaucoup moins prononcé (fig. 4.14a) car le LPM intrinsèque des phonons est plus faible. Les diffusions par impuretés ou processus anharmoniques sont plus fréquentes et rendent la direction de propagation des phonons plus aléatoire. Cela corrobore la plus importante différence de conductivité thermique Δ_Q^A à basse température.

Lorsque les pores sont en quinconce, il existe aussi un passage où les phonons peuvent se propager sans entrer en collision avec un pore, mais il est incliné de 27° par rapport à celui dans le cas aligné (voir fig. 4.15). De plus, il est plus étroit. La largeur du passage dans le cas aligné est égale au neck :

$$L_A = a - d = n \quad (4.6)$$

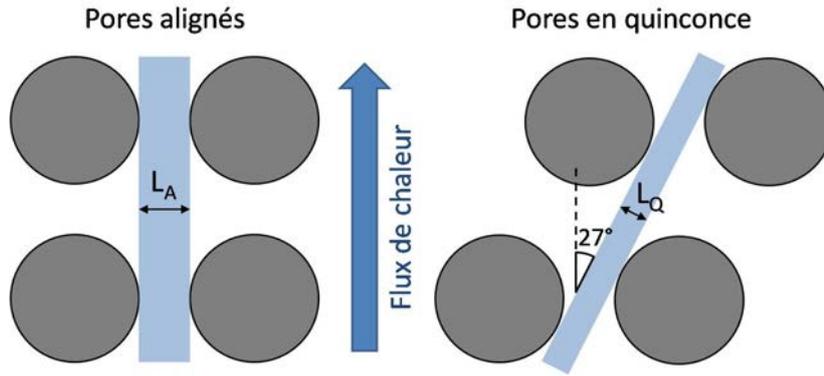


Figure 4.15 – Schéma explicatif du Modèle du Passage Direct (MPD) : chemins en ligne droite pouvant être empruntés par les phonons lors de leur propagation.

Alors que la largeur du passage entre les pores en quinconce vaut

$$L_Q = 2a/\sqrt{5} - d \approx 0,89a - d < n \quad (4.7)$$

Le pic dans la distribution angulaire des phonons visible à basse température dans le cas quinconce (fig. 4.14b) est directement lié à ce passage, dans lequel certains modes peuvent se propager sur de longues distance.

À partir de ces considérations, un modèle, appelé Modèle du Passage Direct (MPD), a été développé pour décrire le transport de chaleur dans les deux types de structures et ainsi caractériser la différence de conductivité. En première approximation, on suppose que les conductivités thermiques des PnC à pores alignés ou en quinconce varient toutes deux selon une même loi

$$\kappa \propto L^\alpha \quad (4.8)$$

avec L la largeur du passage pour chaque réseau de pores (éqs. 4.6 et 4.7) et α un paramètre à déterminer. Le facteur de proportionnalité est présumé être le même pour les deux types de structures.

Avec ce modèle simple, la conductivité devient nulle quand la largeur du passage tend vers 0. Avec des pores alignés, cela doit effectivement être le cas car $L_A = 0$ signifie que le neck est nul, et donc que le diamètre des pores vaut au moins la période. Dans cette configuration, le matériau n'est plus continu et, en l'absence de transport convectif et radiatif, la chaleur ne peut pas être transportée d'un thermostat à l'autre. En revanche, dans le cas des pores en quinconce, lorsque $L_Q = 0$, le neck vaut $n_{(L_Q=0)} = a(1 - 2/\sqrt{5}) > 0$, le matériau est donc toujours continu. La conductivité doit donc être différente de 0. Afin de se débarrasser de cet artifice du modèle simple, un facteur de correction pour la porosité est appliqué, par analogie avec le modèle d'Eucken [149]. Les ex-

pressions des conductivités thermiques dans les cas de pores alignés ou en quinconce deviennent

$$\kappa_A \propto n^\alpha \quad (4.9)$$

$$\kappa_Q \propto \left[L_Q + n_{(L_Q=0)} \left(\frac{\phi_{(L_Q=0)}}{\phi_{(n=0)}} \right)^2 \right]^\alpha \propto \left[\frac{2a}{\sqrt{5}} - d + a \left(1 - \frac{2}{\sqrt{5}} \right) \times \frac{16}{25} \right]^\alpha \quad (4.10)$$

avec $\phi_{(L_Q=0)} = \pi/5$ la porosité pour $L_Q = 0$ (avec $n_{(L_Q=0)} = a(1 - 2/\sqrt{5})$) et $\phi_{(n=0)} = \pi/4$ la porosité pour $n = 0$. Le facteur de proportionnalité s'annule lorsqu'on calcule l'écart relatif entre ces deux conductivités, qui peut être exprimé uniquement en fonction de d/a :

$$\Delta_Q^A = 1 - \left[\frac{\frac{2}{\sqrt{5}} - \frac{d}{a} + \frac{16}{25} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{5}} \right)}{1 - \frac{d}{a}} \right]^\alpha \quad (4.11)$$

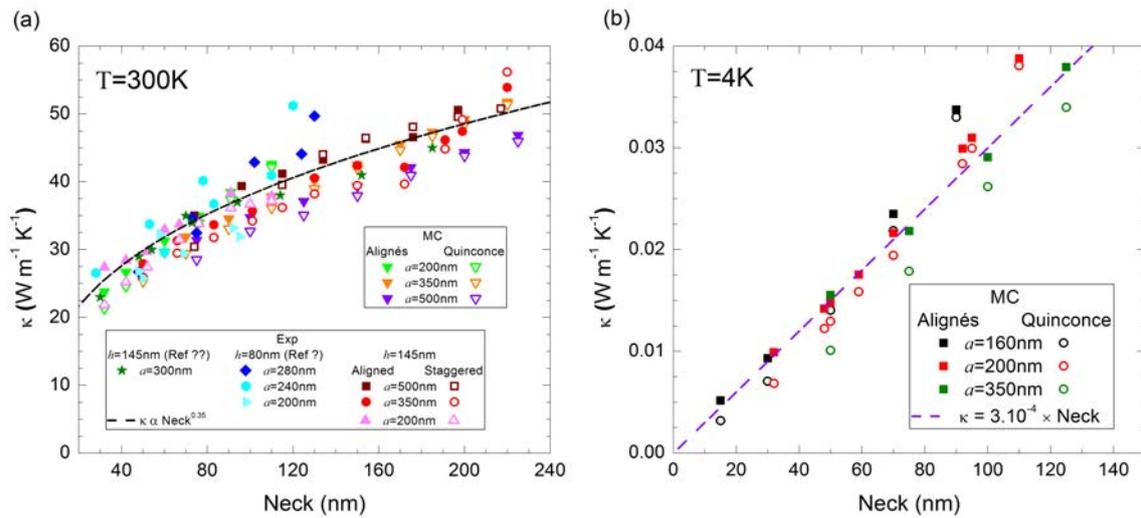


Figure 4.16 – [Monte Carlo] Approximation de la conductivité thermique in-plane des nanofilms à pores cylindriques utilisée dans le Modèle du Passage Direct. (a) T = 300 K. (b) T = 4 K.

Afin de déterminer la valeur du paramètre α , des résultats expérimentaux et numériques de conductivité thermique de nanofilms à pores cylindriques de dimensions variées sont tracés sur la figure 4.16. À température ambiante, l'ensemble des points suit une tendance générale $\kappa \propto n^{0,35}$ ($\alpha = 0,35$), que les pores soient alignés ou en quinconce (fig. 4.16a). En revanche, à T = 4 K (fig. 4.16b), d'après les résultats des simulations MC, l'évolution de κ en fonction du neck est approximativement linéaire ($\alpha = 1$).

Le MPD est comparé aux valeurs numériques et expérimentales de Δ_Q^A sur la figure 4.12. Il reproduit bien l'évolution de Δ_Q^A en fonction de d/a . De plus, il prédit que la différence relative de conductivité est plus grande à basse température.

4.4 Modèle général pour les membranes à pores cylindriques périodiques

Après avoir vu et quantifié les différents phénomènes à l'origine de la réduction du transport de chaleur dans les structures nanoporeuses, un modèle général pour la conductivité thermique des PnC est développé dans cette partie. Dans un premier temps, des nanofilms à pores cylindriques périodiques, alignés et spéculaires sont étudiés. Tout d'abord, la conductivité thermique de PnC ayant une hauteur $h = 145$ nm et différentes périodes est tracée en fonction de la densité de surfaces sur la figure 4.17a. Les résultats suivent globalement la même tendance, mais une légère influence de la période est observée. Avec des membranes de différentes hauteurs, la généralisation des résultats avec le paramètre S_{diff}/V fonctionne encore moins bien (fig. 4.17b). Les conductivités divergent en fonction de l'épaisseur du film lorsque S_{diff}/V devient faible (*i.e.* quand le diamètre des pores est petit devant la période).

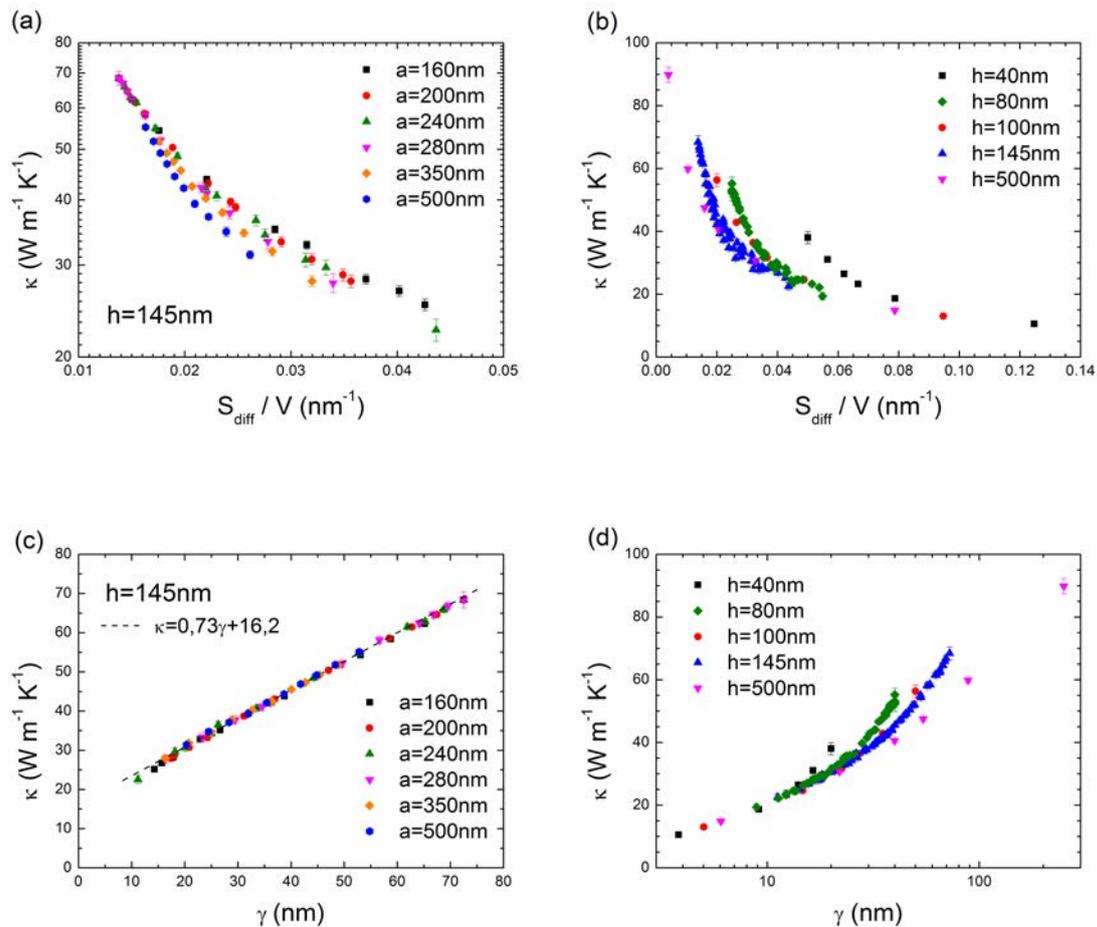


Figure 4.17 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane de nanofilms de Silicium cristallin contenant des nanopores cylindriques périodiques. (a) Conductivité thermique en fonction du ratio S_{diff}/V pour une hauteur de nanofilm $h = 145$ nm et différentes périodes du réseau de pores. (b) Conductivité thermique en fonction du ratio S_{diff}/V pour différentes épaisseurs de nanofilms et périodes. (c) Conductivité thermique en fonction du paramètre γ pour $h = 145$ nm et différentes périodes. (d) Conductivité thermique en fonction du paramètre γ pour différentes épaisseurs et périodes.

Nous avons vu précédemment que la densité de surface ne suffit pas toujours à décrire le transport thermique dans toutes les nanostructures. Il est également important de prendre en considération la largeur du passage entre les pores, c'est à dire le neck (voir section 3.4). Plus ce dernier est petit et plus le transport de chaleur est réduit. On construit ainsi un paramètre γ défini par

$$\gamma = \frac{V}{S_{\text{diff}}} \left(\frac{n}{a} \right)^{1/3} \quad (4.12)$$

Ce paramètre a la dimension d'une longueur, qui est la longueur caractéristique de la structure, dépendant de la densité de surfaces de diffusions et de la taille des pores. La conductivité thermique des PnC de hauteur $h = 145$ nm est tracée en fonction de γ sur la figure 4.17c. Les résultats pour différentes périodes sont suivent exactement la même courbe. De surcroît, sur la gamme de dimensions étudiées ici, la tendance générale de l'évolution de κ en fonction de γ est linéaire et peut être approchée par

$$\kappa = 0,73\gamma + 16,2 \quad (4.13)$$

avec γ en nanomètres et κ en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Lorsque γ tend vers 0 (c'est-à-dire quand le neck et/ou le volume de matière deviennent très petits), cette loi prévoit une conductivité non nulle ($16,2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$). Pourtant, elle devrait tendre vers 0. La tendance linéaire n'est donc valable que pour des dimensions caractéristiques $\gtrsim 10$ nm. Pour de faibles γ , on s'attend à ce que la conductivité diminue plus fortement. Les prémices de ce changement de comportement sont d'ailleurs visibles sur la figure 4.17c pour $\gamma < 20$ nm.

En revanche, le paramètre γ échoue à décrire la conductivité thermique de PnC de différentes épaisseurs (fig. 4.17d). La conductivité diverge encore lorsque γ devient grand, ce qui correspond à une faible densité de surface et donc un petit diamètre de pores. Lorsque le diamètre des pores devient petit, la réduction de la conductivité est en grande partie due aux surfaces de diffusion du nanofilm (parois inférieure et supérieure), dont l'orientation (parallèle au flux) est différente de celle des surfaces des pores (perpendiculaires au flux). Il faut donc prendre en compte dans le modèle la différence d'orientation des différentes surfaces de diffusion mise en avant dans la partie 4.2. Pour cela, on pondère la surface de diffusion des parois du nanofils par un coefficient β dans le calcul de la densité de surfaces (éq. 4.2), ce qui donne une valeur corrigée

$$\left(\frac{S_{\text{diff}}^*}{V} \right)_{\text{PnC}} = \frac{\pi d h + 2\beta (a^2 - \pi d^2 / 4)}{h a^2 (1 - \phi)} \quad (4.14)$$

On peut ensuite calculer le paramètre corrigé γ^* en remplaçant S_{diff} par S_{diff}^* dans l'équation 4.12.

D'après la figure 4.6, dans le cas de surfaces parallèles diffuses et de surfaces perpendiculaires spéculaires, les surfaces perpendiculaires sont deux fois plus résistives que les surfaces parallèles. On choisit donc $\beta = 0,5$.

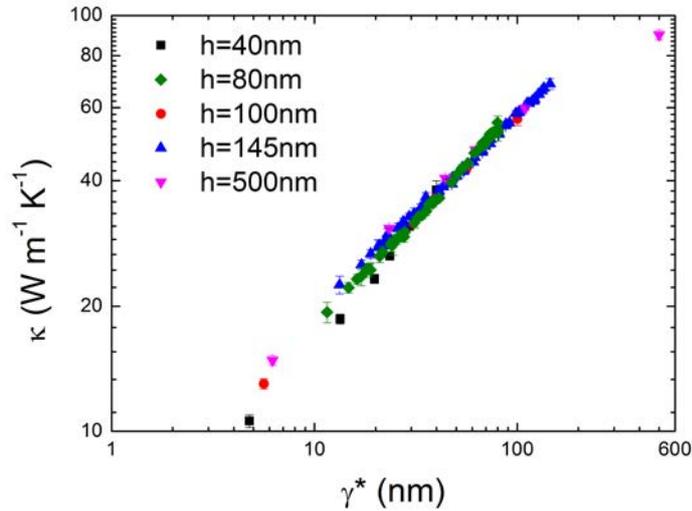


Figure 4.18 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane de nanofilms à pores cylindriques périodiques (pour différentes épaisseurs et périodes) en fonction du paramètre γ^* prenant en compte l'orientation des surfaces de diffusions avec $\beta = 0,5$.

On parvient à mieux généraliser la conductivité thermique avec γ^* (fig. 4.18). La conductivité ne diverge plus lorsque les parois du nanofilms deviennent plus importante que les surfaces des pores. En revanche, un léger écart est observé lorsque γ^* devient petit (*i.e.* quand le diamètre des pores devient grand). Cet écart n'apparaissait pas avec γ comme paramètre de contrôle (voir fig. 4.17d).

Pour les PnC ayant des pores de grands diamètres (surtout quand le diamètre devient proche de la période), des effets directionnels peuvent exister car les phonons sont guidés entre les pores (voir partie 4.3). Dans ce cas, les surfaces des pores sont moins résistives au flux car elles aident les phonons à se propager dans le passage entre les pores (fig. 4.19a). Il n'est alors plus nécessaire de pondérer les surfaces supérieure et inférieure du nanofilm pour prendre en compte leur orientation. Les surfaces du film et des pores ont à peu près la même résistivité thermique. Il existe donc deux régimes :

- Le régime directionnel, lorsque le diamètre des pores est assez important pour guider les phonons dans le passage entre les pores (fig. 4.19a). Dans ce cas, les surfaces parallèles sont aussi résistives que celles des pores et le paramètre γ suffit à décrire la conductivité thermique.

- Le régime isotrope, lorsque le diamètre des pores est trop petit pour guider les phonons, ces derniers ont alors une direction plus aléatoire (fig. 4.19b) et les surfaces des pores sont plus résistives que celles du nanofilm. Le paramètre de contrôle doit alors être choisi comme γ^* .

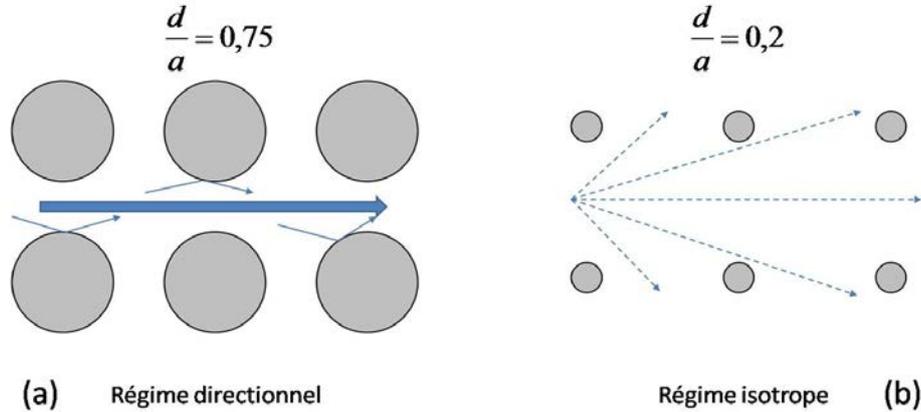


Figure 4.19 – Schéma des régimes directionnel (a) et isotrope (b) dans les milieux à pores cylindriques périodiques alignés. Le régime directionnel apparaît plus facilement lorsque d/a est grand.

Pour distinguer ces deux régimes, il faut mettre en place des critères nécessaires à l'apparition des effets directionnels :

$$\frac{d}{a} > 0,5 \quad (4.15)$$

$$n \ll \Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}} \quad (4.16)$$

$$\frac{h}{n} \gg 1 \quad (4.17)$$

Le premier critère traduit la nécessité d'avoir des pores de diamètre assez important pour guider les phonons dans le passage existant entre les pores alignés. Le deuxième indique que la longueur caractéristique de la nanostructure doit être plus petite que le LPM intrinsèque dominant des phonons (~ 300 nm à $T = 300$ K), sinon les diffusions intrinsèques détruisent les effets directionnels en changeant régulièrement la direction de propagation des phonons. Le dernier critère compare la hauteur du nanofilm au neck. Pour que les phonons puissent se propager entre les pores sans être déviés, il faut qu'ils soient plus souvent diffusés par les pores que par les parois du nanofilm, car les parois du nanofilms parallèle au flux renvoient les phonons dans des directions aléatoires selon x et y . Si ces 3 critères sont remplis, le système appartient au régime directionnel, sinon il fait partie du régime isotrope.

Si on trie les systèmes selon ces 3 critères et qu'on trace la conductivité en fonction de γ pour les systèmes du régime directionnel et en fonction de γ^* pour les systèmes du régime isotrope, on peut enfin définir une loi de comportement pour la conductivité thermique (fig. 4.20). Pour le

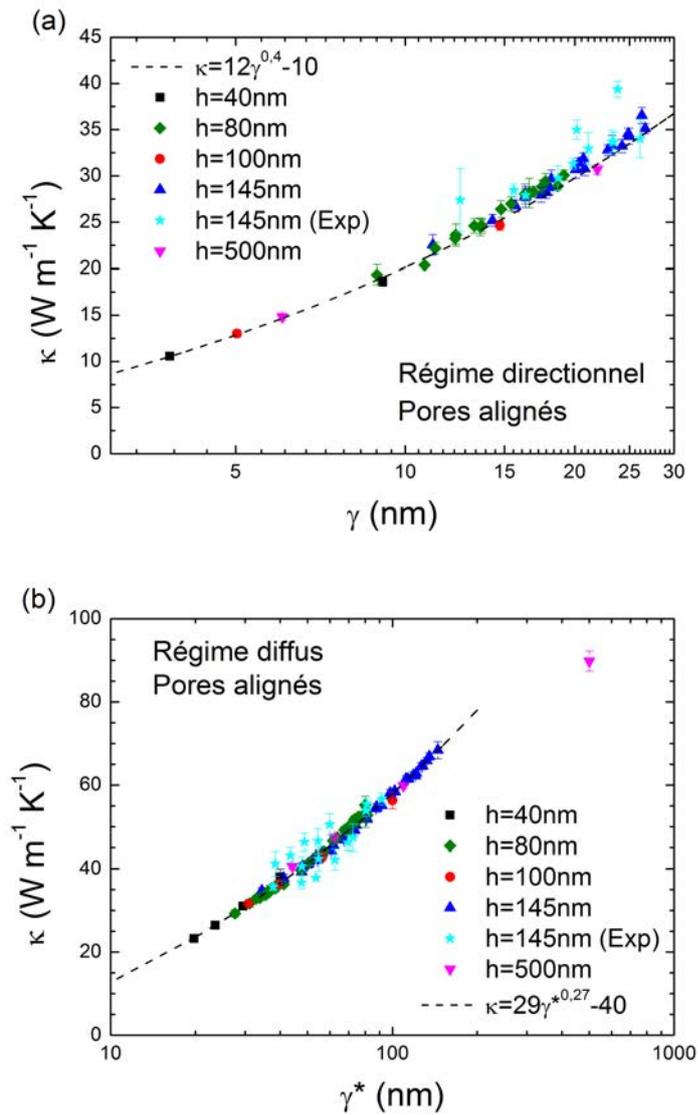


Figure 4.20 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane des nanofilms à pores cylindriques alignés en fonction du paramètre γ ou γ^* selon les critères définis par les équations 4.15 à 4.17, pores alignés et spéculaires.

régime directionnel et dans la gamme de dimensions étudiées ici, la conductivité peut s'écrire

$$\kappa = 12\gamma^{0,4} - 10 \quad (4.18)$$

avec γ en nanomètres et κ en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. La conductivité dans le régime isotrope prend la forme

$$\kappa = 29 \gamma^{*0,27} - 40 \quad (4.19)$$

Avec des pores en quinconce, les effets directionnels principaux ne peuvent pas apparaitre car les pores décalées d'une demi-période bouchent le passage (voir section 4.3). Le paramètre γ^* est alors suffisant pour décrire le transport de chaleur sur toute la gamme de dimensions étudiée avec la méthode de Monte Carlo (voir fig. 4.21). Pour être cohérent avec la construction du modèle défini plus haut, le neck qui intervient dans la définition de γ (éq. 4.12) et qui représente la part de la section de passage obstruée par les pores est remplacé par la largeur L_Q (éq. 4.7) du passage entre les pores en quinconce. La conductivité thermique suit également une loi unique donnée par

$$\kappa_Q = 4,2 \gamma^{*0,55} + 5,9 \quad (4.20)$$

Ces relations donnant l'évolution de la conductivité de différents types de PnC en fonction du paramètre γ ou γ^* n'ont pas vocation à décrire des phénomènes physiques, mais plutôt à faciliter la comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et numériques sur des structures similaires.

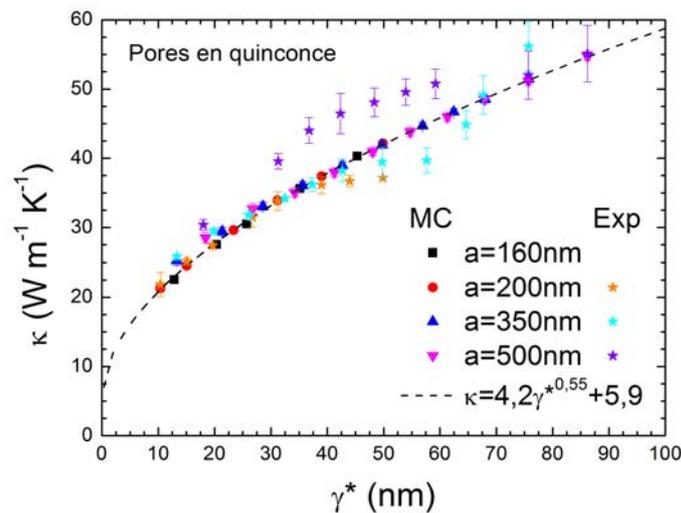


Figure 4.21 – [Monte Carlo] Conductivité thermique in-plane de nanofilms à pores cylindriques en quinconce (spéculaires) en fonction du paramètre γ^* . La hauteur des nanofilms est de 145 nm. Valeurs expérimentales tirées de [154]

Synthèse du chapitre

- À température ambiante, les modifications des propriétés des phonons dans les structures appelées cristaux phononiques sont minimales et n'ont quasiment aucune influence sur le transport thermique.
- L'orientation des surfaces joue un rôle essentiel pour le transport de chaleur : une surface perpendiculaire au flux oppose davantage de résistance thermique qu'une surface parallèle.
- La disposition des pores est également importante car certaines configurations peuvent ouvrir des passages directs pour les phonons.
- La conductivité thermique des nanofilms à pores cylindriques peut être généralisée avec les paramètres γ et γ^* .

Chapter 5

Nanofils

Sommaire

5.1 Évolution radiale des propriétés thermiques dans les nanofils	118
5.1.1 Conductivité thermique	119
5.1.2 Densité d'états	122
5.2 Réseaux de nanofils	124
5.2.1 Conductivité thermique par Dynamique Moléculaire	126
5.2.2 Modèle des résistances thermiques	128
5.2.3 Réseaux de nanofils anisotropes	131

Dans ce chapitre, les propriétés thermiques de structures composées de nanofils sont étudiées. Il est connu que la conductivité thermique des nanofils de Silicium est réduite comparée à celle du Silicium massif [4; 109; 155–158]. De plus, les nanofils peuvent actuellement être incorporés dans les appareils électroniques ou thermoélectriques [8; 15; 159]. Des modes de surfaces ont été mis en évidence dans certains nanofils [112]. L'importance de l'état de la surface du nanofil pour le transport de chaleur a par ailleurs été confirmée par différents auteurs [6; 160]. Des structures composées de plusieurs nanofils, interconnectés ou non, ont également été étudiées [8; 9; 15; 161; 162]. Enfin, les propriétés thermiques de nanofils modulés ou de nanofils “core/shell” (faits d'un cœur cristallin et d'une couche extérieure amorphe) ont été calculées [163; 164].

Dans ce chapitre, l'évolution radiale de la conductivité thermique et de la densité d'états dans un nanofil cylindrique est d'abord présentée. Puis des structures complexes composées de nanofils interconnectés et appelées réseaux de nanofils sont modélisées. Ces dernières nanostructures peuvent être élaborées expérimentalement [162; 165] et pourraient avoir des applications diverses dans le domaine de la thermoélectricité [4; 6; 81; 166], de la nanoélectronique [8–10] ou encore pour la catalyse de réactions chimiques [15; 16].

5.1 Évolution radiale des propriétés thermiques dans les nanofils

En divisant un système cylindrique en plusieurs couches concentriques d'axe z (l'axe du nanofil), une simulation NEMD peut aussi donner l'évolution radiale du flux le long d'un nanofil. Le flux de chaleur est calculé dans chaque couche en ne prenant en compte que les atomes se trouvant dans les régions concernées et en le divisant par le volume approprié (éq. 1.45). En considérant que le gradient de température est le même pour toutes les couches, on peut en déduire le comportement de la conductivité thermique en fonction de la position radiale dans le nanofil.

De la même façon qu'en NEMD, la division d'un système cylindrique en plusieurs couches concentriques orientées selon la direction du gradient de température permet d'obtenir l'évolution radiale du flux dans un nanofil à partir d'une simulation MC. Le flux de chaleur est calculé dans chaque couche en considérant uniquement les phonons se trouvant dans les zones en question et en le divisant par le volume adéquat (éq. 2.46). Le gradient de température étant le même pour toutes les couches, l'évolution radiale de la conductivité peut être déterminée.

La surface en périphérie du nanofil est choisie purement diffusive en MC. En DM, elle est lisse et partiellement spéculaire (voir partie 6.1) car la reconstruction de la surface se fait sans que l'on impose une quelconque rugosité. Le diamètre des nanofils est limité à quelques nanomètres en

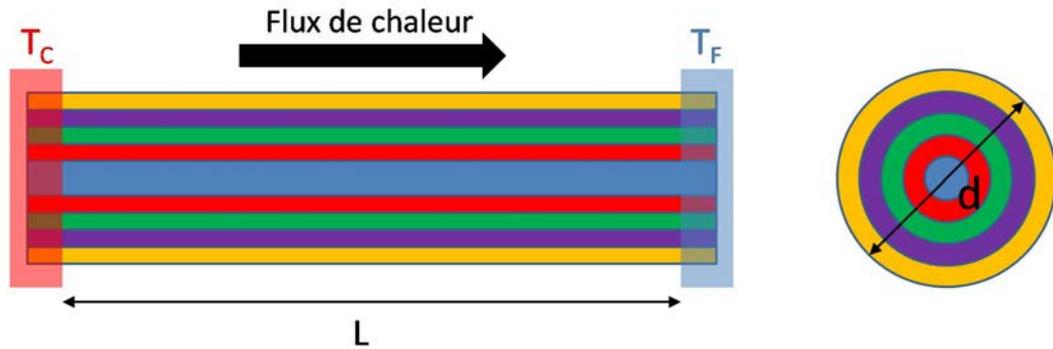


Figure 5.1 – Schéma du découpage en couches concentriques d'un nanofil cylindrique pour obtenir l'évolution radiale de la conductivité.

DM en raison de l'augmentation du temps de calcul avec le nombre d'atomes à modéliser. La distance entre les deux thermostats est fixée à environ 250 nm, ce qui est suffisant pour éviter une part significative de transport balistique (les diffusions par les surfaces rétablissent le régime diffusif). Avec la méthode MC, des diamètres plus grands peuvent être étudiés. La longueur est alors fixée en fonction du diamètre afin d'éviter le transport balistique. Pour tous les nanofils étudiés, et avec les deux méthodes, le système est divisé en 5 couches concentriques (voir fig. 5.1).

5.1.1 Conductivité thermique

Les résultats donnés par les deux méthodes pour des diamètres extrêmement ténus ($d < 11$ nm) sont rassemblés sur la figure 5.2. Rappelons que pour des dimensions si petites, la méthode MC est à la limite de son domaine de validité car les modifications des propriétés des phonons (relations de dispersion et temps de vie) ne sont pas modélisées. Néanmoins, les deux méthodes donnent la même tendance : la conductivité est maximale au centre du nanofil et décroît lorsqu'on s'approche de la surface. Cela peut naturellement s'expliquer avec les rétrodiffusions des phonons causées par la surface externe du fil. Les phonons circulant au centre du nanofil ont moins de chance de rencontrer la surface que ceux se propageant dans la couche externe. Il y a donc plus de backscattering dans les couches extérieures, ce qui induit une plus grande résistance thermique dans ces zones.

Les lignes pointillées représentent la conductivité totale du nanofil le long de son axe. Elle est calculée avec le flux total, mais peut également être retrouvée en faisant la moyenne des conductivités dans chaque couche pondérées par le volume de la couche correspondante. Les deux méthodes numériques donnent des valeurs sensiblement différentes, ce qui est dû à la différence de spécularité des surfaces en DM et en MC, comme cela sera clairement détaillé dans la partie 6.1. En raison de la forte spécularité des surfaces lisses en DM, la conductivité obtenue avec

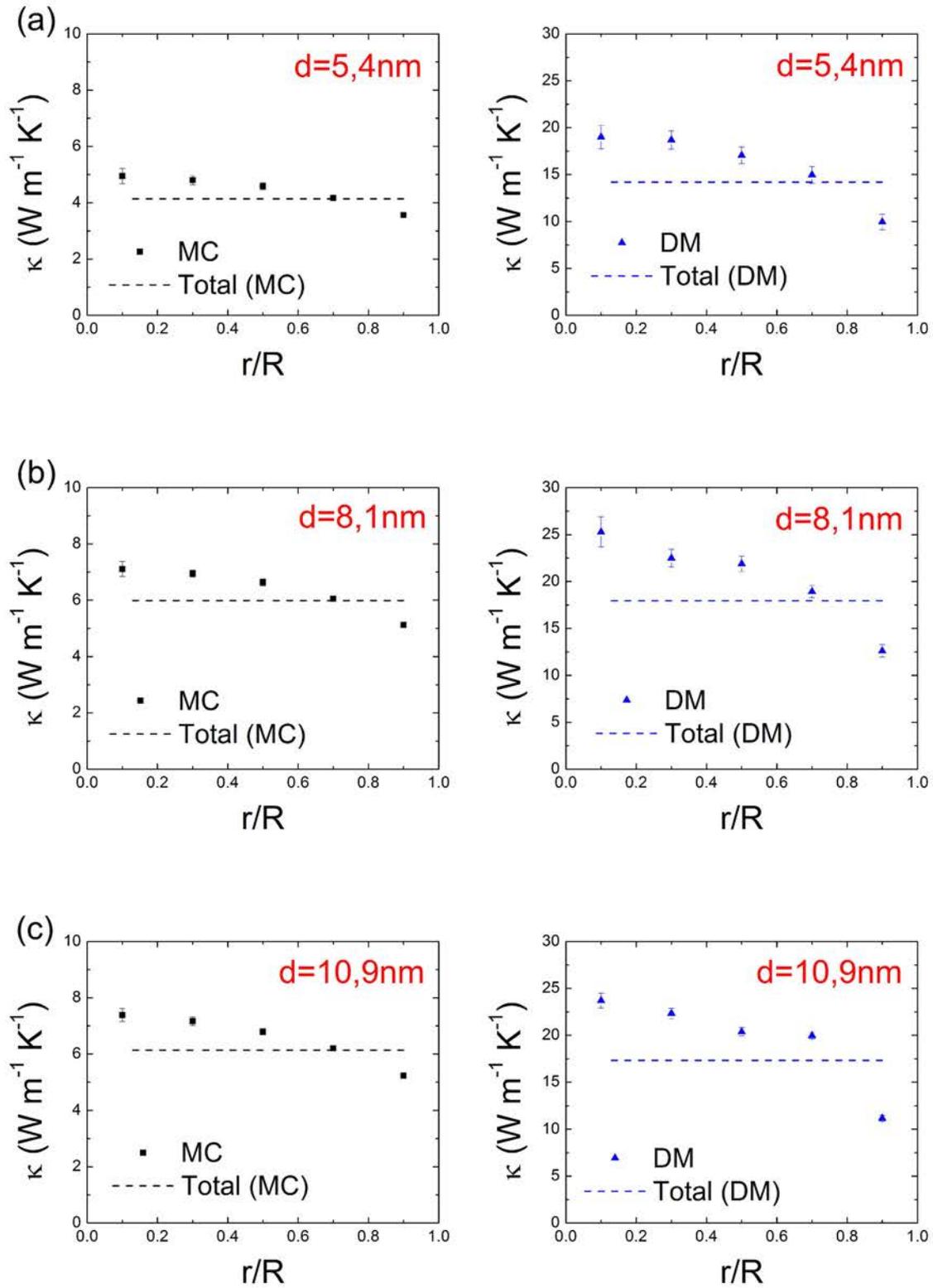


Figure 5.2 – [Monte Carlo (gauche) et Dynamique Moléculaire (droite)] Évolution radiale de la conductivité thermique dans les nanofils, calculée avec les deux méthodes numériques.

cette méthode est toujours supérieure à celle donnée par la méthode MC avec des surfaces purement diffusives. Pour comparer quantitativement les résultats, il faut donc les normaliser.

C'est ce qui a été fait sur la figure 5.3. La conductivité de chaque couche est divisée par la valeur maximale (celle au centre du nanofil, pour $r/R = 0, 1$). Le gradient de température étant le même pour chaque couche, la conductivité est proportionnelle au flux de chaleur. Il est donc équivalent de parler de conductivité normalisée ou de flux normalisé. Les deux méthodes donnent toujours la même tendance, mais la réduction relative du flux dans la couche la plus proche de la surface est plus prononcée en DM ($\sim 50\%$) qu'en MC ($\sim 30\%$). Ce résultat est inattendu, étant donné que les surfaces sont plus spéculaires en DM. L'effet du backscattering dans les couches externes devrait être plus visible avec la méthode MC. Un autre effet intervient sûrement en DM.

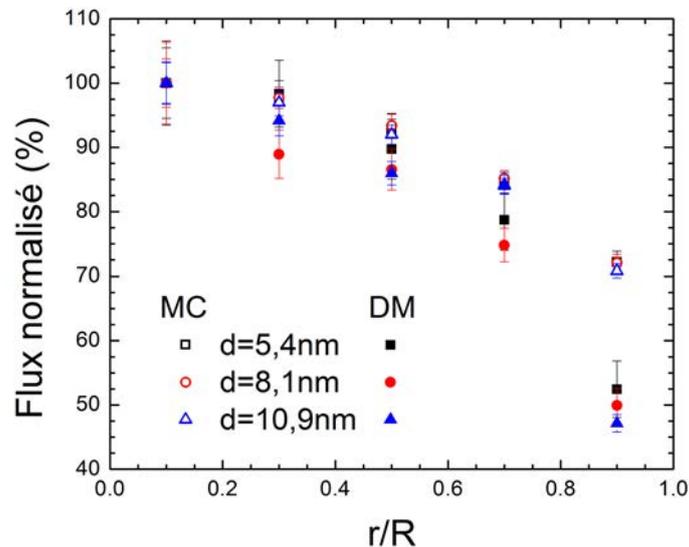


Figure 5.3 – [Monte Carlo et Dynamique Moléculaire] Évolution radiale du flux de chaleur dans les nanofils. Les valeurs sont normalisées par le flux maximal, atteint au centre des nanofils (en $r/R = 0, 1$).

Sur la figure 5.3, on remarque aussi que la réduction relative du transport de chaleur dans les couches extérieures semble indépendante du diamètre du nanofil. Cette observation est faite avec les deux méthodes. Pourtant, si cette réduction est vraiment due au backscattering plus important aux abords de la surface, elle devrait s'atténuer puis disparaître en augmentant le diamètre du nanofil, car les diffusions intrinsèques deviennent plus fréquentes que les diffusions par les surfaces et le LPM intrinsèque est le même dans tout le nanofil.

Afin de vérifier que la diminution de la conductivité proche de la surface est bien due au phénomène décrit plus haut, des diamètres beaucoup plus larges ont été modélisés avec la méthode MC. Sur la figure 5.4, le flux normalisé est tracé en fonction du rayon local pour des diamètres

allant de 2 nm à 20 μm . Pour $d = 1 \mu\text{m}$, la réduction de la conductivité dans la couche est toujours aussi marquée que pour les faibles diamètres ($\sim 25 - 30\%$).

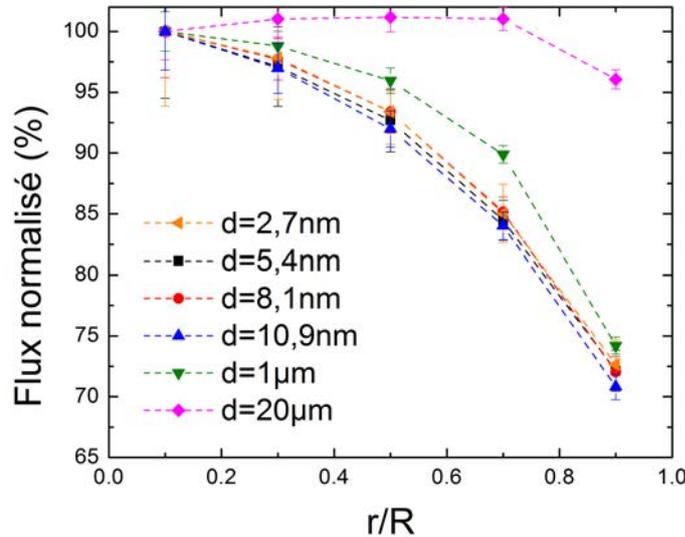


Figure 5.4 – [Monte Carlo] Évolution radiale du flux de chaleur dans les nanofils quand le diamètre devient large. Les valeurs sont normalisées par le flux maximal, atteint au centre des nanofils (en $r/R = 0, 1$).

En revanche, pour $d = 20 \mu\text{m}$, la conductivité est quasiment constante dans tout le nanofil. Seule une légère réduction (environ 5%) est observée dans la dernière couche, bien que le diamètre du fil soit largement supérieur au LPM intrinsèque dominant ($\sim 300 \text{ nm}$). Avec un tel diamètre, l'épaisseur de chaque couche est de $2 \mu\text{m}$. Dans les simulations MC, certains phonons ont des LPM intrinsèques de quelques micromètres et contribuent quand même de façon non négligeable au transport thermique (voir fig. 2.18). Pour ces phonons, une épaisseur de couche de $2 \mu\text{m}$ n'est pas suffisante pour masquer totalement les effets des diffusions par les surfaces.

5.1.2 Densité d'états

En dépit de la plus forte spécularité des surfaces en DM, la réduction de la conductivité dans la couche extérieure calculée avec cette méthode est plus importante qu'avec la méthode MC. La principale différence entre ces deux méthodes réside dans la modélisation des modifications des propriétés des phonons dans les nanostructures, qui n'est pas faite en MC. Nous avons donc calculé les densités d'états dans les différentes couches avec la DM.

Elles sont comparées sur la figure 5.5. Dans les couches internes, la DOS est exactement la même que celle du Silicium cristallin massif. Seule la dernière couche possède une DOS bien différente. Une forte réduction du pic TO est observée, ainsi qu'un décalage de chaque pic vers

de plus basses fréquences (“redshift”). Les phonons auront donc tendance à transporter moins d’énergie. De plus, la pente de la densité d’états à basse fréquence est plus forte que dans le cas du c-Si massif, ce qui se traduit par une vitesse de groupe un peu moins élevée. Ces phénomènes ont donc pour effet de réduire le transport de chaleur. La DOS totale du nanofil (ligne pointillée) étant une moyenne des DOS des différentes couches, les modifications par rapport au Silicium massif sont légères, comme observé dans la partie 6.1.

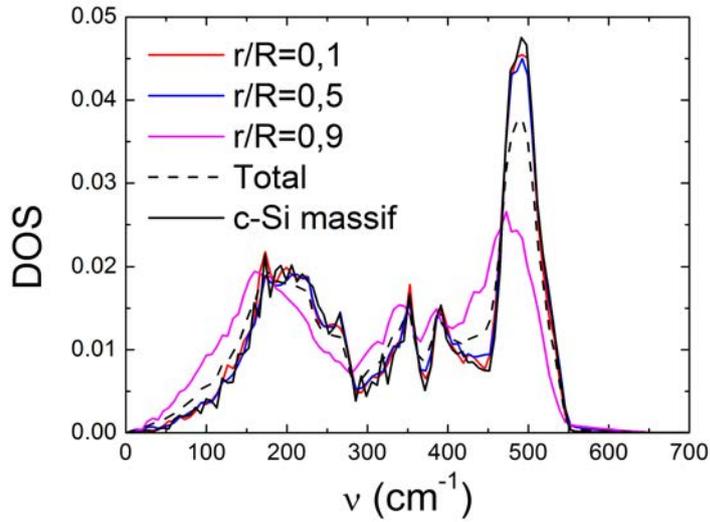


Figure 5.5 – [Dynamique Moléculaire] Évolution radiale de la densité d’états dans un nanofil de diamètre $d = 5,4$ nm.

En réalité, la DOS de la couche externe ressemble fortement à celle du Silicium amorphe massif (voir fig. 5.6). La réduction du pic TO et le décalage vers les plus basses fréquences sont similaires. La principale différence entre les deux est localisée entre 300 et 400 cm^{-1} , au niveau des pics LA et LO. Ces derniers sont lissés dans le Silicium amorphe, alors qu’ils sont toujours visibles dans la dernière couche du nanofil. Quoi qu’il en soit, la DOS de la couche externe du nanofil est plus proche de celle du a-Si que de celle du c-Si. La conductivité du Silicium amorphe étant bien moindre que celle du Silicium cristallin, il est normal que la conductivité dans la dernière couche soit plus faible qu’au centre du nanofil.

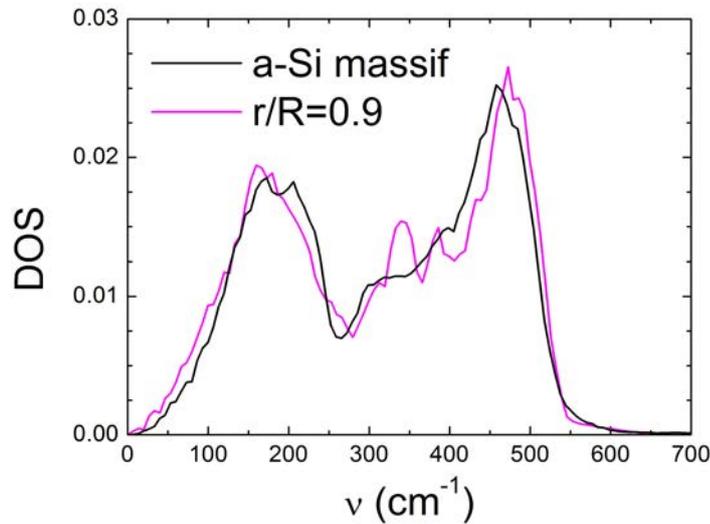


Figure 5.6 – [Dynamique Moléculaire] Comparaison de la densité d'états proche de la surface d'un nanofil avec celle du Silicium amorphe massif.

5.2 Réseaux de nanofils

Dans cette partie, des réseaux de nanofils à section carrée $d \times d$ se croisant périodiquement avec un angle de 90° sont étudiés avec la Dynamique Moléculaire. Les résultats de cette partie sont en cours de publication. Deux types de réseaux sont modélisés : des réseaux où les nanofils sont tous dans le même plan (réseaux 2D), et d'autres où les nanofils peuvent être orientés selon les 3 directions de l'espace x , y et z (réseaux 3D). La boîte de simulation contient une seule intersection de nanofils ("nœud"). Dans le cas d'un réseau 2D, deux nanofils se croisent au centre de la boîte (fig. 5.7a), tandis que dans le cas 3D, le nœud est composé de 3 nanofils interconnectés (fig. 5.7b). Pour obtenir un réseau de nanofils à partir de la cellule unitaire de la structure, des conditions périodiques sont appliquées, dans toutes les directions pour les réseaux 3D et dans les directions du plan des nanofils dans le cas 2D (les conditions selon z sont alors fixes). On modélise ainsi des réseaux aux dimensions infinies dans 2 ou 3 directions (figs. 5.7c et d). La période a des réseaux de nanofils correspond à la distance entre deux nœuds.

Ces structures étant poreuses, la conductivité calculée par DM est la conductivité effective. Afin d'évaluer l'amélioration de l'efficacité thermoélectrique du matériau, il est possible de calculer la conductivité équivalente d'un milieu non poreux à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett (éqs. 3.4 et 3.6), qui décrit bien ces structures (voir annexe A.4).

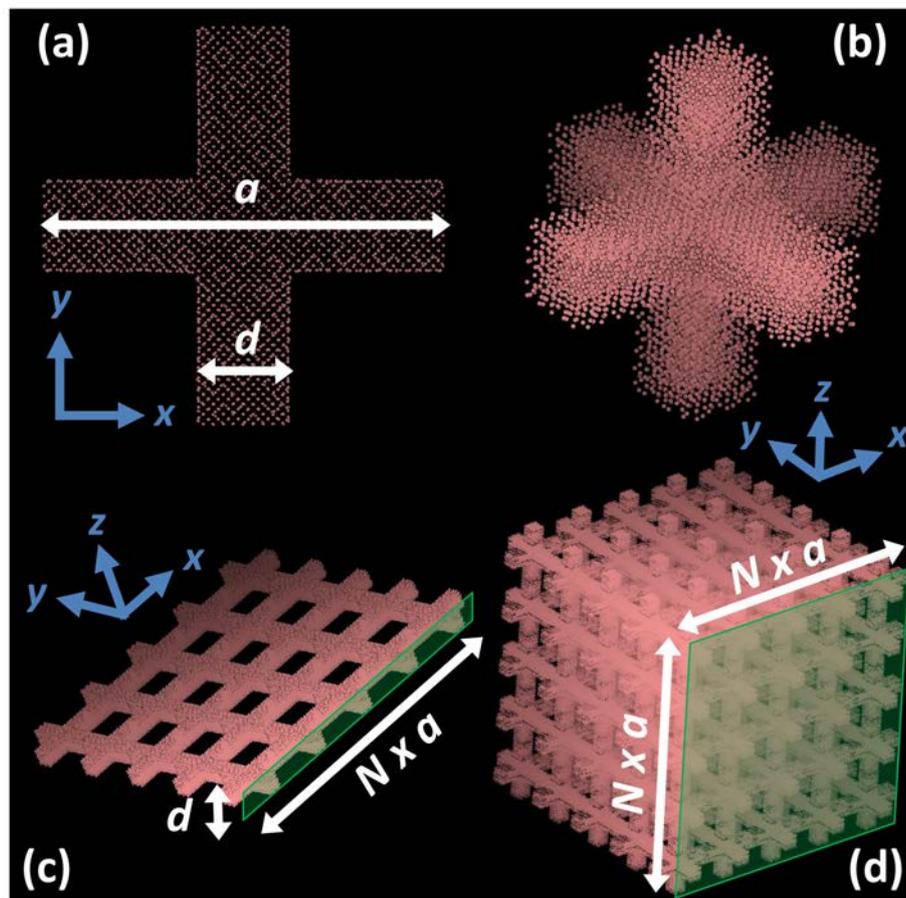


Figure 5.7 – Visualisation avec le logiciel *VMD* [132] des réseaux de nanofils 2D et 3D modélisés avec la DM. Cellule unitaire simulée en DM pour un réseau 2D (a) et 3D (b). (c) Réseau de nanofils 2D, obtenu à partir d’une cellule unitaire (a) en appliquant des conditions périodiques dans les directions x et y . (d) Réseau de nanofils 3D, cellule unitaire (b) avec des conditions périodiques dans toutes les directions.

5.2.1 Conductivité thermique par Dynamique Moléculaire

La conductivité thermique effective de telles structures est tracée sur la figure 5.8 en fonction de la période (pour une largeur de fil constante $d = 2,7$ nm) et de la largeur des nanofils (pour une période constante $a = 21,7$ nm). Premièrement, on remarque que le transport de chaleur est toujours davantage limité dans les réseaux 3D que dans les réseaux 2D. De plus, lorsque la distance séparant les interconnexions augmente, la conductivité thermique diminue, ce qui est normal car la porosité augmente. Pour les réseaux 3D, elle atteint 97% quand $a = 27,1$ nm et $d = 2,7$ nm. Cela explique les valeurs très faibles atteintes par la conductivité effective (jusqu'à $\kappa_{\text{eff}} \approx 0,05$ W m⁻¹ K⁻¹), qui fait apparaître à la fois les effets massifs et nanométriques (voir partie 3.2).

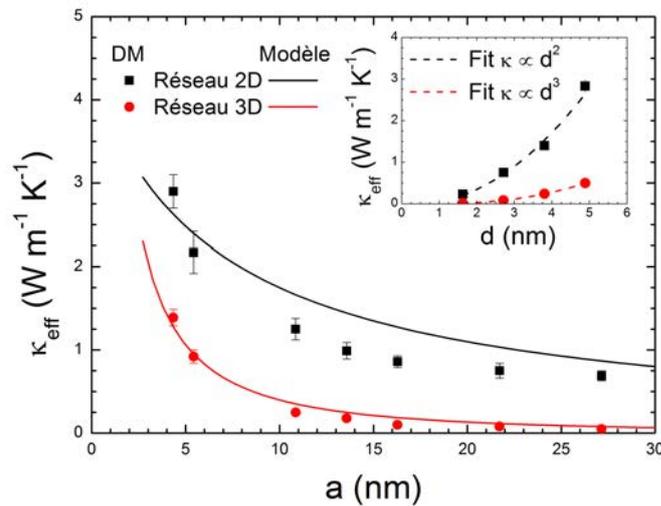


Figure 5.8 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique effective des réseaux de nanofils 2D et 3D en fonction de la période (distance séparant les intersections de nanofils) pour une largeur de fil constante $d = 2,7$ nm, comparaison entre résultats de DM et modèle des résistances thermiques. Les insets montrent l'évolution de κ_{eff} pour une période fixe $a = 21,7$ nm et une largeur de fil variable.

À période constante, la conductivité augmente avec d , ce qui est également logique car (i) la conductivité des nanofils est plus importante si la section est grande et (ii) la porosité diminue quand d augmente. On remarque que l'évolution de κ_{eff} suit une tendance en d^2 pour les réseaux 2D et d^3 pour les réseaux 3D. Cette loi d'évolution est valable tant que $d < a$. Pour $d = a$, la conductivité effective des réseaux 2D et 3D est censée tendre vers celle d'un nanofilm de hauteur d ($\kappa_{\text{eff}} \approx 23$ W m⁻¹ K⁻¹) et celle du Silicium massif ($\kappa_{\text{eff}} \approx 161$ W m⁻¹ K⁻¹), respectivement. Les lignes continues représentées sur le graphique proviennent d'un modèle qui sera décrit par la suite.

Pour comprendre les phénomènes intervenant à l'échelle nanométrique dans ces structures et caractériser leur intérêt en thermoélectricité, il convient de comparer les conductivités équivalentes pour des milieux non poreux κ^* (éq. 3.6). Pour ces systèmes, le facteur lié aux effets massifs

de la porosité vaut $(1 - \phi)/(1 + \phi)$ (voir annexe A.4). La conductivité équivalente des réseaux de nanofils 2D et 3D est tracée en fonction de la distance entre nœuds a sur la figure 5.9a). Elle est comprise entre 3,8 et 6,6 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour les réseaux 2D et entre 2,7 et 3,6 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour les réseaux 3D. Le rendement thermoélectrique peut donc être amélioré de presque 2 ordres de grandeur, sous réserve que le transport électrique ne soit pas trop dégradé dans ces structures.

Contrairement à κ_{eff} , κ^* augmente avec la période car les effets massifs de la porosité n'apparaissent plus. Cela confirme les observations expérimentales de Lee et al sur des réseaux de nanofils 2D ("nanomeshes") [150]. Si on se place dans le cas d'un flux se propageant dans la direction x , les phonons contribuant au transport de chaleur se déplacent dans les nanofils dirigés selon cet axe. Les parois de ces nanofils étant parallèles au flux, leur impact sur la conductivité thermique est modéré (voir section 4.2). En revanche, à chaque fois qu'un phonon passe par une intersection de nanofils, il a une chance d'être rétrodiffusé par les parois du ou des nanofil(s) perpendiculaire(s) (voir fig. 5.9b). Les interconnexions affectent donc le transport de chaleur de manière importante, alors que les parois des nanofils entre 2 nœuds opposent peu de résistance au flux. Lorsque les nœuds sont éloignés, la diminution de la conductivité due aux surfaces de diffusion est donc moins prononcée, ce qui explique que κ^* augmente. Pour une période infinie, la conductivité équivalente doit tendre vers la celle d'un nanofil de section $d \times d$, qui a été calculée par Dynamique Moléculaire : $\kappa_{1D} = 11 \pm 2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

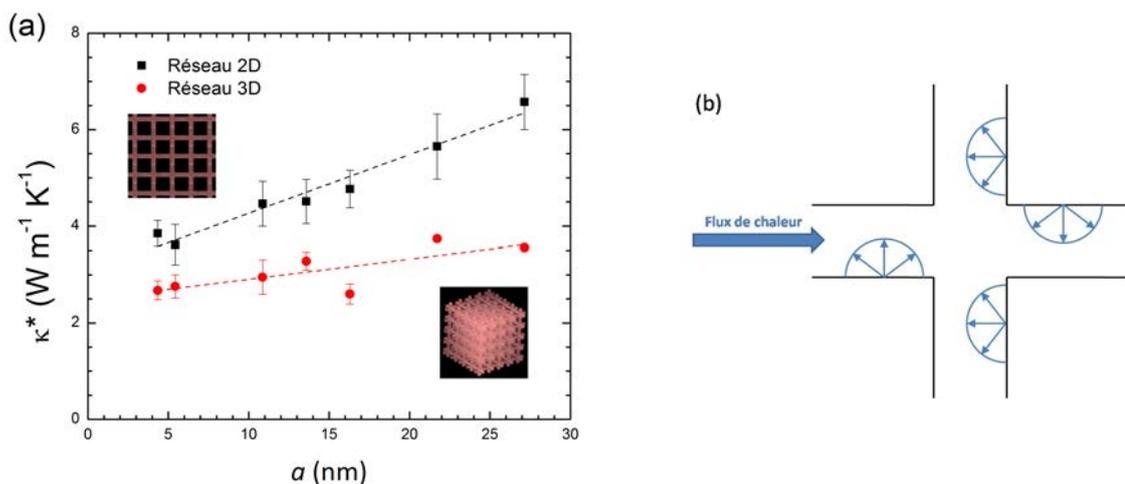


Figure 5.9 – (a) [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique équivalente pour un milieu non poreux des réseaux de nanofils 2D et 3D en fonction de la période (distance séparant les intersections de nanofils) pour une largeur de fil constante $d = 2,7 \text{ nm}$. Les lignes pointillées montrent la tendance croissante de κ^* . (b) Schéma des diffusions des phonons par les parois des nanofils perpendiculaires et parallèles au flux, cas de réflexions diffuses.

Même en éliminant l'effet macroscopique de la porosité, la conductivité thermique équiva-

lente des réseaux 2D est toujours supérieure à celle des réseaux 3D (à dimensions égales). Cette observation est contre-intuitive car la réduction d'une dimension est généralement associée à une baisse de conductivité dans les nanostructures. Par exemple, la conductivité d'un nanofil de dimension caractéristique D est inférieure à celle d'un nanofilm de même dimension, qui est elle-même plus faible que celle du matériau massif. Sur la figure 5.10, les conductivité thermiques κ_{eff} et κ^* sont tracées en fonction de la densité de surfaces des structures. Même ainsi, la conductivité des réseaux 2D est plus importante que celle des réseaux 3D. Le ratio S_{diff}/V croît lorsqu'on éloigne les nœuds (quand a augmente), ce qui correspond à une augmentation de la porosité. Ainsi, quand la densité de surface augmente, la conductivité effective diminue et la conductivité équivalente augmente.

5.2.2 Modèle des résistances thermiques

Pour quantifier l'impact des interconnexions 2D et 3D sur le transport thermique, un modèle basé sur le concept des résistances thermiques a été développé. Quand un gradient de température est appliqué dans les réseaux de nanofils, les porteurs de chaleur rencontrent deux types de résistances thermiques (voir fig. 5.11). La première est R_{NF} , la résistance de chaque morceau de nanofil entre les nœuds, qui dépend de sa section $d \times d$ et de sa longueur $a - d$ d'après

$$R_{\text{NF}} = \frac{a - d}{\kappa_{1D} d^2} \quad (5.1)$$

avec κ_{1D} la conductivité thermique d'un nanofil de section $d \times d$ de longueur infinie, ($\sim 11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $d = 2,7 \text{ nm}$). Le second type de résistance thermique R_{noeud} est causé par les interconnexions entre nanofils et n'est pas connu quantitativement.

D'après la loi de Fourier et dans le cadre de l'approche par résistance thermique, le flux de chaleur peut être écrit de deux façons :

$$J = \kappa_{\text{eff}} \frac{T_C - T_F}{L} = \frac{T_C - T_F}{R_{\text{tot}} S} \quad (5.2)$$

T_C et T_F sont les températures des thermostats chaud et froid, respectivement, $L = Na$ est la distance entre les thermostats, R_{tot} est la résistance totale du système (en K/W) et S est la section totale perpendiculaire au flux, représentée sur les figures 5.7c et 5.7d pour les réseaux 2D et 3D. On a donc $S_{2D} = Na \times d$ et $S_{3D} = Na \times Na$. Pour représenter un milieu infini dans 2 ou 3 directions, N doit tendre vers l'infini.

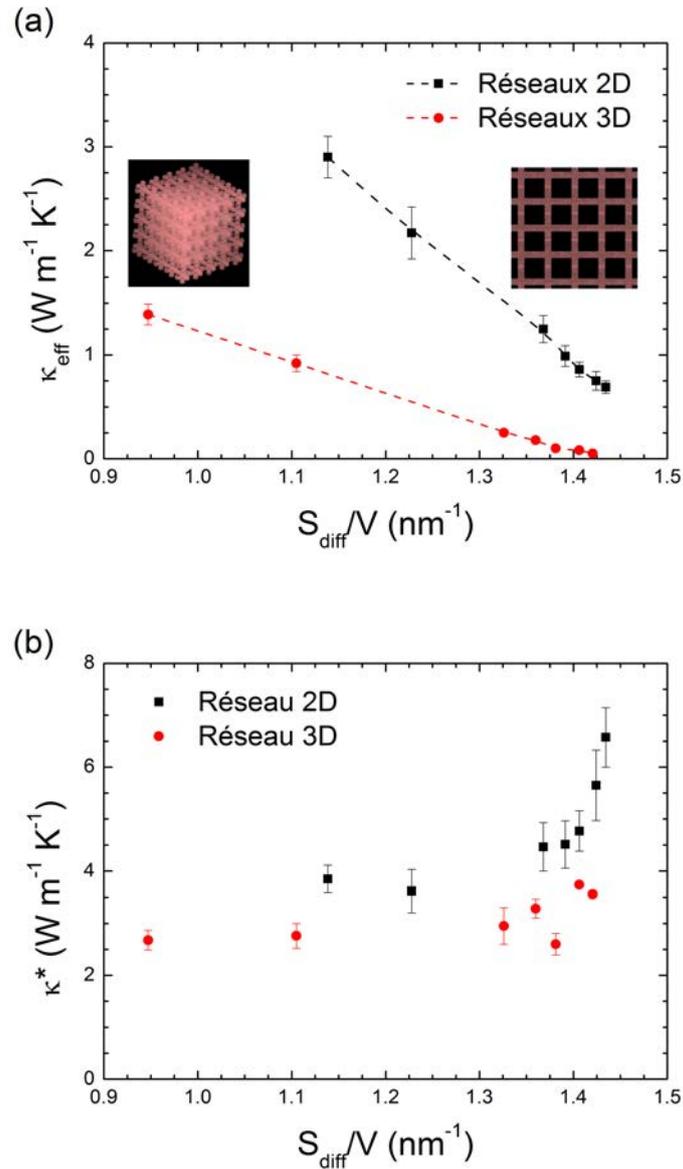


Figure 5.10 – [Dynamique Moléculaire] (a) Conductivité thermique effective des réseaux de nanofils 2D et 3D en fonction du ratio S_{diff}/V . (b) Conductivité thermique équivalente d'un milieu non poreux pour les réseaux de nanofils 2D et 3D en fonction du ratio S_{diff}/V .

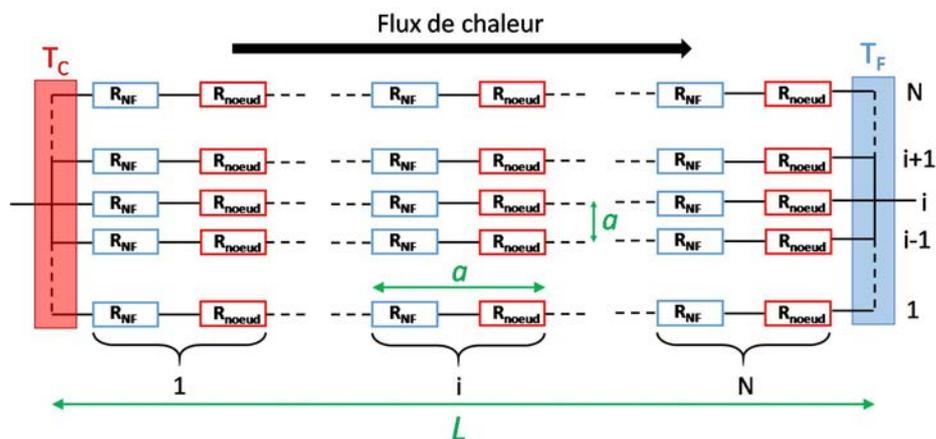


Figure 5.11 – Représentation schématique du modèle des résistances thermiques pour un réseau de nanofil 2D. Pour représenter un milieu infini comme dans les simulations, N doit tendre vers l'infini.

En combinant les deux définitions du flux de chaleur, la conductivité est donnée par

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{L}{R_{\text{tot}}S} \quad (5.3)$$

où la section et la résistance thermique totale sont différentes pour les réseaux 2D et 3D. En appliquant les lois pour les résistances en série et en parallèle, on trouve

$$\frac{1}{R_{\text{tot}}^{2D}} = \frac{1}{R_{\text{NF}} + R_{\text{noeud}}^{2D}} \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{R_{\text{tot}}^{3D}} = \frac{N}{R_{\text{NF}} + R_{\text{noeud}}^{3D}} \quad (5.5)$$

On en déduit donc deux expressions simples pour la conductivité thermique des réseaux de nanofils :

$$\kappa_{\text{eff}}^{2D} = \frac{1}{d (R_{\text{NF}} + R_{\text{noeud}}^{2D})} \quad (5.6)$$

$$\kappa_{\text{eff}}^{3D} = \frac{1}{a (R_{\text{NF}} + R_{\text{noeud}}^{3D})} \quad (5.7)$$

La résistance des fils R_{NF} peut être déterminée quelles que soient les dimensions de la structures grâce à l'équation 5.1. La résistance des nœuds R_{noeud} est choisie comme paramètre ajustable. Elle est considérée constante pour une section de nanofil donnée, mais elle n'est pas la même pour les réseaux 2D et 3D en raison du nombre différent de nanofils interconnectés dans les deux cas (2 et 3, respectivement). Chaque nœud correspond à un changement brutal de la section de passage du matériau sur une longueur d , ce qui affecte le transport thermique de manière inconnue. De plus, les parois des nanofils perpendiculaires au flux peuvent causer des rétrodiffusions et réduire la conductivité thermique. Le modèle décrit plus haut permet de quantifier la résistance thermique causée par les nœuds.

Le modèle est comparé aux résultats de la Dynamique Moléculaire pour $d = 2,7$ nm sur la figure 5.8. Les simulations et le modèle sont en bon accord, particulièrement pour les réseaux 3D. Le modèle reproduit correctement la tendance de la conductivité des réseaux 2D et 3D. Il prédit également que le transport de chaleur dans les réseaux 3D est toujours moins important que dans les structures 2D. Dans le modèle, ce phénomène découle principalement de la différence de section totale entre les deux types de systèmes, qui conduit à une différence d'un facteur a/d entre κ_{eff}^{2D} et κ_{eff}^{3D} (en considérant que $R_{\text{noeud}}^{2D} \simeq R_{\text{noeud}}^{3D}$). Ce facteur est approximativement retrouvé avec la DM.

La valeur optimale de R_{noeud} pour que le modèle décrive fidèlement les résultats numériques est de $1,2 \times 10^8$ K/W pour les réseaux 2D et $1,6 \times 10^8$ K/W pour les réseaux 3D. En guise de comparaison, R_{NF} varie de $0,2 \times 10^8$ à $3,0 \times 10^8$ K/W pour $d = 2,7$ nm et $4 \text{ nm} < a < 27$ nm. La résistance thermique d'un noeud est donc environ équivalente à une portion de nanofil de 15 nm de long, alors que sa longueur n'est que de 2,7 nm. De plus, la résistance d'un noeud est un peu plus importante dans les réseaux 3D. Cela est lié au fait qu'à chaque noeud 3D, deux nanofils perpendiculaire contribuent au backscattering des phonons (comparé à un seul nanofil perpendiculaire pour un noeud 2D).

5.2.3 Réseaux de nanofils anisotropes

Afin de confirmer l'importance du back-scattering aux noeuds, les propriétés thermiques de réseaux de nanofils avec une période variable selon x et constante selon y et z ont été étudiées. Pour les systèmes 2D, la période selon y est fixée à $a_y = 5,4$ nm. Pour les systèmes 3D, on a $a_y = a_z = a_{yz} = 5,4$ nm. Dans les deux cas, la largeur des nanofils est de 2,7 nm. La conductivité thermique effective obtenue par Dynamique Moléculaire est tracée en fonction de a_x sur les figures 5.12a et c pour les réseaux 2D et 3D, respectivement.

Dans le cas 2D, la conductivité thermique effective selon x κ_x augmente avec a_x , tandis que κ_y diminue. Pour une section totale donnée, une augmentation de a_x signifie qu'il y a de moins en moins de canaux pour propager la chaleur dans la direction y , ce qui explique la diminution de κ_y . Au contraire, quand on regarde dans la direction x , la densité de nanofils parallèles au flux reste la même quel que soit a_x car a_y est constant. La seule conséquence de la variation de a_x sur le transport de chaleur dans la direction x est liée à l'espacement des noeuds dans cette direction. Les phonons rencontrent des intersections de nanofils moins souvent et subissent donc moins de backscattering. Ainsi, La résistance thermique globale du système dans la direction x diminue et κ_x augmente. On remarque que l'augmentation de κ_x et la diminution de κ_y se compensent, ce qui donne une conductivité totale constante quel que soit a_x dans la gamme de dimensions étudiées ici, et cela en dépit de la porosité et de la densité de surfaces qui augmentent avec a_x .

Sur la figure 5.12b, la conductivité thermique équivalente pour un milieu non poreux κ^* est tracée en fonction de a_x pour les réseaux 2D. La période n'étant pas la même dans toutes les directions, le facteur $f(\phi)$ décrivant les effets massifs de la porosité doit être modifié. Dans le cas de réseaux isotropes, ce facteur était déterminé avec le modèle de Maxwell-Garnett $f(\phi) =$

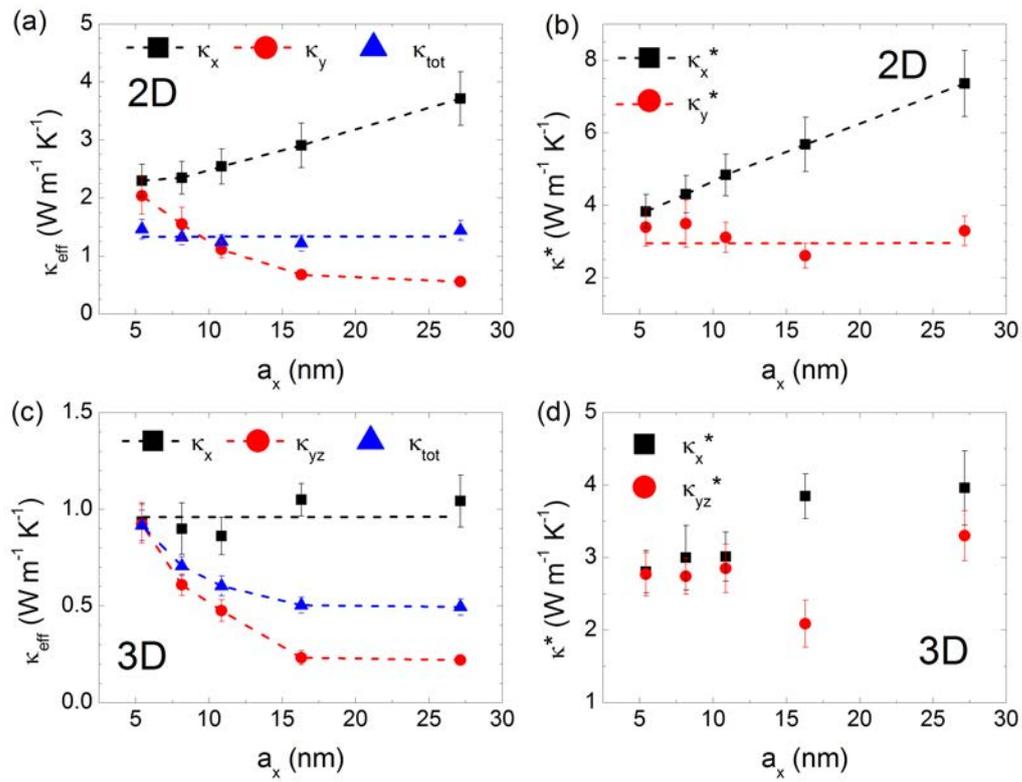


Figure 5.12 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique des réseaux de nanofils anisotropes 2D et 3D en fonction de la période dans la direction x , pour une largeur de fil constante $d = 2,7$ nm. Conductivité effective des réseaux 2D (a) et 3D (c). Conductivité équivalente d'un milieu non poreux pour les réseaux 2D (b) et 3D (d).

$(1 - \phi)/(1 + \phi)$. Quand la période selon x est différente des autres, il devient [150]

$$\begin{cases} f(\phi) = \frac{1+\phi \times a_y/a_x}{1-\phi} & \text{dans la direction } x \\ f(\phi) = \frac{1+\phi \times a_x/a_y}{1-\phi} & \text{dans la direction } y \end{cases} \quad (5.8)$$

L'augmentation de κ_x^* est encore plus prononcée que celle de $\kappa_{\text{eff},x}$ car l'effet du manque de matière, qui tend à diminuer la conductivité thermique, n'apparaît plus. De plus, la réduction de la conductivité dans la direction y n'est plus visible. Comme le système a été réduit à un milieu non-poreux équivalent, la densité de nanofils parallèles à la direction y n'a plus d'importance.

Pour les réseaux 3D, les tendances sont moins claires. La conductivité thermique est la même dans les directions y et z car $a_y = a_z$. Le conductivité effective dans le plan (yz) diminue quand a_x augmente (fig. 5.12c), pour la même raison que dans le cas 2D : la densité de nanofils pouvant transporter la chaleur dans ce plan diminue. Mais κ_x n'augmente pas significativement. Cela montre une compétition entre l'effet de la porosité (qui est plus importante dans le cas 3D) et celui du backscattering aux nœuds. Par conséquent, la conductivité totale n'est pas constante comme dans le cas 2D.

Si on considère κ^* (fig. 5.12d), l'augmentation de la conductivité dans la direction x se voit mieux, bien qu'elle ne soit pas aussi nette que pour les systèmes 2D. De plus, κ_{yz}^* n'est pas vraiment constant. En particulier, la valeur de la conductivité pour $a_x = 16,3$ nm est anormalement basse. Un phénomène similaire mais moins marqué est visible dans le cas 2D (fig. 5.12b) et dans le cas 3D isotrope (fig. 5.9a), à chaque fois pour la même période. Cela pourrait être un signe de résonance ou de nouveaux modes apparaissant uniquement pour des dimensions spécifiques des réseaux de nanofils.

Concernant l'anisotropie de ces structures (la différence de conductivité thermique entre les différentes directions), elle est à peu près la même pour les réseaux 2D et 3D. Elle atteint $\sim 80\%$ pour $a_x = 27,1$ nm.

Synthèse du chapitre

- Dans un nanofil, la conductivité thermique est plus importante au centre qu'aux abords de la surface libre.
- La densité d'états est également fortement affectée par la présence de la surface libre, jusqu'à une distance de quelques Angströms.
- Les réseaux de nanofils sont des structures robustes possédant une forte porosité, une importante densité de surfaces et une conductivité extrêmement faible.
- La conductivité des réseaux de nanofils en 3D est plus faible que celle des réseaux de nanofils 2D en raison de l'augmentation de la résistance des nœuds avec le nombre de nanofils interconnectés.

Chapter 6

Impact de la rugosité et de l'amorphisation

Sommaire

6.1 Rugosité des surfaces	136
6.1.1 Nanofilms	137
6.1.2 Nanofils	141
6.2 Amorphisation des surfaces	144
6.2.1 Nanofilms	144
6.2.2 Nanofils	147
6.2.3 Surfaces des nanopores	148
6.3 Nanoinclusions	156
6.3.1 Nanoinclusions sphériques	157
6.3.2 Nanoinclusions cylindriques	160

Dans ce dernier chapitre, l'importance de l'état des surfaces pour les propriétés de transport thermique est mise en évidence. L'impact de la rugosité et de l'amorphisation des surfaces sur la conductivité des nanostructures est étudié. En effet, il a été montré que la rugosité des surfaces dans les nanostructures telles que les nanofilms ou les nanofils joue un rôle important dans la réduction du transport de chaleur [6; 161; 167]. Pour l'instant, les tailles de rugosités les plus faibles atteintes expérimentalement lors de la création de nanostructures sont de l'ordre du nanomètre, ce qui assure une grande part de réflexions diffuses à température ambiante pour les phonons et détruit la cohérence des ondes.

6.1 Rugosité des surfaces

La spécularité des surfaces de diffusion, et donc leur rugosité, peut avoir une grande influence sur le transport thermique, surtout si les surfaces sont parallèles au flux, comme abordé dans la partie 4.2. Dans le cas de surfaces perpendiculaires au flux, la spécularité a peu d'importance car les phonons diffusés par la surface ont 100% de chance d'être rétrodiffusés (voir schéma 4.6). C'est pourquoi la conductivité thermique in-plane des structures à pores cylindriques est quasiment la même que les pores soient spéculaires ou diffus (voir partie 4.1.3), la surface des pores étant majoritairement perpendiculaire au flux. En revanche, lorsque les surfaces de diffusion sont parallèles au flux, une surface spéculaire n'engendre aucune résistance thermique car les phonons ne sont jamais rétrodiffusés, alors qu'une surface diffuse cause en moyenne 50% de backscattering.

Quand on considère la conductivité in-plane d'un nanofilm ou celle le long de l'axe d'un nanofil, les surfaces sont entièrement parallèles au flux. Leur rugosité est donc un paramètre important pour le transport de chaleur dans ces structures. Avec la méthode de Monte Carlo, l'influence de la rugosité des surfaces peut être étudiée car celle-ci est réglable et gérée avec le paramètre de spécularité (éq. 1.25). Mais en Dynamique Moléculaire, la reconstruction des surfaces se fait pendant les phases de minimisation de l'énergie potentielle et d'équilibration, et la rugosité est inconnue. Les deux méthodes numériques peuvent donc donner des conductivités sensiblement différentes pour les nanofilms ou les nanofils, comme observé sur la figure 6.1.

Sur cette figure sont tracées les conductivités thermiques à température ambiante de nanofilms et de nanofils cylindriques en fonction de leur hauteur h et de leur diamètre d , respectivement. Pour les calculs MC présentés ici, les surfaces sont entièrement diffusives. Les mesures expérimentales [25] et les simulations MC et DM confirment toutes que la conductivité diminue avec la dimension caractéristique de la structure. La méthode MC donne des valeurs en accord avec

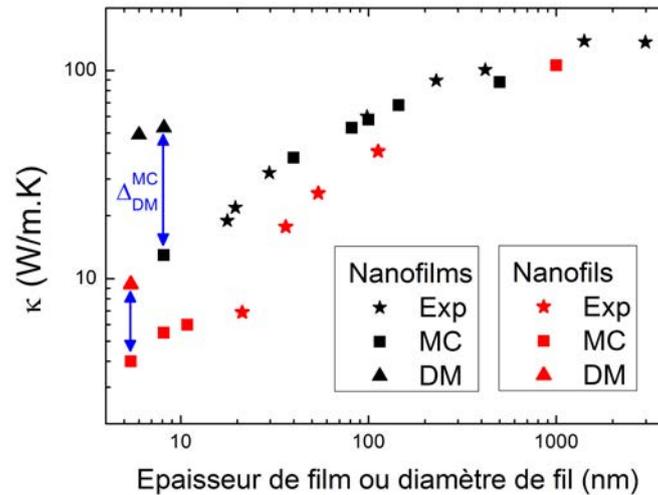


Figure 6.1 – Conductivité thermique des nanofilms et nanofils de Silicium cristallin en fonction de la dimension caractéristique des structures (épaisseur du film ou diamètre du fil). Comparaison entre expériences [25], Dynamique Moléculaire et méthode de Monte Carlo.

l'expérience tant que les dimensions restent dans le domaine de validité de la méthode (> 10 nm). En dessous de cette limite, les résultats MC doivent être considérés avec prudence. Ils permettent néanmoins une comparaison directe avec les valeurs fournies par la DM, avec laquelle la taille du système est limitée à des dimensions actuellement irréalisables.

On observe une tendance décroissante de la conductivité lorsque l'on diminue h ou d . En revanche, celle calculée par Dynamique Moléculaire pour les deux types de structures est anormalement élevée (4 fois supérieure à celle donnée par la méthode MC, qui semble plus en accord avec les prédictions expérimentales). Les modifications des propriétés des phonons dans ces nanostructures par rapport à celles du Silicium massif étant mineures, en particulier pour les nanofilms (voir fig. 6.2), la large différence entre les conductivités données par les deux méthodes est principalement due à la spécularité des surfaces, qui est nulle pour ces calculs MC et apparemment plus importante en DM. Dans la section 4.1.1, les conductivités des PnC données par la DM et la méthode MC ne sont pas si éloignées car la réduction du transport thermique est dominée par la diffusion par les pores dont la surface est perpendiculaire à la direction de mesure. La spécularité des surfaces a donc moins d'importance dans ce cas.

6.1.1 Nanofilms

Afin d'obtenir davantage d'information sur la rugosité et la spécularité des surfaces libres en Dynamique Moléculaire, une étude de l'influence de la rugosité sur la conductivité thermique in-plane d'un nanofilm de hauteur $h = 8,1$ nm a été menée avec la méthode de Monte Carlo. Sur la

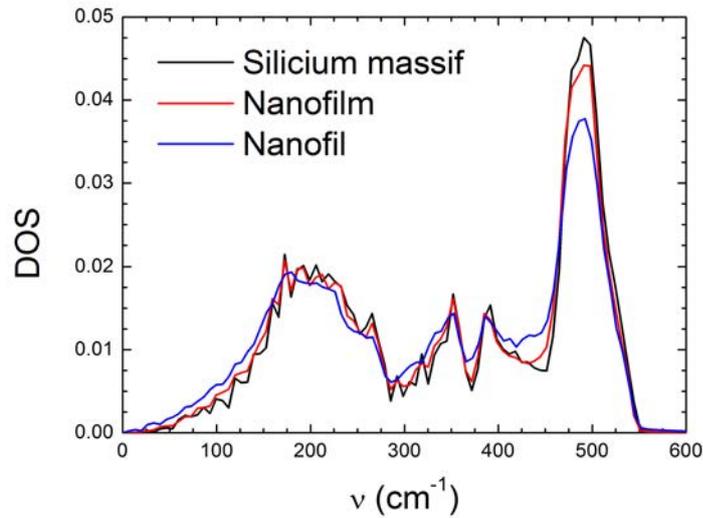


Figure 6.2 – [Dynamique Moléculaire] Comparaison des densités d'états du Silicium cristallin massif, d'un nanofilm de hauteur $h = 8,1$ nm et d'un nanofil de diamètre $d = 5,4$ nm.

figure 6.3, la conductivité obtenue avec la méthode MC est tracée en fonction de la rugosité des parois du film imposée en début de simulation. La température moyenne de simulation est de 300 K.

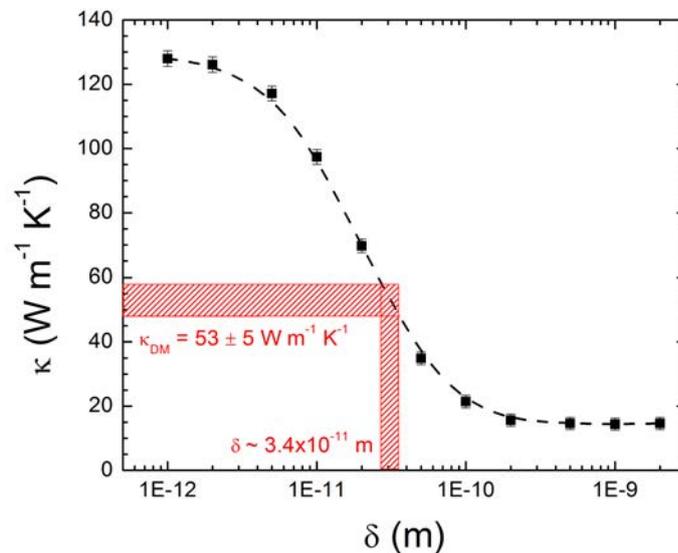


Figure 6.3 – [Monte Carlo] Conductivité thermique d'un nanofilm de Silicium de hauteur $h = 8,1$ nm en fonction de la rugosité de ses parois. La conductivité obtenue avec la Dynamique Moléculaire pour le même nanofilm correspond à une rugosité $\delta \approx 0,034$ nm.

Lorsque δ est très faible (< 1 pm, ce qui est un cas purement théorique), on retrouve la conductivité du Silicium massif car les surfaces spéculaires parallèles au flux ne créent aucune résistance thermique supplémentaire et les propriétés des phonons utilisées sont celles du Sili-

cium massif¹. La conductivité calculée ici est légèrement inférieure à celle du Silicium massif ($\sim 130 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ au lieu de $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Cela est dû à la longueur du système (la distance entre les thermostats) fixée ici à $2 \mu\text{m}$, ce qui est trop court pour éviter une part de transport balistique lorsque les surfaces ont une forte spécularité. Heureusement, lorsque la rugosité augmente, le régime diffusif est retrouvé grâce au backscattering subi par les phonons qui rencontrent une surface, la conductivité diminue et la longueur du système est suffisante pour ne pas fausser les résultats.

Quand la rugosité est importante ($> 1 \text{ nm}$), on retrouve la conductivité du nanofilm à surfaces totalement diffusives donnée sur la figure 6.1. À température ambiante, la transition entre surface spéculaire et diffusive a donc lieu pour des rugosités comprises entre 1 pm et 1 nm . L'élaboration de nanostructures de Silicium avec une rugosité de surface inférieure nanomètre est aujourd'hui un véritable challenge expérimental, ce qui justifie que les simulations MC présentées dans ce rapport sont le plus souvent réalisées avec des surfaces purement diffusives.

La conductivité thermique obtenue en Dynamique Moléculaire pour un film de même hauteur, avec une surface libre de rugosité inconnue, est de $53 \pm 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Avec la méthode MC, cela correspond à une rugosité extrêmement faible, d'environ $0,034 \text{ nm}$, ce qui est irréaliste car plus petit qu'une distance interatomique ($\sim 0,25 \text{ nm}$) ou même que le rayon d'un atome de Silicium ($\sim 0,1 \text{ nm}$). Mais il est possible que cette rugosité soit un artefact numérique lié à la Dynamique Moléculaire.

En regardant de près une surface libre lors d'une simulation de DM, on peut aborder la rugosité de deux manières. La rugosité moyenne peut être considérée comme la distance entre les plans moyens des deux premières couches atomiques proches de la surface (fig. 6.4a). Cette définition donne $\delta = 0,14 \text{ nm}$, ce qui est supérieur d'un ordre de grandeur à la rugosité équivalente trouvée avec la méthode MC.

Une autre définition est envisageable. La rugosité pourrait être prise comme l'écart moyen des atomes de la première couche atomique par rapport au plan moyen de cette couche (fig. 6.4b). Cette rugosité a été calculée à partir des positions successives des atomes lors d'une simulation de DM. Elle est ainsi estimée à $\delta = 0,038 \pm 0,004 \text{ nm}$, ce qui est compatible avec la valeur trouvée par comparaison avec la méthode de MC. Il semble donc qu'en Dynamique Moléculaire, en l'absence d'aspérités artificiellement créée en effaçant ou ajoutant des atomes, la rugosité soit prise comme cette deuxième définition. La reconstruction quasiment parfaite d'une surface libre plane en DM

¹Avec la méthode MC, la diminution de la conductivité thermique par rapport au Silicium massif est seulement due au backscattering causé par les surfaces de diffusion

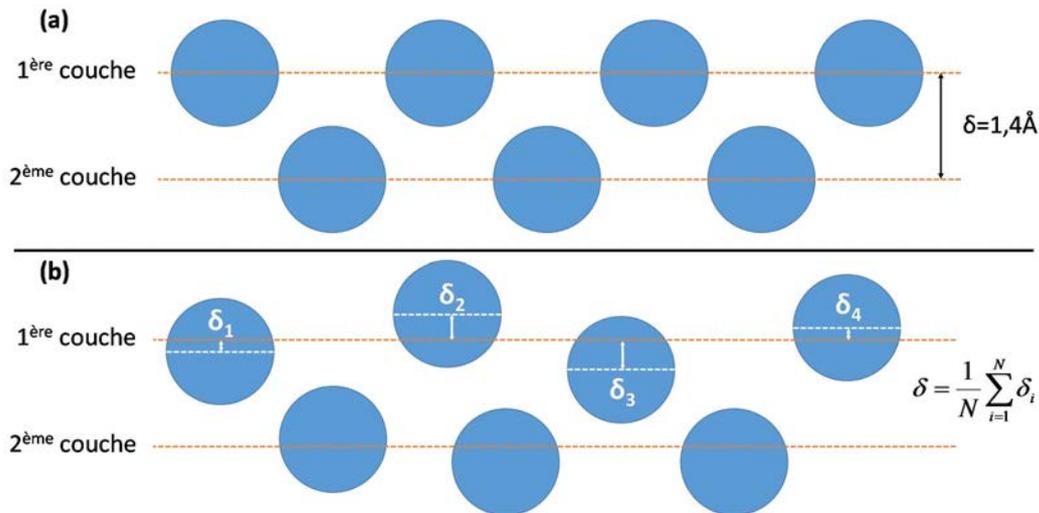


Figure 6.4 – Deux définitions possibles de la rugosité en Dynamique Moléculaire dans le cas d’une surface libre lisse (sans introduire de rugosité artificielle). (a) Écart entre les deux premières couches atomiques proches de la surface. (b) Déviation moyenne des atomes de la première couche atomique par rapport à la position moyenne de cette couche. D’après la conductivité thermique des nanofilms calculée par Dynamique Moléculaire, c’est la définition (b) qui est prise en compte dans les simulations.

mène donc à une spécularité anormalement importante à température ambiante et à une conductivité thermique surestimée, surtout pour des structures dont les surfaces sont parallèles au flux.

Des nanofilms rendus rugueux ont été modélisés avec la Dynamique Moléculaire grâce au protocole décrit dans la partie 2.1.3. Leur conductivité thermique a été étudiée en fonction de deux paramètres : la hauteur moyenne des rugosités δ et la longueur de corrélation L_C (voir schéma 2.9a). Sur la figure 6.5, la conductivité in-plane d’un nanofilm rugueux de hauteur $h = 8,1 \text{ nm}$ est tracée en fonction de ces deux paramètres.

La figure (a) montre que pour une hauteur de rugosité donnée la conductivité thermique diminue légèrement avec L_C . Sur la figure (b), on voit qu’à longueur de corrélation constante la conductivité diminue quand la hauteur des rugosités δ augmente, comme observé avec la méthode de Monte Carlo (fig. 6.3). Les deux figures montrent qu’une rugosité inférieure au nanomètre provoque déjà une importante chute de la conductivité par rapport au nanofilm lisse ($53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ainsi, avec $\delta = 0,2 \text{ nm}$ et $L_C = 1 \text{ nm}$, la conductivité est presque divisée par deux.

L’introduction d’une rugosité artificielle dans les simulations de DM permet donc d’obtenir des valeurs de conductivité plus réalistes pour les nanofilms, bien qu’encore un peu surestimée par rapport aux résultats MC ou à la tendance expérimentale (fig. 6.1). En réalité, les surfaces sont généralement plus rugueuses, donc plus diffusives, que celles modélisées ici avec la DM. Mais la hauteur du nanofilm simulé en DM est trop faible pour introduire des rugosités plus grandes.

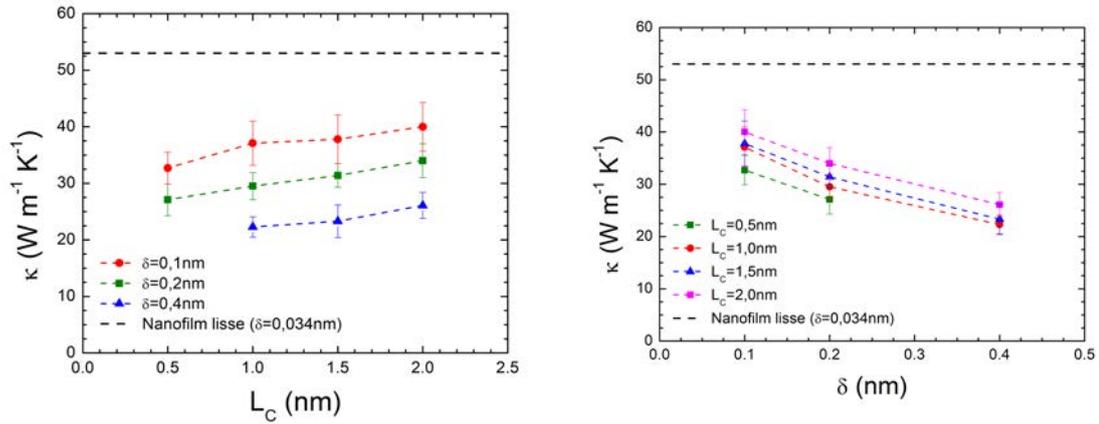


Figure 6.5 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique de nanofilms de Silicium cristallin rendus artificiellement rugueux. (a) Conductivité en fonction de la longueur de corrélation, pour plusieurs rugosités moyennes. (b) Conductivité en fonction de la rugosité moyenne, pour plusieurs longueurs de corrélation.

La procédure pour rendre les surfaces rugueuses passe par la suppression de certains atomes et réduit la section de passage par endroits. Pour éviter de diminuer significativement la dimension caractéristique de la structure, la hauteur des rugosités doit rester faible devant l'épaisseur du film. Néanmoins, théoriquement la conductivité pourrait être davantage réduite en augmentant encore la hauteur des rugosités.

6.1.2 Nanofils

L'étude précédente sur la rugosité des surfaces des nanofilms a également été réalisée avec un nanofil de diamètre $d = 5,4 \text{ nm}$. Avec la méthode MC et des surfaces purement diffusives, la conductivité d'un tel nanofil est de $3,8 \pm 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. La Dynamique Moléculaire prédit quant à elle une conductivité de $12 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour un nanofil "lisse" (sans rugosité artificielle). Une fois de plus, la spécularité de la surface en Dynamique Moléculaire semble trop élevée.

La conductivité thermique du nanofil donnée par la méthode MC est tracée en fonction de la rugosité imposée sur la figure 6.6. Là encore, la conductivité du Silicium massif est retrouvée lorsque la rugosité est très faible. La transition entre surface spéculaire et diffuse se situe également dans la gamme $1 \text{ pm} < \delta < 1 \text{ nm}$. Cette transition ne dépend donc pas de la forme de la surface (elle est cependant forcément liée à la température *via* la longueur d'onde des phonons).

La conductivité donnée par la DM pour ce nanofil correspond à une rugosité de $0,55 \text{ nm}$ avec la méthode MC. Cette valeur est un ordre de grandeur plus importante que dans le cas d'un nanofilm. La surface courbe d'un nanofil cylindrique reconstituée en DM est donc moins spéculaire qu'une surface plane. En effet, il est bien plus difficile de définir une "première couche atom-

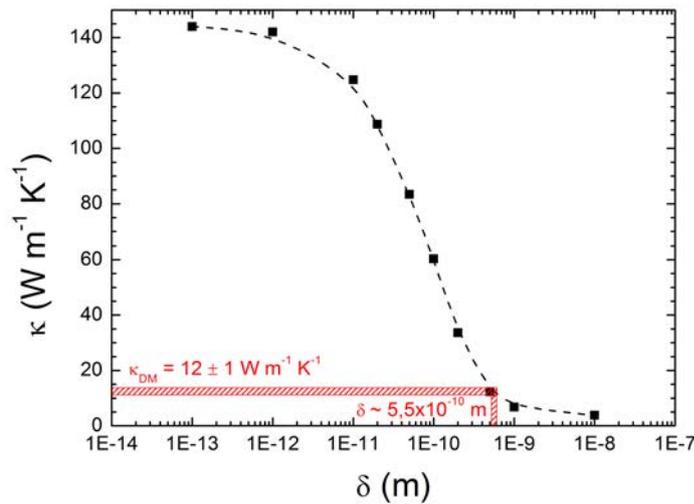


Figure 6.6 – [Monte Carlo] Conductivité thermique d’un nanofil de Silicium de diamètre $d = 5,4$ nm en fonction de la rugosité de sa surface. La conductivité obtenue avec la Dynamique Moléculaire pour le même nanofil correspond à une rugosité $\delta \approx 0,55$ nm.

ique” pour une surface cylindrique étant donnée la forme cubique de la cellule élémentaire du Silicium cristallin. La rugosité du nanofil ressentie en DM ne peut donc pas être assimilée à la définition de la figure 6.4b, ni à celle de la figure 6.4a.

En introduisant une rugosité supplémentaire grâce à la méthode utilisée précédemment pour les nanofilms, la conductivité du nanofil peut être encore diminuée. Elle est tracée sur la figure 6.7 en fonction de la longueur de corrélation, pour plusieurs hauteurs moyennes des rugosités. Comme pour les nanofilms, la conductivité augmente avec L_C et diminue quand δ augmente. Cependant, la réduction de la conductivité par rapport au nanofil “lisse” est bien moins prononcée que dans le cas du nanofilm, car le nanofil lisse possède déjà une rugosité “intrinsèque” non négligeable ($\sim 0,55$ nm). On parvient néanmoins à causer une réduction supplémentaire de κ d’environ 30% avec une rugosité artificielle caractérisée par $\delta = 0,2$ nm et $L_C = 1$ nm.

Nous avons donc montré dans cette partie que lorsqu’on modélise le transport de chaleur dans des nanostructures dont les surfaces libres sont parallèles à la direction de mesure (nanofilms, nanofils), il est important d’introduire une rugosité forcée des surfaces afin de reproduire correctement leur caractère diffusif pour les phonons. En l’absence d’une rugosité artificielle, les surfaces sont trop parfaites et spéculaires (particulièrement les surfaces planes) et la conductivité thermique est largement surestimée. Pour des nanostructures possédant une majorité de surfaces perpendiculaires au flux, l’introduction d’une rugosité n’est pas forcément nécessaire car les surfaces spéculaires causent autant de backscattering que des surfaces diffusives, la résistance

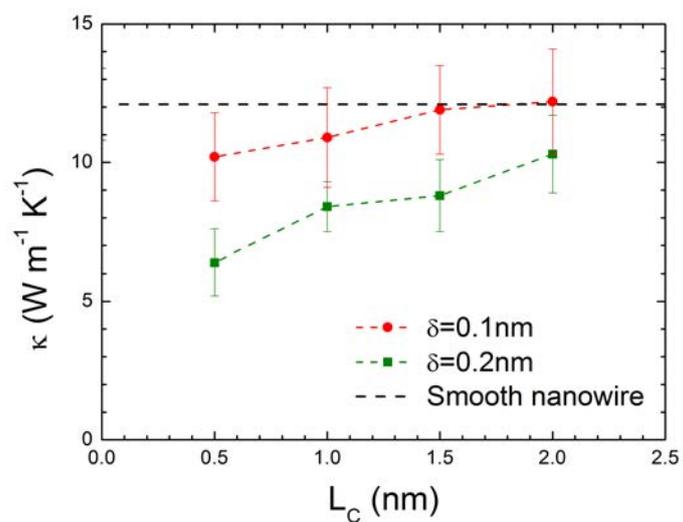


Figure 6.7 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique de nanofils de Silicium cristallin rendus artificiellement rugueux en fonction de la longueur de corrélation, pour plusieurs rugosités moyennes.

thermique est donc fidèlement modélisée.

6.2 Amorphisation des surfaces

Lors de l'élaboration des nanostructures, il arrive fréquemment que les surfaces s'oxydent et s'amorphisent, comme montré sur la figure 6.8a. Cette dernière montre une image obtenue par microscope électronique à balayage par transmission (STEM) d'un pore approximativement cylindrique dans un nanofilm de Silicium cristallin. Une couche de Silicium amorphe d'épaisseur 2,4 nm est observée autour du pore ainsi que sur la paroi supérieure du film. De plus, une analyse dispersive en énergie (EDX) prouve la présence d'oxygène aux abords des surfaces libres (en vert sur la figure 6.8b), ce qui signifie que les surfaces sont oxydées. L'impact de ce phénomène d'amorphisation et d'oxydation sur le transport de chaleur a été peu étudié [22; 143] et nécessite d'autres analyses.

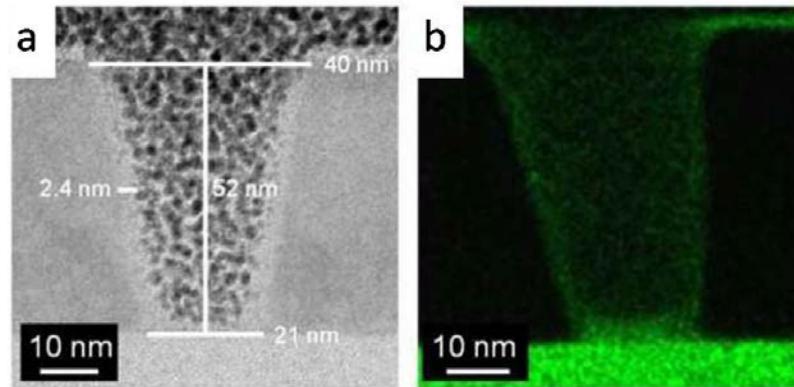


Figure 6.8 – Observation expérimentale de l'amorphisation et de l'oxydation des surfaces libres dans un nanofilm de Silicium à pores cylindriques [113]. (a) Image d'un pore obtenue par microscope électronique à balayage par transmission (STEM), sur laquelle l'amorphisation des surfaces libres est visible. (b) Analyse dispersive en énergie (EDX) du même pore, mettant en évidence la présence d'oxygène (en vert).

6.2.1 Nanofilms

Pour étudier l'effet de l'amorphisation des surfaces sur le transport de chaleur, des nanofilms à bords amorphisés ont d'abord été modélisés. La construction de nanostructures composites cristallin/amorphe en DM est réalisée grâce à la méthode décrite dans la section 2.1.3. Le nanofilm initial de Silicium cristallin a une épaisseur $h = 8,1$ nm (voir section précédente). La phase amorphe peut être incorporée au système de deux façons :

- En remplaçant les atomes cristallins proches de la surface par des atomes en phase amorphe (ajout "intérieur"), conservant ainsi la hauteur totale h du film, mais en réduisant l'épaisseur de Silicium cristallin h_C . Ce point de vue correspond au cas expérimental, où la hauteur mesurée du nanofilm est la hauteur totale et comprend donc l'éventuelle couche amorphe à la surface.

- En ajoutant des atomes en phase amorphe autour du film cristallin (ajout “extérieur”), préservant ainsi l'épaisseur cristalline h_C et augmentant la hauteur totale h .

Dans le tableau 6.1, les conductivités thermiques des nanofilms avec/sans bords amorphes de faible épaisseur e sont comparées. Lorsque le a-Si est ajouté à l'intérieur du film, la conductivité diminue logiquement car l'épaisseur de c-Si, dans lequel les phonons peuvent se propager relativement facilement (sans trop de diffusions intrinsèques), diminue. Le Silicium amorphe ayant une conductivité 100 fois plus faible que le Silicium cristallin, le transport thermique dans la phase amorphe dans ces structures est négligeable. En ajoutant une faible épaisseur ($e = 0,5$ nm) de a-Si à l'intérieur du film sur les parois supérieure et inférieure, la conductivité est divisée par deux par rapport au film de pur c-Si. En augmentant l'épaisseur d'amorphe, la conductivité diminue encore, ce qui rapproche les résultats des simulations de DM des valeurs expérimentales. Comme la rugosité, l'amorphisation peut être une cause de l'écart existant entre simulations numériques et expériences.

Localisation du a-Si	e (nm)	h (nm)	h_C (nm)	κ_{xy} ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$\kappa_{C,xy}$ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Aucun	0	8,1	8,1	53 ± 5	53 ± 5
Intérieur	0,5	8,1	7,6	26 ± 2	29 ± 2
Intérieur	1	8,1	7,1	19 ± 1	24 ± 1
Extérieur	0,5	8,6	8,1	32 ± 4	36 ± 4
Extérieur	1	9,1	8,1	27 ± 2	33 ± 2

Table 6.1 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique in-plane de nanofilms de Silicium cristallin avec surfaces amorphisées (a-Si).

Lorsque le a-Si est ajouté à l'extérieur du film, la conductivité diminue également significativement, même pour de faibles épaisseurs d'amorphe et en dépit de l'augmentation de la hauteur totale du film. Une réduction du transport thermique de plus de 40% est observée par rapport au nanofilm de c-Si non amorphisé. La réduction de κ peut être comprise en terme de proportion de matériau amorphe. En effet, la conductivité donnée dans le tableau 6.1 est la conductivité in-plane “totale” du film. En considérant une section de passage perpendiculaire à la direction in-plane, elle peut se décomposer en

$$\kappa = \frac{h_C \kappa_C}{h_C + 2e} + \frac{2e \kappa_{am}}{h_C + 2e} \quad (6.1)$$

avec κ_C et κ_{am} les conductivités du nanofilm cristallin et de la couche amorphe, respectivement.

La conductivité in-plane totale est d'autant plus faible que la quantité de matériau amorphe présente dans le système est grande. En supposant que les fines couches amorphes ont environ la même conductivité que le a-Si massif ($\sim 1,5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), ce qui est justifié pour des nanofilms de

a-Si [104], on peut calculer la conductivité κ_C du nanofilm cristallin entre les couches amorphes à partir de κ :

$$\kappa_C = \kappa + \frac{2e}{h_C} (\kappa - \kappa_{am}) \quad (6.2)$$

Lorsqu'on ajoute le a-Si à l'intérieur du film cristallin, la conductivité de la phase cristalline diminue logiquement car le film cristallin est de plus en plus fin, ce qui limite le libre parcours moyen des phonons à cause des rétrodiffusions aux interfaces.

Même lorsqu'on ajoute du a-Si à l'extérieur du film cristallin, on observe une réduction abrupte du transport thermique. Pourtant, en ajoutant le a-Si à l'extérieur, la hauteur cristalline h_C est toujours la même. La réduction de la conductivité n'est donc pas liée à une diminution du LPM associé aux diffusions par les frontières. En revanche, la spécularité d'une interface c-Si/a-Si n'est pas forcément la même que celle d'une surface libre. Il semble qu'une interface cristallin/amorphe est plus diffuse qu'une surface libre lisse en DM et cause donc une résistance thermique plus importante.

La conductivité thermique de nanofilms à bords amorphes ajoutés à l'extérieur a été calculée pour une large gamme d'épaisseurs de couche amorphe. Les résultats sont tracés sur la figure 6.9. La figure (a) montre que la conductivité in-plane totale décroît lorsque e augmente, ce qui est logique car la proportion de matériau amorphe augmente (voir éq. 6.1). Mais les prédictions de l'équation 6.1 avec $\kappa_C = 53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sont surestimées par rapport aux résultats de DM. Un autre phénomène intervient donc ici.

Sur la figure (b), la conductivité de la phase cristalline est tracée en fonction de l'épaisseur des couches amorphes inférieure et supérieure. En ajoutant une faible épaisseur de a-Si, elle passe de 53 à 35 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Elle reste ensuite à peu près constante, peu importe l'épaisseur d'amorphe, signe que la réduction de κ_C est seulement due à la présence de l'interface et n'est pas liée à la quantité de matériau amorphe dans la structure. Ainsi, en transformant une surface libre lisse, qui est très spéculaire en DM (voir section 6.1), en interface c-Si/a-Si, les phonons subissent davantage de backscattering et la résistance thermique augmente brusquement. La conductivité moyenne en présence de bords amorphes est d'environ 32 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. En utilisant cette valeur pour κ_C dans l'équation 6.1, la conductivité in-plane totale est bien mieux décrite (fig. 6.9a).

Pour finir, un nanofilm à surfaces amorphisées avec une interface rugueuse a été modélisé. Lors de la création du nanofilm à bords amorphes, l'interface c-Si/a-Si peut être rendue artificiellement rugueuse, comme pour les surfaces libres dans la section 6.1. Une interface et une surface rugueuse étant toutes deux plus diffuses qu'une surface libre lisse, le fait de rendre une interface

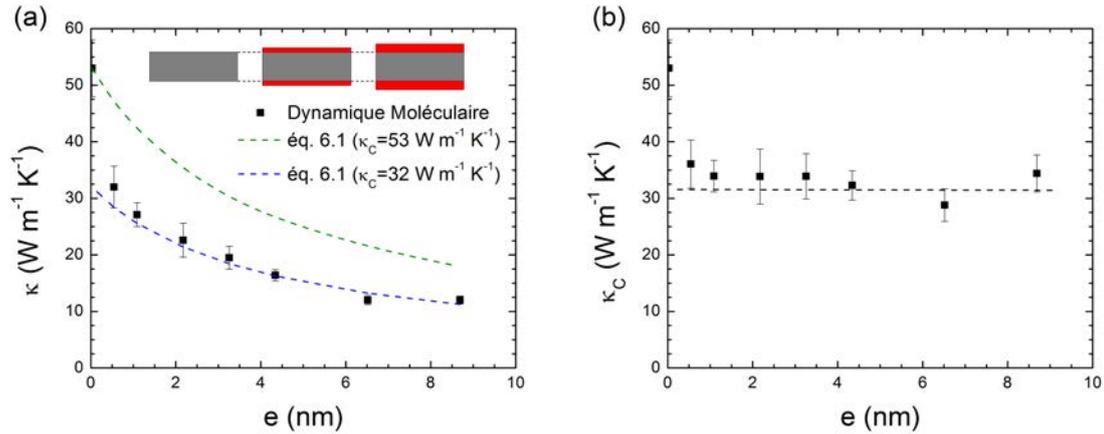


Figure 6.9 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique in-plane de nanofilms de Silicium cristallin avec surfaces inférieure et supérieure amorphisées en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe. (a) Conductivité totale. (b) Conductivité de la phase cristalline. L'épaisseur de la phase cristalline est fixée à 8,1 nm et l'épaisseur totale du film augmente avec celle de la couche amorphe.

rugueuse peut éventuellement réduire encore plus la conductivité thermique. Les dimensions du nanofilms sont $h_C = 8,1$ nm, $e = 1$ nm, $h = 9,1$ nm, $\delta = 0,2$ nm et $L_C = 1$ nm. La conductivité in-plane totale d'un tel nanofilm est de 24 ± 2 W m⁻¹ K⁻¹, ce qui donne $\kappa_C = 30 \pm 3$ W m⁻¹ K⁻¹. La conductivité de la phase cristalline est légèrement inférieure à celle du nanofilm à bords amorphes de mêmes dimensions avec interface lisse (~ 33 W m⁻¹ K⁻¹), mais la différence est faible. De plus, la κ_C est environ égale à la conductivité d'un nanofilm non amorphisé à surface libre rugueuse avec les mêmes caractéristiques de rugosité (~ 29 W m⁻¹ K⁻¹). Cela montre qu'une interface c-Si/a-Si ou une surface libre rugueuse suffit à rendre les réflexions diffuses. Combiner ces deux effets n'a pas vraiment d'intérêt car le transport de chaleur n'est pas réduit davantage.

6.2.2 Nanofils

Une étude similaire a été menée avec un nanofil cylindrique. Un nanofil non amorphisé à surface libre lisse de diamètre $d = 5,4$ nm à une conductivité de 12 ± 1 W m⁻¹ K⁻¹ à température ambiante d'après les calculs de DM (voir section 6.1.2). Lorsqu'on ajoute une couche de Silicium amorphe autour du nanofil pour représenter l'amorphisation de la surface, on parle de nanofil "core/shell" (cœur/coquille). Ici, le cœur est cristallin et la coquille est amorphe.

L'ajout d'une couche amorphe d'épaisseur $e = 1$ nm à l'extérieur du fil diffuse les phonons de manière plus efficace mais préserve la diamètre cristallin $d_C = 5,4$ nm. La conductivité de la phase cristalline est alors légèrement réduite (~ 10 W m⁻¹ K⁻¹). Cela montre encore que la spécularité d'une surface libre cylindrique "lisse" en DM est moins importante que pour une surface plane. Si

la couche amorphe est ajoutée à l'intérieur du fil, en plus de la plus forte diffusivité de l'interface, le diamètre cristallin est réduit ($d_C = 3,4$ nm) et la conductivité thermique de la phase cristalline devient encore plus faible ($\sim 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Pour un nanofil core/shell avec phase amorphe à l'extérieur et interface rugueuse, la conductivité de la phase cristalline est d'environ $9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Comme dans le cas des nanofilms, rendre l'interface rugueuse ne diminue pas significativement sa spécularité. Les conductivités des nanofilms et des nanofils avec différents états de surface sont résumées dans le tableau 6.2.

Limite de la phase cristalline	Nanofilms	Nanofils
Surface libre lisse	$\kappa_C = 53 \pm 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_C = 12 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Surface libre rugueuse	$\kappa_C = 29 \pm 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_C = 8 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Interface c-Si/a-Si lisse	$\kappa_C = 33 \pm 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_C = 10 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Interface c-Si/a-Si rugueuse	$\kappa_C = 30 \pm 3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_C = 9 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Table 6.2 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique de la phase cristalline dans des nanofilms ($h = 8,1$ nm) et des nanofils ($d = 5,4$ nm) de Silicium cristallin avec différents états de surfaces (lisses, rugueuses, amorphisées). Pour les surfaces et interfaces rugueuses, les caractéristiques de la rugosité sont arbitrairement choisies comme $\delta = 0,2$ nm et $L_C = 1$ nm.

6.2.3 Surfaces des nanopores

Nanopores sphériques

Lors de la création de nanopores dans le Silicium, il arrive souvent que la surface des pores devienne amorphe (voir section 1.5). Les conséquences d'un tel phénomène sur la conductivité thermique du Silicium nanoporeux ont été étudiées avec la Dynamique Moléculaire. Des systèmes de Silicium à nanopores sphériques possédant des coquilles de Silicium amorphe d'épaisseur e ont pu être modélisés grâce à la méthode décrite dans la partie 2.1.3. Les résultats de cette partie ont été publiés dans *Journal of Applied Physics* [151].

En Dynamique Moléculaire à l'Équilibre, on ne représente qu'une cellule unitaire cubique de côté a contenant un pore. En appliquant des conditions aux limites périodiques dans toutes les directions, on simule un matériau infini avec des nanopores périodiques répartis de manière isotrope ($a_x = a_y = a_z = a$). La conductivité est donc la même dans toutes les directions et on peut moyenner κ_x , κ_y et κ_z pour obtenir la conductivité globale. La période est définie par la taille du système et est donc limitée à quelques nanomètres. Ici, elle est fixée à $a = 5,4$ nm. Les dimensions des systèmes étudiés dans cette partie sont donc bien plus petites que celles des structures du chapitre 3 modélisées avec la méthode MC.

Sur la figure 6.10a, la conductivité thermique effective du Silicium à nanopores sphériques avec ou sans coquille amorphe est tracée en fonction du diamètre des pores. Le diamètre des pores

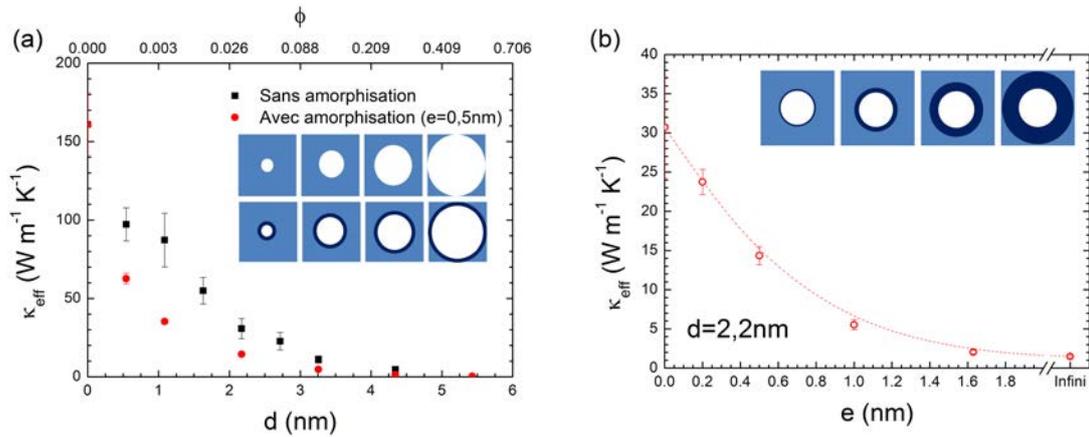


Figure 6.10 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique effective de Silicium cristallin massif contenant des nanopores sphériques périodiques, avec et sans amorphisation autour des pores. (a) Conductivité thermique en fonction du diamètre des pores. L'épaisseur de la coquille amorphe pour les pores amorphisés est fixée à $e = 0,5$ nm. (b) Conductivité thermique en fonction de l'épaisseur d'amorphisation autour des pores, diamètre de pore fixé à $d = 2,2$ nm.

varie de 0 à a et l'épaisseur de la coquille amorphe est fixée à $e = 0,5$ nm. La période étant constante, l'augmentation du diamètre des pores entraîne une augmentation de la porosité (voir axe supérieur) et de la densité de surfaces et la conductivité diminue logiquement. Lorsque la surface des pores est amorphisée, une réduction supplémentaire du transport de chaleur est observée. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de conductivité entre les phases cristalline et amorphe du Silicium ($\kappa_{\text{c-Si}} = 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $\kappa_{\text{a-Si}} = 1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivement). Le Silicium amorphe (a-Si) conduit beaucoup moins bien la chaleur que son homologue cristallin (c-Si). Lorsqu'une coquille amorphe est ajoutée autour du pore, une partie du c-Si est remplacée par du a-Si. La largeur du passage de Silicium cristallin dans lequel les phonons peuvent se propager sans être diffusés trop souvent est donc réduite.

Sur la figure 6.10b, la conductivité thermique effective est tracée en fonction de l'épaisseur de la coquille amorphe pour un diamètre de pore constant $d = 2,2$ nm. Elle diminue lorsque e augmente car la proportion de Silicium amorphe dans la structure augmente et la largeur du passage cristallin diminue. Pour une épaisseur de coquille infinie, on tend vers la conductivité d'un Silicium amorphe à pores sphériques ($\kappa = 1,5 \pm 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). La conductivité thermique du Silicium amorphe massif obtenu par Dynamique Moléculaire est de $1,7 \pm 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale [94]. Même dans le Silicium amorphe, la conductivité thermique est donc légèrement plus faible en présence de nanopores. Le LPM intrinsèque des phonons dans le a-Si étant de l'ordre d'une distance interatomique, les diffusions par les surfaces des pores ne contribuent que très faiblement à cette réduction, qui est princi-

palement due à la porosité (effets massifs). En effet, la porosité pour $d = 2,2$ nm et $a = 5,4$ nm étant d'environ 3,35%, si on calcule la conductivité d'un milieu non poreux équivalent, on obtient $\kappa^* = 1,6 \pm 0,1$ W m⁻¹ K⁻¹, ce qui se rapproche de la valeur du a-Si massif.

En cumulant l'effet des nanopores et de l'amorphisation des surfaces, la conductivité peut atteindre des valeurs extrêmement basses. Pour le diamètre de pores le plus important envisagé ici ($d = a = 5,4$ nm), la conductivité thermique effective du Silicium à nanopores amorphisés chute à $0,38 \pm 0,03$ W m⁻¹ K⁻¹. Pourtant, les pores étant sphériques, une part de Silicium cristallin est toujours présente dans le système, notamment dans les coins de la boîte de simulation. Le c-Si restant forme un réseau continu pouvant permettre le transport d'électrons, ce qui n'est pas possible dans le a-Si. Pour ces dimensions spécifiques, la porosité est de 52,4% et la fraction volumique de Silicium amorphe vaut $\phi_{\text{am}} = 27,4\%$, ce qui laisse $\phi_{\text{C}} = 20,2\%$ de Silicium cristallin. De la même manière que pour la conductivité équivalente d'un milieu non poreux (éq. 3.6), on peut définir la conductivité à l'intérieur de la phase cristalline comme

$$\kappa_{\text{C}} = f(\phi, \phi_{\text{am}})\kappa_{\text{eff}} \quad (6.3)$$

avec $f(\phi, \phi_{\text{am}}) = (1 + \phi/2 + \phi_{\text{am}}/2)/(1 - \phi - \phi_{\text{am}})$.

Lorsque la fraction volumique de matériau amorphe dans le système n'est pas négligeable, c'est cette conductivité thermique qui doit être comparée à la conductivité électrique pour caractériser le pouvoir thermoélectrique de la structure. Pour ce système, la conductivité de la phase cristalline vaut $\kappa_{\text{C}} = 2,6 \pm 0,2$ W m⁻¹ K⁻¹, soit une multiplication par 50 du rendement thermoélectrique.

Les pores étant répartis de manière périodique, la structure peut être considérée comme un "cristal phononique", à l'instar des PnC du chapitre 4. Des effets cohérents, tels que des interférences entre ondes incidentes et réfléchies, agissant sur le transport thermique sont donc à envisager. Sur la figure 6.11, les DOS d'un système à pores sphériques avec ou sans coquille sont comparées à celle du Silicium cristallin massif. Aucun "band gap" n'est observé, ce qui remet en cause l'apparition des effets cohérents dans ces structures à température ambiante, comme pour les nanofilms à pores cylindriques (voir section 4.2).

Globalement, les conséquences de la nanoporosité sur la densité d'états de la structure sont minimales. On observe une baisse significative de la population des branches TO, qui contribuent peu au transport de chaleur. Le peuplement de la branche TA est également légèrement diminué. Une fois de plus, l'utilisation des propriétés du c-Si massif pour les phonons dans le code MC est

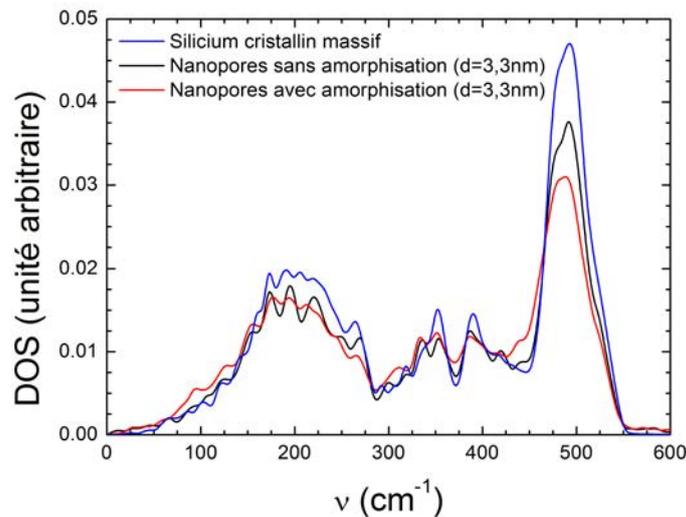


Figure 6.11 – [Dynamique Moléculaire] Comparaison des densités d'états du Silicium cristallin massif et de Silicium à nanopores sphériques avec et sans amorphisation autour des pores.

justifiée par les faibles changements observés dans la DOS.

Nanopores cylindriques

Comme pour les pores sphériques, l'effet de l'amorphisation de la surface des pores cylindriques est étudiée dans cette partie avec la Dynamique Moléculaire. Ces résultats ont récemment été publiés dans *Physical Review B* [113]. Les différents systèmes modélisés sont schématisés sur la figure 6.12. Ici, plusieurs types de coquilles autour des pores sont comparées : des coquilles de Silicium amorphe (a-Si), des coquilles de Silicium oxydé en phase amorphe (a-SiO₂) et une double coquille a-Si/a-SiO₂. Lors de la nanostructuration, non seulement les surfaces s'amorphisent, mais elle s'oxyde également au contact de l'air (voir section 1.5). Une coquille de a-SiO₂ autour du pore permet d'étudier l'effet de l'oxydation. De plus, la double coquille permet une modélisation plus réaliste du phénomène d'amorphisation/oxydation, avec une oxydation en surface et une amorphisation un peu plus en profondeur dans le matériau.

Dans un premier temps, les dimensions sont fixées à $h = 8,1$ nm, $a = 8,1$ nm, $d = 5,4$ nm. Deux épaisseurs de coquille sont envisagées : $e = 0,5$ nm ou $e = 1$ nm. Les conditions aux limites selon x et y sont périodiques. Selon z , les conditions peuvent être périodiques (pour modéliser un milieu infini dans toutes les directions) ou fixes (pour modéliser un nanofilm). La conductivité thermique effective calculée avec la DM pour les différentes structures est tracée sur la figure 6.13 en fonction de l'épaisseur de la coquille amorphe.

Les structures sans amorphisation (points noirs sur la figure) sont celles présentées dans le

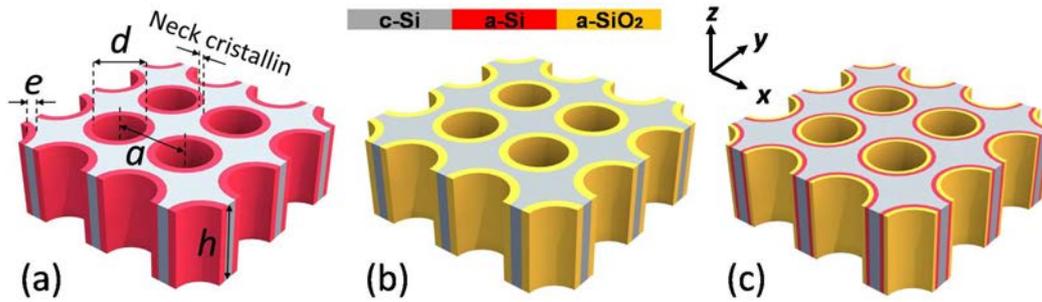


Figure 6.12 – Schémas de nanofilms à pores cylindriques possédant une coquille, (a) de Silicium amorphe (a-Si), (b) de silice amorphe (a-SiO₂). (c) Nanofilm à pores cylindriques avec double coquille a-Si/a-SiO₂.

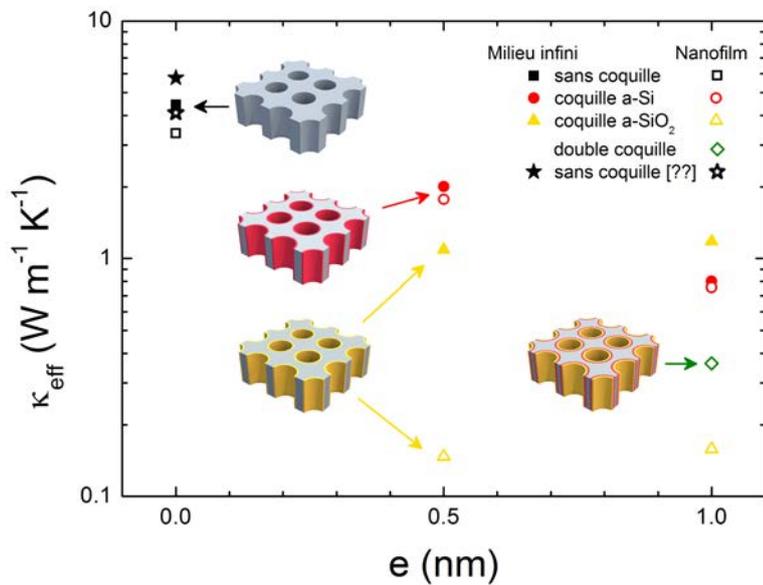


Figure 6.13 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique in-plane de nanofilms à pores cylindriques possédant une coquille amorphe de Silicium (a-Si) ou de silice (a-SiO₂) en fonction de l'épaisseur de coquille.

tableau 4.1. Ici, leur conductivité thermique est comparée à d'autres valeurs numériques obtenues par méthode EMD [38]. Ces résultats ne sont pas exactement en accord avec les nôtres à cause de l'utilisation d'un potentiel différent (EDIP). Néanmoins, l'écart relatif entre milieu infini et nanofilm à pores cylindriques est préservé ($\sim 25\%$).

Lorsqu'une coquille de a-Si est ajoutée autour du pore, la conductivité diminue d'autant plus que la coquille est épaisse (points rouges), comme dans le cas des pores sphériques, car le a-Si vient remplacer une partie du c-Si. Avec une coquille de 1 nm d'épaisseur, la conductivité peut atteindre des valeurs extrêmement basses ($\kappa_{\text{eff}} \approx 0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). La conductivité de la phase cristalline κ_{C} (éq. 6.3) est alors d'environ $3,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit une amélioration de l'efficacité thermoélectrique d'un facteur 40 par rapport au Silicium cristallin massif. L'ajout de la coquille de Silicium amorphe fait disparaître la différence entre milieu infini et nanofilm. Cela montre que la réduction du LPM des phonons est alors principalement due aux diffusions par les pores/coquilles et que les diffusions sur les parois du film ne jouent presque aucun rôle. La dimension caractéristique limitant le transport de chaleur est donc la largeur minimale du passage cristallin entre les coquilles de deux pores voisins, que nous appellerons neck cristallin (voir schéma 6.12a).

En ajoutant une coquille de a-SiO₂, la conductivité est également réduite, généralement de manière plus prononcée qu'avec le Silicium amorphe. L'oxydation des nanostructures peut donc être responsable d'une diminution de la conductivité encore plus marquée qu'avec une simple reconstruction de la surface libre. En revanche, la conductivité semble cette fois indépendante de l'épaisseur de coquille et la différence entre milieu infini et nanofilm est accentuée.

Un seul nanofilm a été modélisé avec la double coquille a-Si/a-siO₂. L'épaisseur de chaque phase amorphe étant fixée à 0,5 nm, l'épaisseur totale de la coquille est de 1 nm. La conductivité prend une valeur intermédiaire entre celle du PnC à coquille de a-Si et celle du PnC à coquille de a-SiO₂ : $\kappa_{\text{eff}} \approx 0,36 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit $\kappa_{\text{C}} \approx 1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui correspond à la limite amorphe du Silicium et à une multiplication du rendement thermoélectrique par 100 comparé au Silicium massif si on considère que le transport électrique n'est pas affecté par la nanostructuration (en réalité, avec des dimensions aussi petites que les systèmes modélisés ici, la propagation des électrons est certainement un peu ralentie).

Les modifications de la densité d'états causées par la nanostructuration, l'amorphisation et l'oxydation sont visibles sur la figure 6.14. Comme dans le cas des nanopores sphériques, nanostructurer le matériau n'a qu'une très faible influence sur la DOS, à part au niveau du pic de la branche TO (fig. 6.14a). Aucun band gap n'est observé, ce qui confirme que l'appellation de cristaux phononiques n'est pas justifiée pour ces structures à température ambiante, en accord

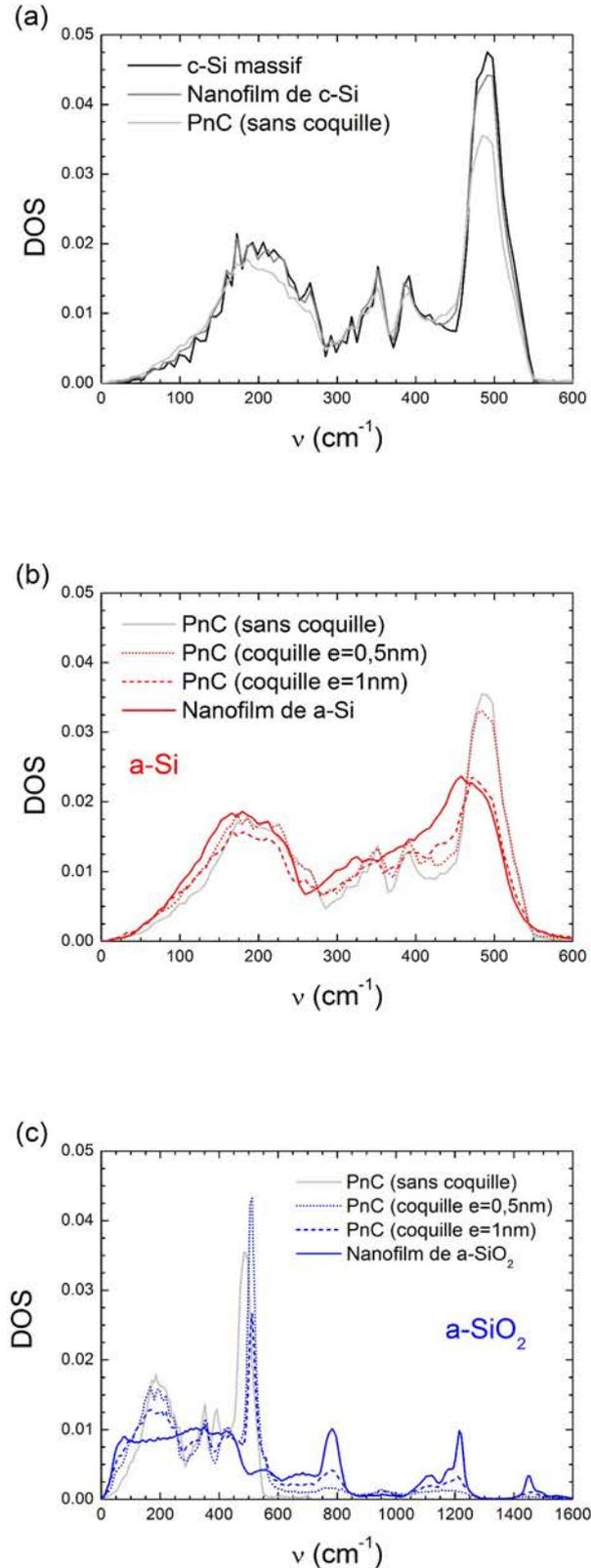


Figure 6.14 – [Dynamique Moléculaire] Effet de la présence d'une coquille amorphe autour des pores sur la densité d'états de la structure. (a) Comparaison des densités d'états du Silicium cristallin massif, d'un nanofilm de Silicium cristallin (sans pore), et d'un PnC (sans coquille). (b) Densités d'états des PnC avec coquille de Silicium amorphe (a-Si), comparaison avec un PnC sans coquille et un nanofilm de a-Si sans pore. (c) Densités d'états des PnC avec coquille de silice amorphe (a-SiO₂), comparaison avec un PnC sans coquille et un nanofilm de a-SiO₂ sans pore. Les dimensions sont les mêmes pour tous les PnC ($h = 8,1 \text{ nm}$, $a = 8,1 \text{ nm}$ et $d = 5,4 \text{ nm}$).

avec les observations de la section 4.2 et les travaux de Nomura et *al* [17].

En revanche, l'ajout d'une coquille de a-Si modifie la DOS de manière un peu plus conséquente (fig. 6.14b). Plus l'épaisseur de la coquille est importante, plus la DOS globale de la structure se rapproche de celle du Silicium amorphe. Ce procédé passe par une diminution du pic TO, un lissage de la courbe au niveau des pics LA et LO ("softening") et un léger décalage des populations vers de plus basses fréquences ("red shift").

Avec une coquille de a-SiO₂, plusieurs pics apparaissent à haute fréquence. Ces mêmes pics sont observées dans la DOS de la silice pure. Ils sont liés à la présence d'oxygène dans le système. Leur contribution au transport de chaleur est inconnue. Leur haute fréquence leur confère une énergie importante. S'il s'avérait que ces modes se propagent rapidement et sans être diffusés trop souvent, leur apparition pourrait expliquer pourquoi la conductivité ne diminue pas davantage lorsque l'épaisseur de coquille a-SiO₂ augmente (voir fig. 6.13).

Des nanofilms à pores cylindriques de période et diamètre variables ont été étudiés. Pour ces systèmes, seules des coquilles de a-Si d'épaisseur $e = 1$ nm sont modélisées. Il a été montré que les coquilles a-Si et a-SiO₂ de cette épaisseur ont un effet similaire sur le transport thermique (voir fig.6.13). La période est d'abord maintenue constante tandis que le diamètre des pores varie, puis le diamètre des pores est fixé et on fait varier la période (voir schéma 6.15).

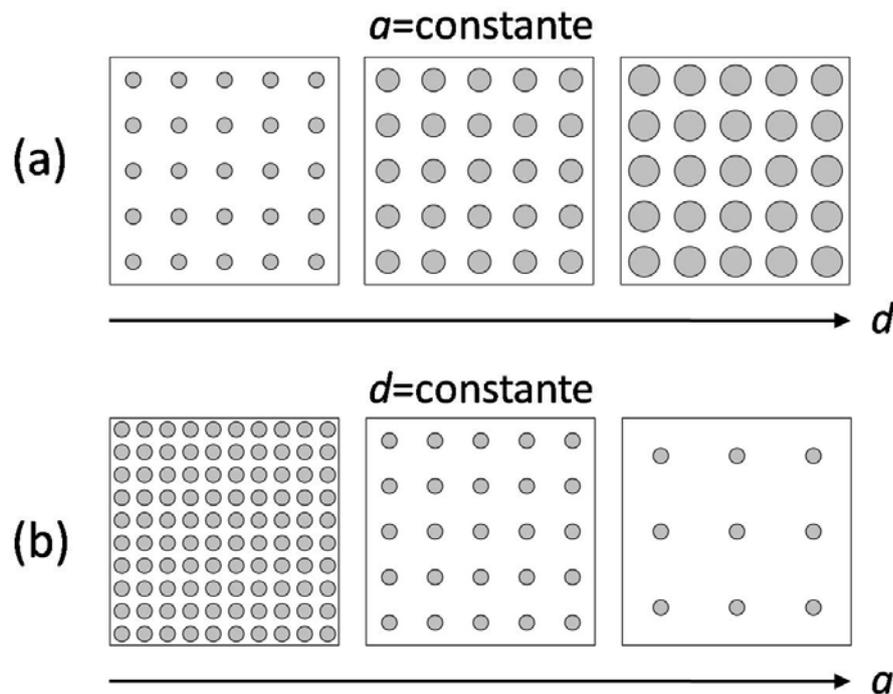


Figure 6.15 – Schéma de la variation de la période et du diamètre des pores cylindriques. (a) Période constante et diamètre variable. (b) Diamètre constant et période variable.

La conductivité thermique effective de ces systèmes est tracée en fonction du neck sur la figure 6.16a. À diamètre constant, le neck augmente avec la période, mais à période constante, il diminue quand le diamètre augmente (voir schéma 6.15). La réduction supplémentaire causée par l'amorphisation des surfaces des pores est nettement visible, peu importe les dimensions du système. La dimension importante en présence de coquille amorphe autour des pores est le neck cristallin (voir fig. 6.12a), qui correspond à la largeur minimale du passage cristallin pour les phonons. Quand la conductivité est décrite en fonction du neck cristallin, elle est la même avec et sans coquille (fig. 6.16b).

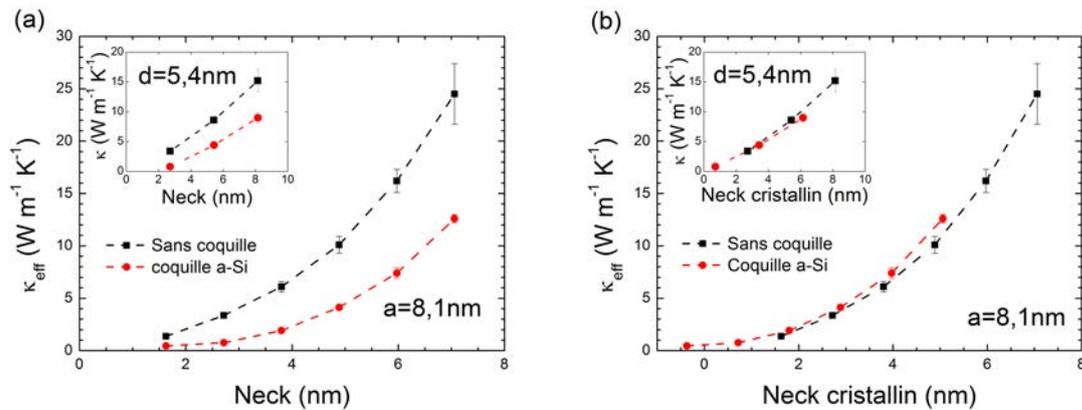


Figure 6.16 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique in-plane de nanofilms à pores cylindriques pour différents diamètres de pore (période constante $a = 8,1 \text{ nm}$). (a) En fonction du neck. (b) En fonction du neck cristallin. Les insets montrent la conductivité thermique pour différentes périodes (diamètre constant $d = 5,4 \text{ nm}$).

En réalité, dans les PnC, la surface des pores n'est pas la seule à être amorphisée. Les parois supérieure et inférieure du nanofilm le sont également. La conductivité est encore davantage réduite en combinant l'amorphisation des pores et des parois du nanofilm. Pour un PnC de dimension $h = a = 8,1 \text{ nm}$ et $d = 5,4 \text{ nm}$ avec une coquille amorphe d'épaisseur 1 nm autour des pores et une couche de a-Si de même épaisseur aux surfaces du nanofilm, la conductivité effective est réduite à $0,6 \pm 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ alors qu'il reste environ 30% de Silicium cristallin dans la structure. La conductivité de la phase cristalline vaut alors $3,2 \pm 1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, soit une amélioration théorique du rendement thermoélectrique par un facteur 50.

6.3 Nanoinclusions

Dans cette partie, l'effet de la présence de nanoinclusions sur le transport de chaleur est étudié avec la Dynamique Moléculaire. Comme pour les pores, les inclusions sont organisées de façon

périodique et peuvent avoir différentes formes, tailles et périodes.

6.3.1 Nanoinclusions sphériques

Nanoinclusions amorphes

Dans un premier temps, des systèmes cristallins à nanoinclusions de a-Si sphériques et périodiques sont modélisés. Le milieu est infini dans toutes les directions grâce à l'application de conditions périodiques sur chaque face de la boîte de simulation cubique, qui contient une nano-inclusion en son centre. Le côté de la boîte de simulation définit donc la période a , qui est fixée à 5,4 nm, tandis que le diamètre de l'inclusion varie. Les systèmes modélisés ont donc les mêmes dimensions que les structures à nanopores sphériques décrites dans la partie 6.2.3.

Les conductivités thermiques effectives des milieux poreux et des systèmes à nanoinclusions sont comparées sur la figure 6.17. Comme dans le cas du Silicium poreux, l'augmentation de la taille de l'inclusion induit une diminution de la conductivité car la proportion de matériau amorphe et la surface de diffusion augmentent. En effet, au même titre qu'une surface libre, une interface entre phases cristalline et amorphe diffuse les phonons et contribue à la résistance thermique globale de la structure (voir section 1.4.2). D'après la figure 6.17, la réduction du transport thermique due aux nanoinclusions est aussi importante que celle causée par les nanopores. Notons que la conductivité du Silicium poreux donnée ici est la conductivité thermique effective κ_{eff} , faisant apparaître à la fois les effets macroscopiques de la porosité et les effets nanométriques de réduction du LPM des phonons (éq. 3.5). Une inclusion de Silicium amorphe a donc le même effet que l'absence de matière (pore). La conductivité du a-Si est tellement faible face à celle du c-Si que le transport thermique dans les inclusions est négligeable. De plus, l'interface c-Si/a-Si diffuse les phonons aussi significativement qu'une surface libre (interface c-Si/vide). Les propagons de la phase amorphe ne peuvent donc pas propager la chaleur sur de longues distances, surtout lorsque l'inclusion est petite. La conductivité de la phase cristalline (éq. 6.3 avec $\phi = 0$) diminue jusqu'à $7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les inclusions les plus volumineuses.

Puisqu'en première approximation les inclusions amorphes peuvent être assimilées à du vide en ce qui concerne le transport de chaleur, il est possible de généraliser le comportement des matériaux à inclusions ou pores sphériques amorphisés ou non. En effet, si la coquille amorphe autour des pores peut être considérée comme du vide et que l'interface c-Si/a-Si agit sur les phonons comme une surface libre, on peut calculer la densité d'interfaces pour les systèmes

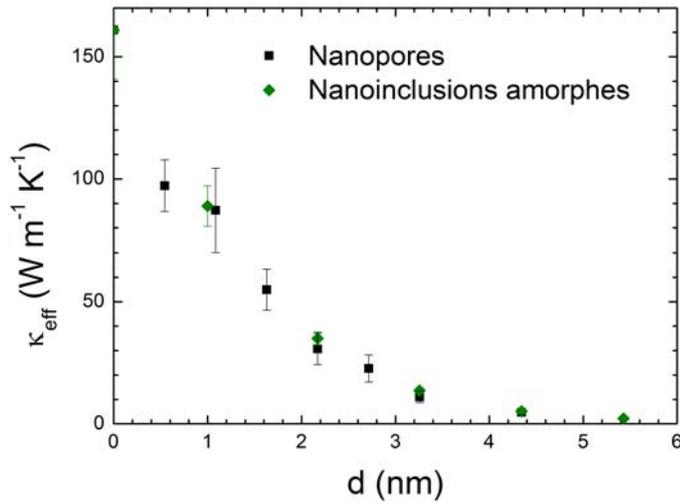


Figure 6.17 – [Dynamique Moléculaire] Comparaison de la conductivité thermique effective du Silicium nanoporeux et du Silicium contenant des nanoinclusions de a-Si sphériques.

poreux avec coquille amorphe d'épaisseur e autour des pores :

$$\frac{S_{\text{diff}}}{V} = \frac{4\pi(R+e)^2}{a^3 - \frac{4}{3}\pi(R+e)^3} \quad (6.4)$$

La densité de surfaces pour les structures poreuses non amorphisées peut être obtenue avec l'équation 3.7.

Pour les nanoinclusions, on peut également utiliser l'équation 3.7 en prenant d comme le diamètre de l'inclusion et ϕ comme la fraction de matériau amorphe dans le système.

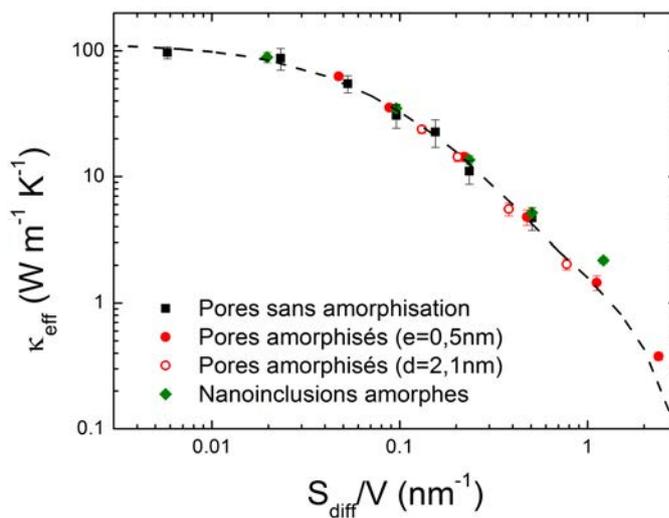


Figure 6.18 – [Dynamique Moléculaire] Loi générale pour la conductivité thermique effective de milieux infinis à nanopores sphériques amorphisés ou non, ainsi que pour les milieux à nanoinclusions amorphes sphériques.

En traçant les conductivités thermiques effectives des différents systèmes en fonction de la

densité d'interfaces (fig. 6.18), tous les résultats suivent une même loi, qui peut être approchée par

$$\kappa_{\text{eff}} = 64e^{-\frac{S_{\text{diff}}}{V}/0,004} + 46e^{-\frac{S_{\text{diff}}}{V}/0,014} + 5,6e^{-\frac{S_{\text{diff}}}{V}/0,078} \quad (6.5)$$

avec S_{diff}/V en nm^{-1} et κ_{eff} en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

On remarque que la conductivité thermique est légèrement moins affectée avec les nano-inclusions lorsque S_{diff}/V devient important (*i.e.* quand l'inclusion devient grande), signe que les propagons commencent à participer de manière non négligeable au transport de chaleur. Quand la fraction volumique de matériau amorphe est importante et la taille des inclusions est grande, le Silicium amorphe ne peut plus vraiment être considéré comme du vide car il transmet une petite partie de la chaleur. En revanche, pour des coquilles fines autour des pores ou pour des nano-inclusions de faible dimension, la réduction du transport de chaleur est la même qu'avec du vide.

Nano-inclusions cristallines

On s'intéresse maintenant à des nano-inclusions sphériques périodiques de Silicium cristallin dans une matrice de Silicium amorphe. La période est toujours de 5,4 nm et le diamètre des inclusions varie. La conductivité thermique effective des structures à nano-inclusions amorphes est comparée à celle des structures à nano-inclusions cristallines sur la figure 6.19 en fonction de la fraction volumique de matériau amorphe. Cette dernière augmente avec le diamètre des nano-inclusions amorphes dans un matériau cristallin, mais diminue quand la taille des inclusions cristallines dans une matrice amorphe augmente. Pour de faibles diamètres d'inclusions cristallines ($\phi_{\text{am}} > 80\%$), la conductivité semble légèrement plus basse que celle du Silicium amorphe massif, bien que l'incertitude sur les résultats soit du même ordre de grandeur que la différence de conductivité. Damart et *al* ont montré que les inclusions cristallines dans une matrice de Silicium amorphe empêchent la propagation des modes possédant une haute énergie et diminuent donc le transport thermique [168].

Quand la fraction volumique cristalline devient plus importante, la conductivité croît et doit tendre vers celle du Silicium cristallin massif quand les inclusions deviennent suffisamment grandes pour remplir tout l'espace. On remarque que les conductivités des systèmes à inclusions cristallines et de ceux à inclusions amorphes suivent une même évolution, qui n'est pas sans rappeler celles usuellement obtenues pour des alliages. Par exemple, lorsqu'on trace la conductivité thermique d'alliages de Silicium et de Germanium en fonction de la concentration en Si ou Ge, la courbe a une forme similaire et passe par un minimum plus bas que la conductivité thermique de chaque

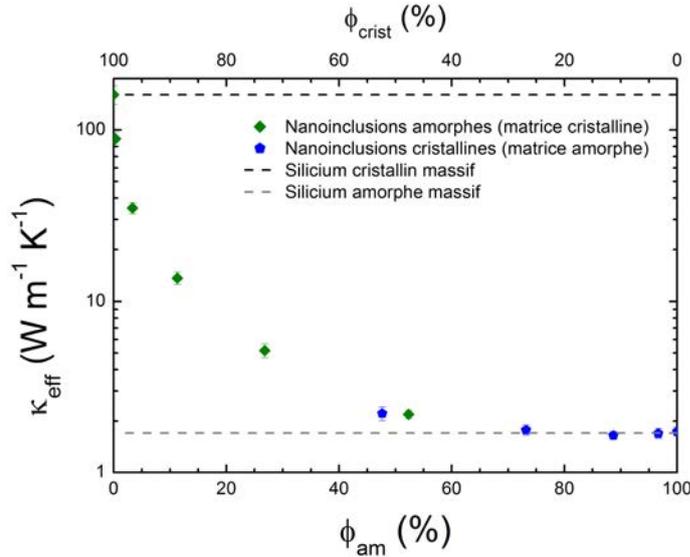


Figure 6.19 – [Dynamique Moléculaire] Conductivité thermique effective du Silicium cristallin avec nanoinclusions amorphes sphériques et du Silicium amorphe avec nanoinclusions cristallines sphériques.

matériau massif [60]. Dans le cas des nanoinclusions sphériques, un minimum est également atteint pour $\phi_{\text{am}} \simeq 90\%$, avec une conductivité légèrement inférieure à la limite amorphe. Ainsi, la répartition périodique des inclusions et leur forme sphérique permet d'assimiler la structure à un alliage dans lequel les deux matériaux sont mélangés uniformément.

Bien que ses propriétés thermiques soient singulières, un matériau amorphe contenant des nanoinclusions cristallines de ce genre n'est pas d'un grand intérêt pour la thermoélectricité. En effet, la phase cristalline n'est pas continue tant que $d < a$ et le transport d'électrons dans la phase amorphe est insuffisant pour assurer un courant électrique significatif.

6.3.2 Nanoinclusions cylindriques

Dans cette partie, des nanoinclusions de Silicium amorphe de forme cylindrique dans du Silicium cristallin sont modélisées et leur impact sur le transport thermique est étudié. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux systèmes ayant des dimensions infinies dans toutes les directions. Puis la conductivité thermique des nanofilms à nanoinclusions amorphes cylindriques est calculée.

Milieux infinis à nanoinclusions cylindriques

La conductivité thermique des systèmes infinis de Silicium cristallin à nanoinclusions de Silicium amorphe cylindriques et périodiques est présentée dans le tableau 6.3. Elle est comparée à la conductivité effective de milieux infinis à nanopores cylindriques pour deux périodes différentes

($a = 8,1$ nm et $a = 11$ nm). Le diamètre des pores/inclusions est fixé à $d = 5,4$ nm.

Premièrement, on remarque que la conductivité le long de l'axe des cylindres κ_z est toujours supérieure à la conductivité dans la direction perpendiculaire à l'axe des cylindres κ_{xy} , que ces derniers soient des pores ou des inclusions. Cela peut s'expliquer d'une part par l'orientation des surfaces/interfaces des pores/inclusions, qui sont parallèles au flux pour κ_z et perpendiculaires pour κ_{xy} . Les surfaces sont moins résistives lorsqu'elles sont parallèles à la direction de propagation de la chaleur (voir partie 4.2). La forme des pores/inclusions implique donc en soi une anisotropie du transport thermique. Mais un deuxième effet vient s'ajouter à ce phénomène. Pour le flux se propageant dans le plan (xy), les phonons doivent passer par un "neck" ($n = L_x = L_y = a - d$), qui correspond à la largeur minimale du passage entre les cylindres. Dans la direction z , les phonons peuvent se propager entre les pores/inclusions dans un passage de largeur minimale constante $L_z = \sqrt{2}a - d > n$ (voir figs. 6.20a et 6.20c). La conductivité est donc logiquement plus importante dans la direction z que dans le plan (xy).

$a = 8,1$ nm	Nanopores	Nanoinclusions	$a = 11$ nm	Nanopores	Nanoinclusions
κ_{xy} ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$4,4 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,5$	κ_{xy} ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$15,5 \pm 1,3$	$17,8 \pm 1,6$
κ_z ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$17,5 \pm 1,9$	$10,3 \pm 1,4$	κ_z ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$38,3 \pm 2,2$	$31,1 \pm 4,4$
κ_{tot} ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$8,8 \pm 0,7$	$7,8 \pm 0,6$	κ_{tot} ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$24,2 \pm 2,6$	$22,3 \pm 1,6$

Table 6.3 – Comparaison des conductivités thermiques effectives des systèmes infinis de Silicium cristallin à nanopores ou nanoinclusions amorphes cylindriques périodiques. Le diamètre des pores ou inclusions est fixé à $d = 5,4$ nm.

Pour les deux périodes étudiées, la conductivité κ_{xy} est légèrement plus élevée avec des inclusions qu'avec des pores. Cependant, κ_z est plus faible dans le cas des nanoinclusions. Lorsqu'on remplace le pore par une inclusion, la réduction de κ_z est plus forte que l'augmentation de κ_{xy} et la conductivité totale ($\kappa_{\text{tot}} = (2\kappa_{xy} + \kappa_z)/3$) diminue. Pour expliquer la différence de comportement de la conductivité thermique en fonction de la direction, il faut prendre en compte l'orientation des surfaces.

Pour un flux se propageant dans le plan (xy), les surfaces/interfaces des cylindres sont perpendiculaires au flux. Ainsi, dans le cas d'un pore, une grande partie des phonons le rencontrant subit un backscattering (fig. 6.20a). Dans le cas d'une inclusion, quelques uns de ces phonons, plutôt que d'être réfléchis en arrière, peuvent pénétrer dans l'inclusion (fig. 6.20c) en se convertissant en propagons, diffusons ou locons, et même parfois en ressortir de l'autre côté (surtout pour les propagons qui ont un LPM relativement grand). Le transport thermique dans le plan (xy) est donc davantage réduit avec des pores qu'avec des inclusions amorphes.

Pour un flux se propageant dans la direction z (le long des cylindres), les surfaces/interfaces

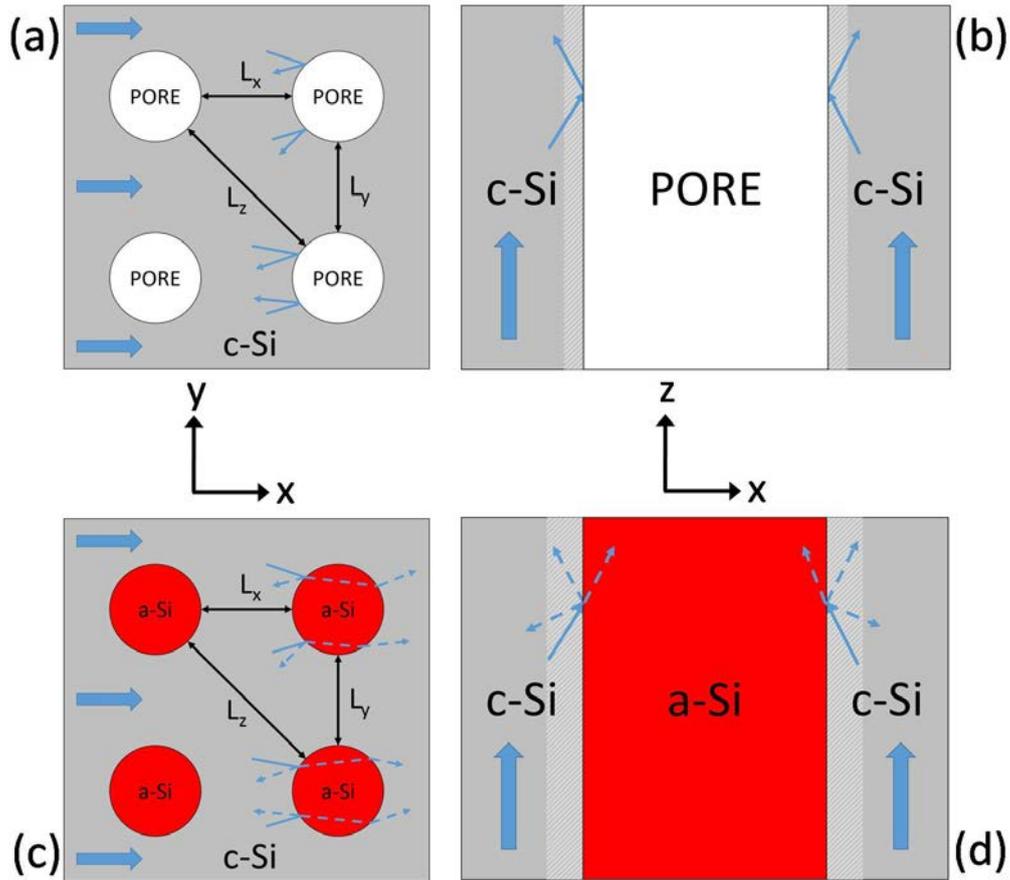


Figure 6.20 – Schéma du transport thermique dans différentes directions dans les milieux à nanopores et nano-inclusions amorphes cylindriques et périodiques. Coupe dans le plan (xy) (perpendiculaire à l'axe des cylindres) pour un matériau à nanopores (a) et à nano-inclusions (c). Coupe dans le plan (xz) (parallèle à l'axe des cylindres) pour un matériau à nanopores (b) et à nano-inclusions (d). La zone plus claire représente la partie du Silicium cristallin dans laquelle la densité d'états est perturbée par la proximité de l'interface. Les flèches représentent le flux de chaleur ou les phonons.

des pores/inclusions sont parallèles au flux. Elles opposent donc moins de résistance à la propagation de la chaleur. Si le cylindre est un pore, la majeure partie des phonons est guidée dans la direction z par sa surface libre (fig. 6.20b), qui est très spéculaire en Dynamique Moléculaire (voir partie 6.1). Mais dans le cas d'une inclusion, l'interface c-Si/a-Si est plus diffuse qu'une surface libre c-Si/vide (voir parties 6.2.1 et 6.2.2), elle oppose donc davantage de résistance au transport de chaleur (fig. 6.20d). De plus, la densité d'états aux abords de la surface/interface est perturbée sur une certaine distance, qui est plus grande dans le cas d'une interface c-Si/a-Si que pour une surface libre (voir fig. 6.21). La DOS du Silicium cristallin massif est rétablie à partir d'une distance de 0,6 nm par rapport à l'interface c-Si/vide. Pour une interface c-Si/a-Si, il faut une distance de 0,8 nm pour retrouver la DOS du c-Si massif [28]. La zone dont la DOS est perturbée est représentée en clair sur les figures 6.20b et 6.20d. Le fait que κ_z soit plus élevée avec un pore qu'une inclusion résulte de la cumulation de ces différents phénomènes.

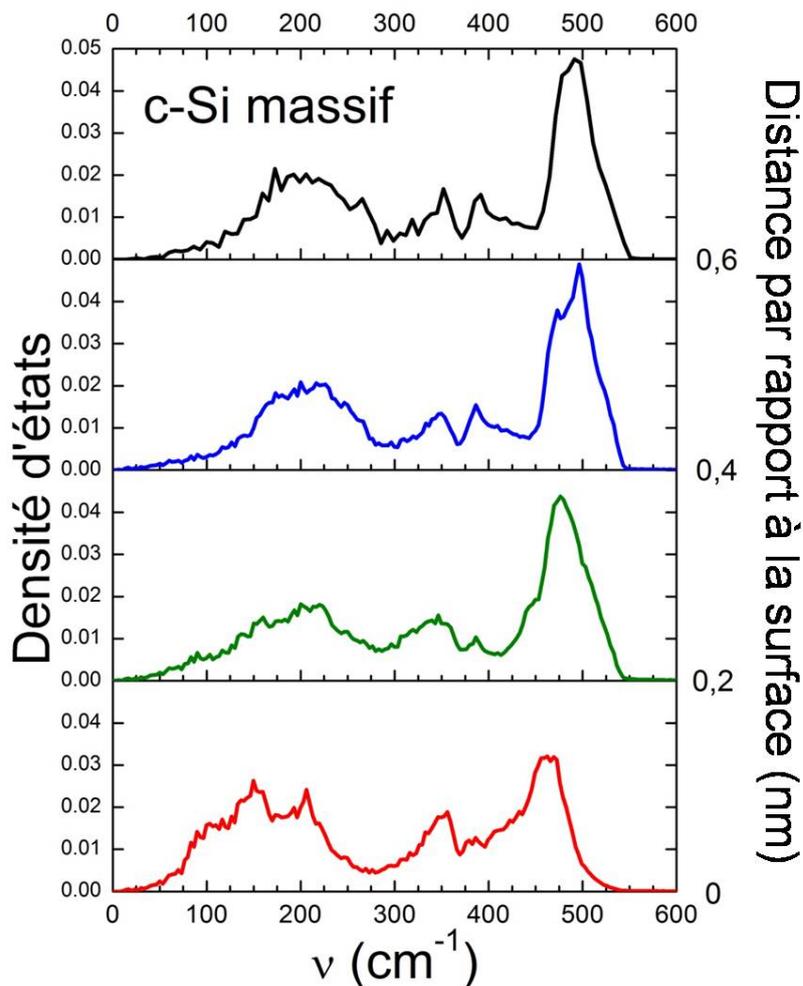


Figure 6.21 – Évolution de la densité d'états du Silicium cristallin à proximité d'une surface libre (interface c-Si/vide). La DOS est perturbée proche de la surface, sur une épaisseur de 0,6 nm.

Nanofilms à nanoinclusions cylindriques

Notre attention se porte maintenant sur des nanofilms à nanoinclusions cylindriques (conditions fixes selon z). Ces derniers peuvent être élaborés plus facilement que les milieux infinis à nanoinclusions cylindriques et leur conductivité effective peut être comparée à celle des PnC de la section 6.2.3. La période et la hauteur des nanofilms sont fixées à 8,1 nm. Pour une si faible épaisseur de film, la conductivité “cross-plane” κ_z est très faible en raison de l’important transport balistique des phonons d’une paroi à l’autre. Seule la conductivité in-plane est décrite ici.

Elle est donnée dans le tableau 6.4 pour les nanofilms à nanopores et à nanoinclusions amorphes cylindriques. Comparée au cas des milieux infinis de la section précédente, la conductivité est réduite d’environ 20% car les diffusions causées par les surfaces du film viennent s’ajouter à celles dues aux interfaces c-Si/a-Si. Une fois de plus, à dimensions égales, la conductivité perpendiculaire à l’axe des cylindres est légèrement plus élevée avec des nanoinclusions qu’avec des nanopores. L’écart relatif est d’environ 25% et augmente avec le diamètre des cylindres. Cela souligne encore l’importance des propagons dans les nanoinclusions lorsque la taille de ces dernières devient relativement importante.

Diamètre	Nanopores	Nanoinclusions
3,3 nm	$\kappa_{xy} = 10,1 \pm 0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_{xy} = 13,0 \pm 1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
5,4 nm	$\kappa_{xy} = 3,4 \pm 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_{xy} = 4,9 \pm 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Table 6.4 – Comparaison des conductivités thermiques effectives des nanofilms de Silicium cristallin à nanopores ou nanoinclusions amorphes cylindriques périodiques. La hauteur du film et la période sont fixées à $h = 8,1 \text{ nm}$ et $a = 8,1 \text{ nm}$.

La conductivité de la phase cristalline dans le plan (xy) pour les systèmes à nanoinclusions cylindriques peut se calculer d’après

$$\kappa_C = \frac{1 + \phi_{\text{am}}}{1 - \phi_{\text{am}}} \kappa_{\text{eff}} \quad (6.6)$$

Pour les systèmes infinis, elle est de $13,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $26,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $a = 8,1 \text{ nm}$ et $a = 11 \text{ nm}$, respectivement, soit une réduction d’un ordre de grandeur par rapport au Silicium cristallin massif, et ce sans créer de pore, seulement des inclusions amorphes. Pour les nanofilms, la conductivité de la phase cristalline chute à $10,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour $h = 8,1 \text{ nm}$, $a = 8,1 \text{ nm}$ et $d = 5,4 \text{ nm}$.

Synthèse du chapitre

- En Dynamique Moléculaire, les surfaces libres reconstruites pendant l'équilibration sont extrêmement lisse, ce qui conduit à une importante spécularité.
- Dans les nanostructures possédant une majorité de surfaces parallèles au flux (nanofilms et nanofils), cela a de fortes conséquences sur le transport de chaleur.
- Une rugosité peut être imposée en effaçant certains atomes, ce qui corrige ce problème.
- L'amorphisation des surfaces libres apporte une réduction supplémentaire de la conductivité thermique.
- Des nanoinclusions amorphes ont presque le même effet que des nanopores sur le transport thermique.

Conclusion

Nous avons vu tout au long de ce rapport que la nanostructuration du Silicium permet effectivement de diminuer sa conductivité thermique, et théoriquement d'augmenter son rendement thermoélectrique en supposant que ses propriétés électriques ne sont pas dégradées. La réduction de la conductivité est d'autant plus forte que la dimension caractéristique de la structure (diamètre d'un nanofil, épaisseur d'un nanofilm, distance entre les pores "neck", ...) est petite. Ce résultat général est retrouvé avec deux méthodes numériques complémentaires, *i.e.* la Dynamique Moléculaire et la méthode de Monte Carlo, basées sur des hypothèses différentes et indépendantes.

À température ambiante, la diminution de la conductivité ne semble pas due à de quelconques modifications des propriétés des phonons par effets cohérents (interférences entre ondes incidentes et ondes réfléchies, périodicité des pores, non applicabilité des conditions de Von-Karman), même quand la dimension caractéristique est de quelques nanomètres seulement. Ces phénomènes restent minimes dans toutes les structures étudiées, comme le montrent les densités d'états calculées avec la Dynamique Moléculaire, excepté lorsque l'on s'approche d'une surface libre ou d'une interface à des distances de l'ordre de l'Angström (voir sections 5.1.2 et 6.3.2).

La réduction du transport thermique dans les nanostructures est avant tout due aux diffusions des phonons par les surfaces ou interfaces, en particulier quand les porteurs de chaleur sont rétrodiffusés (backscattering), c'est-à-dire lorsqu'une particule se propageant initialement dans le sens du flux global est réfléchi dans le sens contraire. Les diffusions intrinsèques sont responsables du backscattering et de la résistance thermique des matériaux massifs. Dans les nanostructures, les diffusions par les surfaces sont prépondérantes et accentuent la résistance totale au flux de chaleur.

Lorsque les surfaces sont réparties de manière isotrope, comme dans les matériaux à nanopores sphériques de la section 3.3, la réduction de la conductivité peut être caractérisée par la densité de surfaces de diffusion S_{diff}/V , avec V le volume de matière. Plus celle-ci est importante, plus

la conductivité est faible. Cette loi reste valide avec des interfaces cristallin/amorphe, en considérant que la conduction de la phase amorphe est négligeable et que l'interface diffuse les phonons similairement à une surface libre (voir section 6.3.1).

En revanche, si les surfaces ne sont pas réparties de façon isotrope, la densité de surfaces ne suffit plus à décrire l'évolution de la conductivité thermique dans les nanostructures. L'orientation des surfaces joue alors un rôle majeur. Les surfaces perpendiculaires au flux (ou à la direction de mesure) provoquent plus de rétrodiffusions que les surfaces parallèles (voir section 4.2), et donc davantage de résistance thermique.

Dans le cas des surfaces parallèles, la spécularité des surfaces a également son importance. Une surface parallèle entièrement diffusives rétrodiffuse en moyenne 50% des phonons et a donc un impact modéré sur la conductivité thermique, comparée à une surface perpendiculaire au flux. Une surface parallèle entièrement spéculaire ne cause aucune rétrodiffusion et n'a pas d'effet sur le transport thermique. La spécularité des surfaces est donc particulièrement importante pour la conductivité in-plane d'un nanofilm ou celle le long de l'axe d'un nanofil (voir section 6.1).

L'oxydation et l'amorphisation des surfaces lors de la création des nanostructures est également un facteur important. La couche de matériau amorphe formée à la surface remplace une part du Silicium cristallin, ce qui réduit naturellement le transport des phonons dans la structure. La dimension caractéristique de la phase cristalline est donc réduite et la conductivité s'en trouve logiquement diminuée. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la conductivité extrêmement faible mesurée expérimentalement dans certaines nanostructures.

De plus, l'écart important parfois observé entre simulations et expériences pourrait être en grande partie dû à la spécularité et l'amorphisation des surfaces. Dans les simulations de Dynamique Moléculaire, lorsqu'on ne définit pas artificiellement une rugosité, la reconstruction des surfaces libres mène à une spécularité anormalement importante à température ambiante et à une conductivité trop élevée, en particulier dans les nanofilms et les nanofils, dans lesquels les surfaces de diffusion sont parallèles à la direction de mesure. Ce problème peut être contourné en imposant une rugosité en effaçant certains atomes proches de la surface (voir sections 2.1.3 et 6.1), ou en modélisant la couche de matériau amorphe à la surface (section 6.2). Une interface cristallin/amorphe est nettement moins spéculaire qu'une surface libre lisse en Dynamique Moléculaire. Avec la méthode de Monte Carlo, les surfaces peuvent être choisies complètement diffusives, comme cela est attendu à température ambiante. Mais l'amorphisation des surfaces ne peut pas encore être modélisée.

Pour conclure, la conductivité thermique des nanostructures dépend fortement de l'orientation

et de l'état des surfaces ou interfaces de diffusion. Pour minimiser la conductivité thermique, dans le but d'augmenter le rendement thermoélectrique des matériaux, il faut maximiser la quantité de surfaces perpendiculaires au flux de chaleur. De plus, les simulations numériques doivent être améliorées afin de faire intervenir les différents phénomènes dépendant de la rugosité et de l'oxydation des surfaces. Des travaux récents permettent d'ores et déjà de combiner la méthode de Monte Carlo avec les propriétés des phonons (vitesses, temps de vie, ...) dans le silicium extraites de calculs ab-initio. De plus, la caractérisation précise du transport thermique à travers des interfaces et des nanoinclusions à l'aide de la Dynamique Moléculaire devraient permettre dans le futur de modéliser des systèmes plus réalistes avec la méthode de Monte Carlo. Toutes ces études sur le Silicium nanostructuré aboutiront peut-être un jour à l'utilisation à grande échelle d'un matériau thermoélectrique rentable, peu coûteux, non toxique et abondant.

Références

- [1] HO, C. Y., R. W. POWELL et P. E. LILEY. 1972, «Thermal conductivity of the elements», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, n° 2, p. 279–421. [xi](#), [24](#)
- [2] JEAN, V. 2014, «Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés», . [xi](#), [5](#), [17](#), [21](#), [24](#), [61](#), [64](#), [66](#), [67](#), [68](#), [72](#), [78](#)
- [3] MAJUMDAR, A. 2004, «Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures», *Science*, vol. 303, n° 5659, doi:10.1126/science.1093164, p. 777–778. [2](#)
- [4] BOUKAI, A. I., Y. BUNIMOVICH, J. TAHIR-KHELI, J.-K. YU, W. A. GODDARD III et J. R. HEATH. 2008, «Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials», *Nature*, vol. 451, n° 7175, doi:10.1038/nature06458, p. 168–171, ISSN 0028-0836, 1476-4687. [118](#)
- [5] DRESSELHAUS, M., G. CHEN, M. TANG, R. YANG, H. LEE, D. WANG, Z. REN, J.-P. FLEURIAL et P. GOGNA. 2007, «New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials», *Advanced Materials*, vol. 19, n° 8, doi:10.1002/adma.200600527, p. 1043–1053, ISSN 09359648, 15214095.
- [6] HOCHBAUM, A. I., R. CHEN, R. D. DELGADO, W. LIANG, E. C. GARNETT, M. NAJARIAN, A. MAJUMDAR et P. YANG. 2008, «Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires», *Nature*, vol. 451, n° 7175, doi:10.1038/nature06381, p. 163–167, ISSN 0028-0836, 1476-4687. [3](#), [39](#), [118](#), [136](#)
- [7] LEE, J.-H., G. A. GALLI et J. C. GROSSMAN. 2008, «Nanoporous Si as an Efficient Thermoelectric Material», *Nano Letters*, vol. 8, n° 11, doi:10.1021/nl802045f, p. 3750–3754, ISSN 1530-6984, 1530-6992. [2](#)
- [8] HOCHBAUM, A. I., R. FAN, R. HE et P. YANG. 2005, «Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration», *Nano Letters*, vol. 5, n° 3, doi:10.1021/nl047990x, p. 457–460, ISSN 1530-6984, 1530-6992. [2](#), [118](#)

- [9] HEO, K., E. CHO, J.-E. YANG, M.-H. KIM, M. LEE, B. Y. LEE, S. G. KWON, M.-S. LEE, M.-H. JO, H.-J. CHOI, T. HYEON et S. HONG. 2008, «Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities», *Nano Letters*, vol. 8, n° 12, doi:10.1021/nl802570m, p. 4523–4527, ISSN 1530-6984, 1530-6992. 118
- [10] WANG, D., H. LUO, R. KOU, M. P. GIL, S. XIAO, V. O. GOLUB, Z. YANG, C. J. BRINKER et Y. LU. 2004, «A General Route to Macroscopic Hierarchical 3d Nanowire Networks», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n° 45, doi:10.1002/anie.200460535, p. 6169–6173, ISSN 1433-7851, 1521-3773. 2, 118
- [11] OUYANG, T., Y. CHEN, Y. XIE, X. L. WEI, K. YANG, P. YANG et J. ZHONG. 2010, «Ballistic thermal rectification in asymmetric three-terminal graphene nanojunctions», *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 24, doi:10.1103/PhysRevB.82.245403, p. 245 403. 3
- [12] WANG, Y., A. VALLABHANENI, J. HU, B. QIU, Y. P. CHEN et X. RUAN. 2014, «Phonon Lateral Confinement Enables Thermal Rectification in Asymmetric Single-Material Nanostructures», *Nano Letters*, vol. 14, n° 2, doi:10.1021/nl403773f, p. 592–596.
- [13] LIU, Y.-Y., W.-X. ZHOU, L.-M. TANG et K.-Q. CHEN. 2014, «An important mechanism for thermal rectification in graded nanowires», *Applied Physics Letters*, vol. 105, n° 20, doi:10.1063/1.4902427, p. 203 111, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
- [14] RAJABPOUR, A., S. M. VAEZ ALLAEI et F. KOWSARY. 2011, «Interface thermal resistance and thermal rectification in hybrid graphene-graphane nanoribbons: A nonequilibrium molecular dynamics study», *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 5, doi:10.1063/1.3622480, p. 051 917, ISSN 0003-6951, 1077-3118. 3
- [15] RAUBER, M., I. ALBER, S. MÜLLER, R. NEUMANN, O. PICT, C. ROTH, A. SCHÖKEL, M. E. TOIMIL-MOLARES et W. ENSINGER. 2011, «Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration», *Nano Letters*, vol. 11, n° 6, doi:10.1021/nl2005516, p. 2304–2310, ISSN 1530-6984, 1530-6992. 3, 118
- [16] WEI, Z., G. WEHMEYER, C. DAMES et Y. CHEN. 2016, «Geometric tuning of thermal conductivity in three-dimensional anisotropic phononic crystals», *Nanoscale*, vol. 8, n° 37, doi:10.1039/C6NR04199J, p. 16 612–16 620, ISSN 2040-3364, 2040-3372. 3, 118

- [17] MAIRE, J., R. ANUFRIEV, R. YANAGISAWA, A. RAMIERE, S. VOLZ et M. NOMURA. 2015, «Heat conduction tuning using the wave nature of phonons», *arXiv preprint arXiv:1508.04574*. [3](#), [40](#), [101](#), [155](#)
- [18] D'ALESSANDRO, L., E. BELLONI, R. ARDITO, A. CORIGLIANO et F. BRAGHIN. 2016, «Modeling and experimental verification of an ultra-wide bandgap in 3d phononic crystal», *Applied Physics Letters*, vol. 109, n° 22, doi:10.1063/1.4971290, p. 221 907, ISSN 0003-6951, 1077-3118. [3](#)
- [19] ANUFRIEV, R., A. RAMIERE, J. MAIRE et M. NOMURA. 2016, «Heat guiding and focusing using ballistic phonon transport in phononic nanostructures», *arXiv preprint arXiv:1609.08003*. [3](#), [4](#), [92](#), [107](#)
- [20] XU, H., X. SHI, F. GAO, H. SUN et B. ZHANG. 2014, «Ultrathin Three-Dimensional Thermal Cloak», *Physical Review Letters*, vol. 112, n° 5, doi:10.1103/PhysRevLett.112.054301, ISSN 0031-9007, 1079-7114. [3](#)
- [21] HAN, T., X. BAI, D. GAO, J. T. L. THONG, B. LI et C.-W. QIU. 2014, «Experimental Demonstration of a Bilayer Thermal Cloak», *Physical Review Letters*, vol. 112, n° 5, doi:10.1103/PhysRevLett.112.054302, ISSN 0031-9007, 1079-7114. [3](#)
- [22] NEOGI, S., J. S. REPARAZ, L. F. C. PEREIRA, B. GRACZYKOWSKI, M. R. WAGNER, M. SLEDZINSKA, A. SHCHEPETOV, M. PRUNNILA, J. AHOPELTO, C. M. SOTOMAYOR-TORRES et D. DONADIO. 2015, «Tuning Thermal Transport in Ultrathin Silicon Membranes by Surface Nanoscale Engineering», *ACS Nano*, vol. 9, n° 4, doi:10.1021/nn506792d, p. 3820–3828, ISSN 1936-0851, 1936-086X. [3](#), [39](#), [61](#), [144](#)
- [23] LI, D., Y. WU, P. KIM, L. SHI, P. YANG et A. MAJUMDAR. 2003, «Thermal conductivity of individual silicon nanowires», *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 14, doi:10.1063/1.1616981, p. 2934, ISSN 00036951. [3](#), [39](#)
- [24] LIU, W. L., T. BORCA-TASCIUC, G. CHEN, J. L. LIU et K. L. WANG. 2001, «Anisotropic Thermal Conductivity of Ge Quantum-Dot and Symmetrically Strained Si/Ge Superlattices», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, p. 39–42. [3](#)
- [25] KWON, S., M. C. WINGERT, J. ZHENG, J. XIANG et R. CHEN. 2016, «Thermal transport in Si and Ge nanostructures in the ‘confinement’ regime», *Nanoscale*, vol. 8, n° 27, doi:10.1039/C6NR03634A, p. 13 155–13 167, ISSN 2040-3364, 2040-3372. [4](#), [136](#), [137](#)

- [26] CHALOPIN, Y., K. ESFARJANI, A. HENRY, S. VOLZ et G. CHEN. 2012, «Thermal interface conductance in Si/Ge superlattices by equilibrium molecular dynamics», *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 19, doi:10.1103/PhysRevB.85.195302, p. 195 302. [3](#)
- [27] CHEN, G. 1998, «Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices», *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 23, doi:10.1103/PhysRevB.57.14958, p. 14 958–14 973.
- [28] FRANCE-LANORD, A., S. MERABIA, T. ALBARET, D. LACROIX et K. TERMENTZIDIS. 2014, «Thermal properties of amorphous/crystalline silicon superlattices», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, n° 35, doi:10.1088/0953-8984/26/35/355801, p. 355 801, ISSN 0953-8984, 1361-648X. [37](#), [38](#), [163](#)
- [29] LEE, S. M., D. G. CAHILL et R. VENKATASUBRAMANIAN. 1997, «Thermal conductivity of Si–Ge superlattices», *Applied Physics Letters*, vol. 70, n° 22, doi:10.1063/1.118755, p. 2957–2959.
- [30] TERMENTZIDIS, K., S. MERABIA, P. CHANTRENNE et P. KEBLINSKI. 2011, «Cross-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces using equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, n° 9-10, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.01.001, p. 2014–2020, ISSN 00179310.
- [31] VOLZ, S., J. B. SAULNIER, G. CHEN et P. BEAUCHAMP. 2000, «Computation of thermal conductivity of Si/Ge superlattices by molecular dynamics techniques», *Microelectronics Journal*, vol. 31, n° 9-10, doi:DOI:10.1016/S0026-2692(00)00064-1, p. 815 – 819, ISSN 0026-2692. [3](#), [5](#)
- [32] MIZUNO, H., S. MOSSA et J.-L. BARRAT. 2015, «Beating the amorphous limit in thermal conductivity by superlattices design», *Scientific Reports*, vol. 5, n° 1, doi:10.1038/srep14116, ISSN 2045-2322. [4](#)
- [33] TARKHANYAN, R. et D. NIARCHOS. 2013, «Reduction in lattice thermal conductivity of porous materials due to inhomogeneous porosity», *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 67, doi:10.1016/j.ijthermalsci.2012.12.008, p. 107–112, ISSN 12900729. [4](#), [82](#)
- [34] DETTORI, R., C. MELIS, X. CARTOIXÀ, R. RURALI et L. COLOMBO. 2015, «Model for thermal conductivity in nanoporous silicon from atomistic simulations», *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 5, doi:10.1103/PhysRevB.91.054305, p. 054 305. [4](#), [61](#), [82](#)

- [35] GREFFET, J.-J., R. CARMINATI, K. JOULAIN, J.-P. MULET, S. MAINGUY et Y. CHEN. 2002, «Coherent emission of light by thermal sources», *Nature*, vol. 416, n° 6876, p. 61. [4](#)
- [36] ALAIE, S., D. F. GOETTLER, M. SU, Z. C. LESEMAN, C. M. REINKE et I. EL-KADY. 2015, «Thermal transport in phononic crystals and the observation of coherent phonon scattering at room temperature», *Nature Communications*, vol. 6, doi:10.1038/ncomms8228, p. 7228, ISSN 2041-1723. [4](#), [26](#), [39](#), [92](#)
- [37] HOPKINS, P. E., L. M. PHINNEY, P. T. RAKICH, R. H. OLSSON et I. EL-KADY. 2011, «Phonon considerations in the reduction of thermal conductivity in phononic crystals», *Applied Physics A*, vol. 103, n° 3, doi:10.1007/s00339-010-6189-8, p. 575–579, ISSN 0947-8396, 1432-0630.
- [38] LACATENA, V., M. HARAS, J.-F. ROBILLARD, S. MONFRAY, T. SKOTNICKI et E. DUBOIS. 2015, «Toward quantitative modeling of silicon phononic thermocrystals», *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 11, doi:10.1063/1.4915619, p. 114 104, ISSN 0003-6951, 1077-3118. [153](#)
- [39] REINKE, C. M., M. F. SU, B. L. DAVIS, B. KIM, M. I. HUSSEIN, Z. C. LESEMAN, R. H. OLSSON-III et I. EL-KADY. 2011, «Thermal conductivity prediction of nanoscale phononic crystal slabs using a hybrid lattice dynamics-continuum mechanics technique», *AIP Advances*, vol. 1, n° 4, doi:10.1063/1.3675918, p. 041 403, ISSN 2158-3226. [4](#)
- [40] REGNER, K. T., D. P. SELLAN, Z. SU, C. H. AMON, A. J. MCGAUGHEY et J. A. MALEN. 2013, «Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermorefectance», *Nature Communications*, vol. 4, doi: 10.1038/ncomms2630, p. 1640, ISSN 2041-1723. [4](#), [34](#)
- [41] ANTONELLI, G. A., B. PERRIN, B. C. DALY et D. G. CAHILL. 2006, «Characterization of mechanical and thermal properties using ultrafast optical metrology», *MRS bulletin*, vol. 31, n° 8, p. 607–613. [4](#)
- [42] CAHILL, D. G. et R. O. POHL. 1987, «Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau», *Physical review B*, vol. 35, n° 8, p. 4067. [4](#)
- [43] LIU, Y. Q., D. TAINOFF, M. BOUKHARI, J. RICHARD, A. BARSKI, P. BAYLE-GUILLEMAUD, E. HADJI et O. BOURGEOIS. 2014, «Sensitive 3-omega measurements on epitaxial thermoelectric thin films», *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 68, doi: 10.1088/1757-899X/68/1/012005, p. 012 005, ISSN 1757-8981, 1757-899X. [4](#)

- [44] LARAOUI, A., H. AYCOCK-RIZZO, Y. GAO, X. LU, E. RIEDO et C. A. MERILES. 2015, «Imaging thermal conductivity with nanoscale resolution using a scanning spin probe», *Nature communications*, vol. 6, p. 8954. [5](#)
- [45] GOMÈS, S., N. TRANNOY et P. GROSSEL. 1999, «Dc thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample», *Measurement Science and Technology*, vol. 10, n° 9, p. 805.
- [46] GOMES, S., N. TRANNOY, P. GROSSEL, F. DEPASSE, C. BAINIER et D. CHARRAUT. 2001, «Dc scanning thermal microscopy: characterisation and interpretation of the measurement», *International journal of thermal sciences*, vol. 40, n° 11, p. 949–958.
- [47] GOMÈS, S., A. ASSY et P.-O. CHAPUIS. 2015, «Scanning thermal microscopy: A review», *physica status solidi (a)*, vol. 212, n° 3, p. 477–494. [5](#)
- [48] WANG, X., H. HU et X. XIANFAN. 2000, «Photo-acoustic measurement of thermal conductivity of thin films and bulk materials», *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, doi:10.1115/1.1337652, p. 138–144. [5](#)
- [49] MUÑOZ ROJO, M., B. ABAD, C. V. MANZANO, P. TORRES, X. CARTOIXÀ, F. X. ALVAREZ et M. MARTÍN GONZALEZ. 2017, «Thermal conductivity of bi2te3 nanowires: how size affects phonon scattering», *Nanoscale*, vol. 9, doi:10.1039/C7NR02173A, p. 6741–6747. [5](#)
- [50] LEE, J.-H., J. C. GROSSMAN, J. REED et G. GALLI. 2007, «Lattice thermal conductivity of nanoporous Si: Molecular dynamics study», *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 22, doi:10.1063/1.2817739, p. 223 110, ISSN 00036951. [5](#)
- [51] TERMENTZIDIS, K., P. CHANTRENNE et P. KEBLINSKI. 2009, «Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces», *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 21, doi:10.1103/PhysRevB.79.214307, p. 214 307.
- [52] JEAN, V., S. FUMERON, K. TERMENTZIDIS, S. TUTASHKONKO et D. LACROIX. 2014, «Monte Carlo simulations of phonon transport in nanoporous silicon and germanium», *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n° 2, doi:10.1063/1.4861410, p. 024 304, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [82](#)
- [53] MAZUMDER, S. et A. MAJUMDAR. 2001, «Monte Carlo Study of Phonon Transport in Solid Thin Films Including Dispersion and Polarization», *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, n° 4, doi:10.1115/1.1377018, p. 749, ISSN 00221481. [5](#), [64](#)

- [54] DOVE, M. 2011, «Introduction to the theory of lattice dynamics», *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 12, p. 123–159. [5](#)
- [55] LEHMANN, A., L. SCHUMANN et K. HÜBNER. 1983, «Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo-To Splittings of Amorphous SiO₂», *physica status solidi (b)*, vol. 117, n° 2, p. 689–698. [5](#), [44](#)
- [56] NAN, C.-W., R. BIRRINGER, D. R. CLARKE et H. GLEITER. 1997, «Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance», *Journal of Applied Physics*, vol. 81, n° 10, doi:10.1063/1.365209, p. 6692, ISSN 00218979. [5](#), [44](#)
- [57] KITTEL, C. 2005, *Introduction to solid state physics*, 8^e éd., Wiley, Hoboken, NJ, ISBN 978-0-471-41526-8. [9](#), [10](#), [13](#), [14](#), [16](#), [22](#), [64](#)
- [58] SLACK, G. A. 1964, «Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond», *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n° 12, doi:10.1063/1.1713251, p. 3460–3466, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [10](#), [33](#)
- [59] GLASSBRENNER, C. J. et G. A. SLACK. 1964, «Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point», *Physical Review*, vol. 134, n° 4A, p. A1058. [10](#), [11](#), [21](#), [23](#), [33](#), [36](#), [II](#)
- [60] MAYCOCK, P. 1967, «Thermal conductivity of Silicon, Germanium, III-V compounds and III-V alloys», *Solid-State Electronics*, vol. 10, p. 161–168. [11](#), [36](#), [160](#)
- [61] YOUNG, H. D. et F. W. SEARS. 1992, *University physics*, 8^e éd., Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Mass, ISBN 978-0-201-19651-1. [11](#)
- [62] ASHCROFT, N. W. et N. D. MERMIN. 1976, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, ISBN 978-0-03-083993-1. [13](#), [46](#)
- [63] DOLLING, G. 1963, «Lattice vibrations in crystals with the diamond structure», *Symposium on inelastic scattering of neutrons in solids and liquids*, vol. 44, n° 20, ISSN 0074-1884. [15](#), [16](#), [65](#)
- [64] TIAN, Z., K. ESFARJANI, J. SHIOMI, A. S. HENRY et G. CHEN. 2011, «On the importance of optical phonons to thermal conductivity in nanostructures», *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 5, doi:10.1063/1.3615709, p. 053 122, ISSN 00036951. [16](#), [64](#)

- [65] VAN HOVE, L. 1953, «The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal», *Phys. Rev.*, vol. 89, doi:10.1103/PhysRev.89.1189, p. 1189–1193. [17](#)
- [66] MUTO, S. et H. AOKI. 2000, «Persistence of vibrational modes in a classical two-dimensional electron liquid», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, n° 6, p. L83. [17](#)
- [67] WANG, W.-C. et C.-M. CHEN. 1990, «About the statistical meaning of group velocity», *American Journal of Physics*, vol. 58, n° 8, doi:10.1119/1.16397, p. 744–747, ISSN 0002-9505, 1943-2909. [18](#)
- [68] CARRUTHERS, P. 1961, «Theory of Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures», *Reviews of Modern Physics*, vol. 33, n° 1, doi:10.1103/RevModPhys.33.92, p. 92–138, ISSN 0034-6861. [19](#)
- [69] MATTHIESSEN, A. 1862, *Report of British Association for the Advancement of Science*, vol. 32, n° 144. [19](#)
- [70] DAMES, C. et G. CHEN. 2004, «Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires», *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 2, doi:10.1063/1.1631734, p. 682–693, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [19](#), [106](#)
- [71] ZIMAN, J. M. 2007, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Oxford classic texts in the physical sciences, Clarendon Press, Oxford, ISBN 978-0-19-850779-6. [20](#), [25](#), [26](#), [29](#)
- [72] RAYLEIGH, J. W. S. B. 1871, *On the scattering of light by small particles*. [20](#)
- [73] MODEST, M. 2013, *Radiative Heat Transfer*, Elsevier Science, ISBN 9780123869906. [20](#)
- [74] ASHEGHI, M., K. KURABAYASHI, R. KASNAVI et K. E. GOODSON. 2002, «Thermal conduction in doped single-crystal silicon films», *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 8, doi:10.1063/1.1458057, p. 5079–5088, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [20](#)
- [75] BARMAN, S. et G. P. SRIVASTAVA. 2006, «Quantitative estimate of phonon scattering rates in different forms of diamond», *Physical Review B*, vol. 73, n° 7, doi:10.1103/PhysRevB.73.073301, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [20](#)
- [76] POMERANCHUK, I. 1941, «On the Thermal Conductivity of Dielectrics», *Physical Review*, vol. 60, n° 11, doi:10.1103/PhysRev.60.820, p. 820–821, ISSN 0031-899X. [21](#)

- [77] HOLLAND, M. G. 1963, «Analysis of lattice thermal conductivity», *Physical Review*, vol. 132, n° 6, p. 2461. [23](#), [70](#), [71](#)
- [78] MINNICH, A. et G. CHEN. 2007, «Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites», *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 7, doi:10.1063/1.2771040, p. 073 105, ISSN 00036951. [23](#)
- [79] BLANCO, S. et R. FOURNIER. 2003, «An invariance property of diffusive random walks», *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 61, n° 2, p. 168. [24](#)
- [80] WEBER, L. et E. GMELIN. 1991, «Transport properties of silicon», *Applied Physics A*, vol. 53, n° 2, p. 136–140. [25](#)
- [81] YU, J.-K., S. MITROVIC, D. THAM, J. VARGHESE et J. R. HEATH. 2010, «Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures», *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 10, doi:10.1038/nnano.2010.149, p. 718–721, ISSN 1748-3387, 1748-3395. [26](#), [27](#), [101](#), [118](#)
- [82] MAZNEV, A. A. 2015, «Boundary scattering of phonons: Specularity of a randomly rough surface in the small-perturbation limit», *Physical Review B*, vol. 91, n° 13, doi:10.1103/PhysRevB.91.134306, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [26](#)
- [83] MERABIA, S. et K. TERMENTZIDIS. 2012, «Thermal conductance at the interface between crystals using equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics», *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 9, doi:10.1103/PhysRevB.86.094303, p. 094 303. [27](#), [37](#)
- [84] SHIOMI, J. 2016, «Research Update: Phonon engineering of nanocrystalline silicon thermoelectrics», *APL Materials*, vol. 4, n° 10, doi:10.1063/1.4962935, p. 104 504, ISSN 2166-532X. [28](#)
- [85] ŞOPU, D., J. KOTAKOSKI et K. ALBE. 2011, «Finite-size effects in the phonon density of states of nanostructured germanium: A comparative study of nanoparticles, nanocrystals, nanoglasses, and bulk phases», *Physical Review B*, vol. 83, n° 24, doi:10.1103/PhysRevB.83.245416, ISSN 1098-0121, 1550-235X.
- [86] YANG, L. et A. J. MINNICH. 2017, «Thermal transport in nanocrystalline Si and SiGe by ab initio based Monte Carlo simulation», *Scientific Reports*, vol. 7, doi:10.1038/srep44254, p. 44 254, ISSN 2045-2322. [28](#)

- [87] TERMENTZIDIS, K. 2017, *Nanostructured Semiconductors.*, Pan Stanford Publishing, S.I., ISBN 978-981-4745-65-9. [29](#), [35](#)
- [88] MCGAUGHEY, A. et J. M. LARKIN. 2014, «Predicting phonon properties from equilibrium molecular dynamics simulations», *Ann. Rev. Heat Transfer*, vol. 17, p. 49–87. [29](#)
- [89] EVANS, D. J. et G. P. MORRISS. 2007, *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*, [2nd] ed éd., ANU E Press, Canberra, ISBN 978-1-921313-22-6. [32](#), [33](#)
- [90] PLIMPTON, S. 1995, «Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics», *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n° 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>, p. 1 – 19, ISSN 0021-9991. [33](#), [46](#)
- [91] TERMENTZIDIS, K. et S. MERABIA. 2012, *Molecular Dynamics Simulations and Thermal Transport at the Nano-Scale*, INTECH Open Access Publisher. [33](#), [52](#)
- [92] ALLEN, P. B., J. L. FELDMAN, J. FABIAN et F. WOOTEN. 1999, «Diffusons, locons and propagons: Character of atomic vibrations in amorphous Si», *Philosophical Magazine Part B*, vol. 79, n° 11-12, doi:[10.1080/13642819908223054](https://doi.org/10.1080/13642819908223054), p. 1715–1731, ISSN 1364-2812, 1463-6417. [34](#), [35](#)
- [93] LARKIN, J. M. et A. J. H. MCGAUGHEY. 2014, «Thermal conductivity accumulation in amorphous silica and amorphous silicon», *Physical Review B*, vol. 89, n° 14, doi:[10.1103/PhysRevB.89.144303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144303), ISSN 1098-0121, 1550-235X. [34](#), [35](#), [36](#)
- [94] WADA, H. et T. KAMIJOH. 1996, «Thermal Conductivity of Amorphous Silicon», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, n° Part 2, No. 5B, doi:[10.1143/JJAP.35.L648](https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L648), p. L648–L650, ISSN 00214922. [36](#), [149](#)
- [95] ASHEGHI, M., M. N. TOUZELBAEV, K. E. GOODSON, Y. K. LEUNG et S. S. WONG. 1998, «Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in soi substrates», *ASME*, vol. 120, n° 1, doi:[10.1115/1.2830059](https://doi.org/10.1115/1.2830059), p. 30–36. [36](#)
- [96] CARPENTER, J. M. et D. L. PRICE. 1985, «Correlated Motions in Glasses Studied by Coherent Inelastic Neutron Scattering», *Physical Review Letters*, vol. 54, n° 5, doi:[10.1103/PhysRevLett.54.441](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.441), p. 441–443, ISSN 0031-9007. [36](#)
- [97] GORDIZ, K. et A. HENRY. 2017, «Phonon transport at interfaces between different phases of

- silicon and germanium», *Journal of Applied Physics*, vol. 121, n° 2, doi:10.1063/1.4973573, p. 025 102, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [37](#)
- [98] ANUFRIEV, R., J. MAIRE et M. NOMURA. 2016, «Reduction of thermal conductivity by surface scattering of phonons in periodic silicon nanostructures», *Physical Review B*, vol. 93, n° 4, doi:10.1103/PhysRevB.93.045411, ISSN 2469-9950, 2469-9969. [39](#), [96](#), [98](#)
- [99] CARTOIXÀ, X., R. DETTORI, C. MELIS, L. COLOMBO et R. RURALI. 2016, «Thermal transport in porous Si nanowires from approach-to-equilibrium molecular dynamics calculations», *Applied Physics Letters*, vol. 109, n° 1, doi:10.1063/1.4955038, p. 013 107, ISSN 0003-6951, 1077-3118.
- [100] CHÁVEZ-ÁNGEL, E., J. S. REPARAZ, J. GOMIS-BRESCO, M. R. WAGNER, J. CUFFE, B. GRACZYKOWSKI, A. SHCHEPETOV, H. JIANG, M. PRUNNILA, J. AHOPELTO, F. ALZINA et C. M. SOTOMAYOR TORRES. 2014, «Reduction of the thermal conductivity in free-standing silicon nano-membranes investigated by non-invasive Raman thermometry», *APL Materials*, vol. 2, n° 1, doi:10.1063/1.4861796, p. 012 113, ISSN 2166-532X.
- [101] FANG, J. et L. PILON. 2011, «Scaling laws for thermal conductivity of crystalline nanoporous silicon based on molecular dynamics simulations», *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 6, doi:10.1063/1.3638054, p. 064 305, ISSN 00218979.
- [102] GUO, R. et B. HUANG. 2014, «Thermal transport in nanoporous Si: Anisotropy and junction effects», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 77, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.05.002, p. 131–139, ISSN 00179310. [39](#), [61](#)
- [103] COQUIL, T., J. FANG et L. PILON. 2011, «Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, n° 21-22, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.06.024, p. 4540–4548, ISSN 00179310. [39](#)
- [104] MOON, S., M. HATANO, M. LEE et C. P. GRIGOROPOULOS. 2002, «Thermal conductivity of amorphous silicon thin films», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 45, n° 12, doi:DOI:10.1016/S0017-9310(01)00347-7, p. 2439 – 2447, ISSN 0017-9310. [39](#), [146](#)
- [105] ANUFRIEV, R. et M. NOMURA. 2015, «Thermal conductance boost in phononic crystal nanostructures», *Physical Review B*, vol. 91, n° 24, doi:10.1103/PhysRevB.91.245417, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [39](#), [92](#)

- [106] HOPKINS, P. E., C. M. REINKE, M. F. SU, R. H. OLSSON, E. A. SHANER, Z. C. LESEMAN, J. R. SERRANO, L. M. PHINNEY et I. EL-KADY. 2011, «Reduction in the Thermal Conductivity of Single Crystalline Silicon by Phononic Crystal Patterning», *Nano Letters*, vol. 11, n° 1, doi: 10.1021/nl102918q, p. 107–112, ISSN 1530-6984, 1530-6992.
- [107] ZEN, N., T. A. PUURTINEN, T. J. ISOTALO, S. CHAUDHURI et I. J. MAASILTA. 2014, «Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal», *Nature Communications*, vol. 5, doi:10.1038/ncomms4435, ISSN 2041-1723. [39](#), [92](#)
- [108] MAIRE, J., R. ANUFRIEV et M. NOMURA. 2017, «Ballistic thermal transport in silicon nanowires», *Scientific Reports*, vol. 7, doi:10.1038/srep41794, p. 41 794, ISSN 2045-2322. [40](#)
- [109] CHEN, R., A. I. HOCHBAUM, P. MURPHY, J. MOORE, P. YANG et A. MAJUMDAR. 2008, «Thermal Conductance of Thin Silicon Nanowires», *Physical Review Letters*, vol. 101, n° 10, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.105501, ISSN 0031-9007, 1079-7114. [40](#), [92](#), [118](#)
- [110] DUCHEMIN, I. et D. DONADIO. 2011, «Atomistic calculation of the thermal conductance of large scale bulk-nanowire junctions», *Physical Review B*, vol. 84, n° 11, doi:10.1103/PhysRevB.84.115423, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [40](#)
- [111] LINDSAY, L., D. A. BROIDO et N. MINGO. 2010, «Flexural phonons and thermal transport in graphene», *Physical Review B*, vol. 82, n° 11, doi:10.1103/PhysRevB.82.115427, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [40](#)
- [112] IBACH, H. 1971, «Surface Vibrations of Silicon Detected by Low-Energy Electron Spectroscopy», *Physical Review Letters*, vol. 27, n° 5, doi:10.1103/PhysRevLett.27.253, p. 253–256, ISSN 0031-9007. [40](#), [118](#)
- [113] VERDIER, M., D. LACROIX, S. DIDENKO, J.-F. ROBILLARD, E. LAMPIN, T.-M. BAH et K. TERMENTZIDIS. 2018, «Influence of amorphous layers on the thermal conductivity of phononic crystals», *Physical Review B*, vol. 97, n° 11, doi:10.1103/PhysRevB.97.115435, ISSN 2469-9950, 2469-9969. [40](#), [144](#), [151](#)
- [114] YAMAMOTO, T. et K. WATANABE. 2006, «Nonequilibrium green's function approach to phonon transport in defective carbon nanotubes», *Physical review letters*, vol. 96, n° 25, p. 255 503. [44](#)

- [115] ZHANG, W., T. FISHER et N. MINGO. 2007, «The atomistic green's function method: An efficient simulation approach for nanoscale phonon transport», *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, vol. 51, n° 4, p. 333–349.
- [116] ZHANG, W., T. FISHER et N. MINGO. 2007, «Simulation of interfacial phonon transport in si-ge heterostructures using an atomistic green's function method», *Journal of heat transfer*, vol. 129, n° 4, p. 483–491.
- [117] CUFFE, J., E. CHÁVEZ, A. SHCHEPETOV, P.-O. CHAPUIS, E. H. EL BOUDOUTI, F. ALZINA, T. KEHOE, J. GOMIS-BRESCO, D. DUDEK, Y. PENNEC et OTHERS. 2012, «Phonons in Slow Motion: Dispersion Relations in Ultrathin Si Membranes», *Nano letters*, vol. 12, n° 7, p. 3569–3573.
- [118] CHANG, P.-H., M. S. BAHRAMY, N. NAGAOSA et B. K. NIKOLIC. 2014, «Giant thermoelectric effect in graphene-based topological insulators with heavy adatoms and nanopores», *Nano letters*, vol. 14, n° 7, p. 3779–3784. [44](#)
- [119] VERLET, L. 1967, «Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules», *Physical Review*, vol. 159, n° 1, doi:10.1103/PhysRev.159.98, p. 98–103, ISSN 0031-899X. [45](#)
- [120] VERLET, L. 1968, «Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions», *Physical Review*, vol. 165, n° 1, doi:10.1103/PhysRev.165.201, p. 201–214, ISSN 0031-899X. [45](#)
- [121] LENNARD-JONES, J. E. 1931, «Cohesion», *Proceedings of the Physical Society*, vol. 43, n° 5, p. 461. [46](#)
- [122] CHANTRENNE, P. et S. VOLZ. 2002, «Thermique à l'échelle submicronique. Introduction à la dynamique moléculaire», *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, vol. 2, n° BE8290, p. BE8290–1. [47](#)
- [123] STILLINGER, F. H. et T. A. WEBER. 1985, «Computer simulation of local order in condensed phases of silicon», *Physical Review B*, vol. 31, n° 8, doi:10.1103/PhysRevB.31.5262, p. 5262–5271, ISSN 0163-1829. [47](#)
- [124] VINK, R., G. BARKEMA, W. VAN DER WEG et N. MOUSSEAU. 2001, «Fitting the Stillinger–Weber potential to amorphous silicon», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 282, n° 2-3, doi:10.1016/S0022-3093(01)00342-8, p. 248–255, ISSN 00223093. [47](#), [48](#)

- [125] TERSOFF, J. 1988, «New empirical approach for the structure and energy of covalent systems», *Physical Review B*, vol. 37, n° 12, doi:10.1103/PhysRevB.37.6991, p. 6991–7000, ISSN 0163-1829. 48
- [126] MUNETOH, S., T. MOTOOKA, K. MORIGUCHI et A. SHINTANI. 2007, «Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization», *Computational Materials Science*, vol. 39, n° 2, doi:10.1016/j.commatsci.2006.06.010, p. 334–339, ISSN 09270256. 49
- [127] LAMPIN, E., P. L. PALLA, P.-A. FRANCIOSO et F. CLERI. 2013, «Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics», *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 3, doi:10.1063/1.4815945, p. 033 525, ISSN 00218979. 51
- [128] LEE, Y., S. LEE et G. S. HWANG. 2011, «Effects of vacancy defects on thermal conductivity in crystalline silicon: A nonequilibrium molecular dynamics study», *Physical Review B*, vol. 83, n° 12, doi:10.1103/PhysRevB.83.125202, ISSN 1098-0121, 1550-235X. 53
- [129] SCHELLING, P. K., S. R. PHILLPOT et P. KEBLINSKI. 2002, «Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity», *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 14, doi: 10.1103/PhysRevB.65.144306, p. 144 306. 54
- [130] SELLAN, D. P., E. S. LANDRY, J. E. TURNEY, A. J. H. MCGAUGHEY et C. H. AMON. 2010, «Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions», *Physical Review B*, vol. 81, n° 21, doi:10.1103/PhysRevB.81.214305, ISSN 1098-0121, 1550-235X. 54
- [131] WANG, Z., S. SAFARKHANI, G. LIN et X. RUAN. 2017, «Uncertainty quantification of thermal conductivities from equilibrium molecular dynamics simulations», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 112, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.04.077, p. 267–278, ISSN 00179310. 54
- [132] HUMPHREY, W., A. DALKE et K. SCHULTEN. 1996, «VMD: Visual molecular dynamics», *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, n° 1, doi:10.1016/0263-7855(96)00018-5, p. 33–38, ISSN 02637855. 55, 58, 125
- [133] «VMD Signal Processing Plugin Package, Version 1.1», URL <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/signalproc/>. 55
- [134] FRANCE-LANORD, A., E. BLANDRE, T. ALBARET, S. MERABIA, D. LACROIX et K. TERMENTZIDIS. 2014, «Atomistic amorphous/crystalline interface modelling for superlattices

- and core/shell nanowires», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, n° 5, doi:10.1088/0953-8984/26/5/055011, p. 055 011, ISSN 0953-8984, 1361-648X. [56](#)
- [135] LAAZIRI, K., S. KYCIA, S. ROORDA, M. CHICOINE, J. L. ROBERTSON, J. WANG et S. C. MOSS. 1999, «High Resolution Radial Distribution Function of Pure Amorphous Silicon», *Physical Review Letters*, vol. 82, n° 17, doi:10.1103/PhysRevLett.82.3460, p. 3460–3463, ISSN 0031-9007, 1079-7114. [57](#)
- [136] LORCH, E. 1969, «Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses», *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 2, n° 2, doi:10.1088/0022-3719/2/2/305, p. 229–237, ISSN 00223719. [57](#)
- [137] DULONG, P. L. et A.-T. PETIT. 1819, *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la Chaleur*. [60](#)
- [138] DEBYE, P. 1912, «Zur Theorie der spezifischen Wärmen», *Annalen der Physik*, vol. 344, n° 14, doi:10.1002/andp.19123441404, p. 789–839, ISSN 00033804, 15213889. [60](#)
- [139] COLLABORATION: AUTHORS AND EDITORS OF THE LB VOLUMES III/17A-22A-41A1B. 2002, «Silicon (Si), Debye temperature, heat capacity, density, hardness, melting point», dans *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, vol. b, édité par O. Madelung, U. Rössler et M. Schulz, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN 978-3-540-42876-3, p. 1–16, doi:10.1007/10832182_478. [60](#)
- [140] TURNEY, J. E., A. J. H. MCGAUGHEY et C. H. AMON. 2009, «Assessing the applicability of quantum corrections to classical thermal conductivity predictions», *Physical Review B*, vol. 79, n° 22, p. 224 305. [60](#)
- [141] GOMES, C. J., M. MADRID, J. V. GOICOCHEA et C. H. AMON. 2006, «In-Plane and Out-Of-Plane Thermal Conductivity of Silicon Thin Films Predicted by Molecular Dynamics», *Journal of Heat Transfer*, vol. 128, n° 11, doi:10.1115/1.2352781, p. 1114, ISSN 00221481. [61](#)
- [142] HE, Y., D. DONADIO et G. GALLI. 2011, «Morphology and Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Nanoporous SiGe», *Nano Letters*, vol. 11, n° 9, doi:10.1021/nl201359q, p. 3608–3611, ISSN 1530-6984, 1530-6992.
- [143] HE, Y., D. DONADIO, J.-H. LEE, J. C. GROSSMAN et G. GALLI. 2011, «Thermal Transport in Nanoporous Silicon: Interplay between Disorder at Mesoscopic and Atomic Scales», *ACS*

- Nano*, vol. 5, n° 3, doi:10.1021/nn2003184, p. 1839–1844, ISSN 1936-0851, 1936-086X. [61](#), [144](#)
- [144] LACROIX, D. et K. JOULAIN. 2005, «Monte Carlo transient phonons transport in silicon and germanium at nanoscales», *Physical Review B*, vol. 72, n° 21. [61](#)
- [145] PÉRAUD, J.-P. M. et N. G. HADJICONSTANTINOY. 2011, «Efficient simulation of multidimensional phonon transport using energy-based variance-reduced Monte Carlo formulations», *Physical Review B*, vol. 84, n° 20, doi:10.1103/PhysRevB.84.205331, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [63](#)
- [146] POP, E., R. W. DUTTON et K. E. GOODSON. 2004, «Analytic band Monte Carlo model for electron transport in Si including acoustic and optical phonon dispersion», *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 9, doi:10.1063/1.1788838, p. 4998–5005, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [64](#)
- [147] KUKITA, K. et Y. KAMAKURA. 2013, «Monte Carlo simulation of phonon transport in silicon including a realistic dispersion relation», *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 15, doi:10.1063/1.4826367, p. 154 312, ISSN 00218979. [69](#)
- [148] YANG, L., N. YANG et B. LI. 2014, «Extreme Low Thermal Conductivity in Nanoscale 3d Si Phononic Crystal with Spherical Pores», *Nano Letters*, vol. 14, n° 4, doi:10.1021/nl403750s, p. 1734–1738, ISSN 1530-6984, 1530-6992. [82](#), [84](#)
- [149] EUCKEN, A. 1940, «Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände», *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, vol. 11, n° 1, doi:10.1007/BF02584103, p. 6–20, ISSN 0015-7899, 1434-0860. [83](#), [108](#), [VIII](#)
- [150] LEE, J., W. LEE, G. WEHMEYER, S. DHUEY, D. L. OLYNICK, S. CABRINI, C. DAMES, J. J. URBAN et P. YANG. 2017, «Investigation of phonon coherence and backscattering using silicon nanomeshes», *Nature Communications*, vol. 8, doi:10.1038/ncomms14054, p. 14 054, ISSN 2041-1723. [83](#), [127](#), [133](#), [VIII](#)
- [151] VERDIER, M., K. TERMENTZIDIS et D. LACROIX. 2016, «Crystalline-amorphous silicon nanocomposites: Nano-pores and nano-inclusions impact on the thermal conductivity», *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n° 17, doi:10.1063/1.4948337, p. 175 104, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [84](#), [148](#)

- [152] WAGNER, M. R., B. GRACZYKOWSKI, J. S. REPARAZ, A. EL SACHAT, M. SLEDZINSKA, F. ALZINA et C. M. SOTOMAYOR TORRES. 2016, «Two-Dimensional Phononic Crystals: Disorder Matters», *Nano Letters*, vol. 16, n° 9, doi:10.1021/acs.nanolett.6b02305, p. 5661–5668, ISSN 1530-6984, 1530-6992. [92](#)
- [153] VERDIER, M., D. LACROIX et K. TERMENTZIDIS. 2017, «Heat transport in phononic-like membranes: Modeling and comparison with modulated nano-wires», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 114, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.06.067, p. 550–558, ISSN 00179310. [96](#)
- [154] VERDIER, M., R. ANUFRIEV, A. RAMIERE, K. TERMENTZIDIS et D. LACROIX. 2017, «Thermal conductivity of phononic membranes with aligned and staggered lattices of holes at room and low temperatures», *Physical Review B*, vol. 95, n° 20, doi:10.1103/PhysRevB.95.205438, ISSN 2469-9950, 2469-9969. [102](#), [103](#), [115](#)
- [155] CRUZ, C. A. D., K. TERMENTZIDIS, P. CHANTRENNE et X. KLEBER. 2011, «Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions», *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 3, doi:10.1063/1.3615826, p. 034 309. [118](#)
- [156] DONADIO, D. et G. GALLI. 2009, «Atomistic Simulations of Heat Transport in Silicon Nanowires», *Physical Review Letters*, vol. 102, n° 19, doi:10.1103/PhysRevLett.102.195901, p. 195901.
- [157] DONADIO, D. et G. GALLI. 2010, «Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Thin Silicon Nanowires», *Nano Letters*, vol. 10, n° 3, doi:10.1021/nl903268y, p. 847–851, ISSN 1530-6984, 1530-6992.
- [158] HE, Y. et G. GALLI. 2012, «Microscopic Origin of the Reduced Thermal Conductivity of Silicon Nanowires», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 21, doi:10.1103/PhysRevLett.108.215901, p. 215901. [118](#)
- [159] HIPPALGAONKAR, K., B. HUANG, R. CHEN, K. SAWYER, P. ERCIUS et A. MAJUMDAR. 2010, «Fabrication of Microdevices with Integrated Nanowires for Investigating Low-Dimensional Phonon Transport», *Nano Letters*, vol. 10, n° 11, doi:10.1021/nl101671r, p. 4341–4348, ISSN 1530-6984, 1530-6992. [118](#)

- [160] MOORE, A. L., S. K. SAHA, R. S. PRASHER et L. SHI. 2008, «Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires», *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 8, doi:10.1063/1.2970044, p. 083 112, ISSN 00036951. [118](#)
- [161] FESER, J. P., J. S. SADHU, B. P. AZEREDO, K. H. HSU, J. MA, J. KIM, M. SEONG, N. X. FANG, X. LI, P. M. FERREIRA, S. SINHA et D. G. CAHILL. 2012, «Thermal conductivity of silicon nanowire arrays with controlled roughness», *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 11, doi:10.1063/1.4767456, p. 114 306, ISSN 0021-8979, 1089-7550. [118](#), [136](#)
- [162] GE, S., K. JIANG, X. LU, Y. CHEN, R. WANG et S. FAN. 2005, «Orientation-Controlled Growth of Single-Crystal Silicon-Nanowire Arrays», *Advanced Materials*, vol. 17, n° 1, doi:10.1002/adma.200400474, p. 56–61, ISSN 0935-9648, 1521-4095. [118](#)
- [163] BLANDRE, E., L. CHAPUT, S. MERABIA, D. LACROIX et K. TERMENTZIDIS. 2015, «Modeling the reduction of thermal conductivity in core/shell and diameter-modulated silicon nanowires», *Physical Review B*, vol. 91, n° 11, doi:10.1103/PhysRevB.91.115404, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [118](#)
- [164] JEAN, V., S. FUMERON, K. TERMENTZIDIS, X. ZIANNI et D. LACROIX. 2015, «Monte Carlo simulations of phonon transport in Si nanowires with constrictions», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 86, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.041, p. 648 – 655, ISSN 0017-9310. [118](#)
- [165] MULAZIMOGLU, E., S. COSKUN, M. GUNOVEN, B. BUTUN, E. OZBAY, R. TURAN et H. E. UNALAN. 2013, «Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors», *Applied Physics Letters*, vol. 103, n° 8, doi:10.1063/1.4819387, p. 083 114, ISSN 0003-6951, 1077-3118. [118](#)
- [166] RAVICHANDRAN, N. K. et A. J. MINNICH. 2014, «Coherent and incoherent thermal transport in nanomeshes», *Physical Review B*, vol. 89, n° 20, p. 205 432. [118](#)
- [167] KANG, J., J. W. ROH, W. SHIM, J. HAM, J.-S. NOH et W. LEE. 2011, «Reduction of Lattice Thermal Conductivity in Single Bi-Te Core/Shell Nanowires with Rough Interface», *Advanced Materials*, vol. 23, n° 30, doi:10.1002/adma.201101460, p. 3414–3419, ISSN 1521-4095. [136](#)
- [168] DAMART, T., V. M. GIORDANO et A. TANGUY. 2015, «Nanocrystalline inclusions as a low-pass filter for thermal transport in a -Si», *Physical Review B*, vol. 92, n° 9, doi:10.1103/PhysRevB.92.094201, ISSN 1098-0121, 1550-235X. [159](#)

[169] «Surface Generation & Analysis - MySimLabs», URL http://www.mysimlabs.com/surface_generation.html. II

Appendix A

Annexes

A.1 Calcul du libre parcours moyen intrinsèque dominant dans le Silicium massif

Pour calculer le LPM intrinsèque dominant dans le Silicium cristallin massif à une température donnée, une version simplifiée de la théorie cinétique (éq. 1.34) est utilisée :

$$\kappa \simeq \frac{1}{3} C_V^{\text{dom}} v_g^{\text{dom}} \Lambda_{\text{int}}^{\text{dom}} \quad (\text{A.1})$$

Cette équation suppose une valeur moyenne dominante pour la capacité thermique et la vitesse de groupe.

La première peut être déterminée d'après

$$C_V^{\text{dom}} = \sum_j \int_0^{\omega_{\text{max},j}} c_{\text{ph},j}(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) d\omega = \sum_j \int_0^{\omega_{\text{max},j}} \frac{\hbar^2 \omega^2 K_j^2(\omega)}{2k_B T^2 \pi^2 v_{g,j}(\omega)} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega \quad (\text{A.2})$$

où la somme est faite sur les 3 polarisations acoustiques (LA, TA et TA) avec $c_{\text{ph}}(\omega)$ la capacité thermique d'un phonon de pulsation ω . La densité d'états est issue de l'équation 1.13. Les valeurs de $K(\omega)$ et $v_g(\omega)$ sont exprimées en fonction de ω pour chaque branche grâce aux équations 2.2.1 et 2.2.1.

Pour obtenir la vitesse de groupe dominante à une température, il faut pondérer sa moyenne spectrale par la densité d'états et la fonction de distribution de Bose-Einstein :

$$v_g^{\text{dom}} = \frac{\sum_j \int_0^{\omega_{\text{max},j}} v_{g,j}(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega}{\sum_j \int_0^{\omega_{\text{max},j}} \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega} \quad (\text{A.3})$$

Enfin, les valeurs de conductivités thermiques du Silicium sur de larges gammes de tempéra-

tures peuvent aisément être trouvées dans la littérature [59].

A.2 Code pour la création de membranes rugueuses en Dynamique Moléculaire

Le code suivant suppose l'existence d'un fichier "positions_atomes_membrane_lisse.txt" qui recense les positions des atomes d'un système de taille $L_x \times L_y \times L_z$ au début d'une simulation de DM. Ici $L_x = L_y = 15a_0$, comme défini dans le code, mais la hauteur L_z de la membrane initiale doit être supérieure à l'épaisseur moyenne souhaitée à cause des variations de hauteur dues à la rugosité. De plus, une fonction MATLAB nommée "random_roughness_function" doit être accessible. Celle ci peut être trouvée en ligne [169].

```
clear all

h=81.464145; %Hauteur moyenne souhaitée de la membrane (Angstroms)
rugo=2; %Rugosité moyenne (Angstroms)
cl=10; %Longueur de corrélation (Angstroms)
Lx=81.464145; %Dimension du système selon x (Angstroms)
Ly=81.464145; %Dimension du système selon y (Angstroms)
Nx=100; %Nombre d'intervalles selon x
Ny=100; %Nombre d'intervalles selon y
deltaX=Lx/Nx;
deltaY=Ly/Ny;
a0=5.430943; %Paramètre de maille du réseau cristallin (Angstroms)

liste=importdata('positions_atomes_membrane_lisse.txt');
id=liste(:,1);
x=liste(:,3);
y=liste(:,4);
z=liste(:,5);
```

```
%On détermine aléatoirement les limites inférieure et supérieure de la
%membrane à chaque position (x,y) grâce à la fonction random_roughness_function
[zinf,xinf,yinf]=random_roughness_function(Nx,Lx,ruغو,cl);
offset=min(min(zinf));
zinf=zinf-offset; %Pour que zinf soit forcément positif, on redéfinit le zéro comme le minimum de
zinf
[zsup,xsup,ysup]=random_roughness_function(Nx,Lx,ruغو,cl);
zsup=zsup-offset+h;

%On teste pour chaque atome si son z est inférieur à zinf ou supérieur à zsup
compt=1;
for i=1:size(liste,1)
    indX=floor(x(i)/deltaX)+1;
    indY=floor(y(i)/deltaY)+1;
    if (indX==(Nx+1))
        indX=Nx;
    end
    if (indY==(Ny+1))
        indY=Ny;
    end
    if (z(i)<zinf(indX,indY) || z(i)>zsup(indX,indY))
        aEffacer(compt)=id(i); %On stocke les ID des atomes à effacer dans un tableau
        compt=compt+1;
    end
end

%On réécrit la liste des atomes en effaçant ceux en dehors des limites
listeFinale=zeros(size(liste,1)-length(aEffacer),size(liste,2));
compt=1;
for i=1:size(liste,1)
    %On cherche si l'atome en cours est dans le tableau aEffacer
    effacer=0;
    for j=1:length(aEffacer)
```

```

if (id(i)==aEffacer(j))
    effacer=1;
end
end

if (effacer==0) %On n'écrit l'atome dans le nouveau fichier que s'il n'est pas en dehors des limites
    listeFinale(compt,:)=liste(i,:);
    listeFinale(compt,1)=compt; %On remplace l'ID de l'atome pour qu'il n'y ait pas de trous
    compt=compt+1;
end
end
end

```

A.3 Détails des calculs pour une collision entre un phonon et un pore cylindrique en Monte Carlo

A.3.1 Détermination du point de collision

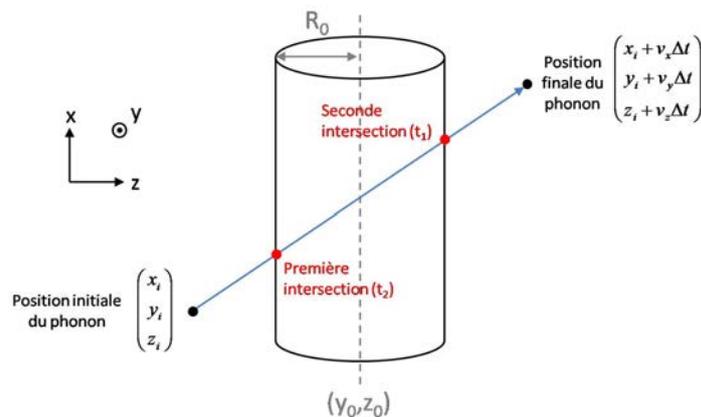


Figure A.1 – Intersections entre la trajectoire d'un phonon et un pore cylindrique.

Dans le code MC utilisé pour nos simulations, les pores sont répartis dans le système dès l'initialisation selon une disposition définie par l'utilisateur. Les pores cylindriques sont dirigés selon x et sont repérés dans l'espace par la position (z_0, y_0) de leur centre et leur rayon R_0 (voir fig. A.1). Les collisions des phonons sur les pores sont déterminées en calculant l'intersection en-

tre la trajectoire du phonon et l'équation de la surface cylindrique du pore. Pour cela, on résout le système

$$\begin{cases} z = v_z t_{\text{col}} + z_i \\ y = v_y t_{\text{col}} + y_i \\ (z - z_0)^2 + (y - y_0)^2 = R_0^2 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

avec (z_i, y_i) la position initiale du phonon au début du pas de temps (ou à la dernière collision avec un obstacle) et t_{col} l'instant de la rencontre entre le phonon et la frontière du pore. Ce système mène à une équation du second degré pour t_{col} :

$$(v_z^2 + v_y^2)t_{\text{col}}^2 + [2v_z(z_i - z_0) + 2v_y(y_i - y_0)]t_{\text{col}} + (z_i - z_0)^2 + (y_i - y_0)^2 - R_0^2 = 0 \quad (\text{A.5})$$

qui a pour déterminant

$$\Delta = 4 \left[R_0^2 (v_z^2 + v_y^2) - (v_z(y_i - y_0) - v_y(z_i - z_0))^2 \right] \quad (\text{A.6})$$

Si ce dernier est positif, la trajectoire du phonon a une ou plusieurs intersections avec la surface du pore (sinon, le phonon ne rencontre pas le pore au cours du pas de temps). Le phonon n'étant normalement jamais à l'intérieur du pore, les deux solutions réelles t_1 et t_2 de l'équation A.5 sont forcément de même signe, ce qui signifie que les deux intersections ont lieu dans le "passé" (si les deux temps sont négatifs) ou dans le "futur" (si les deux temps sont positifs). Si t_1 et t_2 sont de signes opposés, cela veut dire qu'une intersection provient du "passé" tandis que l'autre se produira dans le "futur", le phonon est donc à l'intérieur du cylindre. Cette vérification permet de s'assurer régulièrement que les particules ne pénètrent pas dans les pores et que la procédure de collision est bien gérée. Les deux solutions pour t_{col} sont données par

$$\begin{cases} t_1 = \frac{-2[v_z(z_i - z_0) + v_y(y_i - y_0)] + \sqrt{\Delta}}{2(v_z^2 + v_y^2)} \\ t_2 = \frac{-2[v_z(z_i - z_0) + v_y(y_i - y_0)] - \sqrt{\Delta}}{2(v_z^2 + v_y^2)} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Elles nous intéressent seulement si elles sont toutes deux positives. On choisit ensuite le temps le plus faible des deux (t_2) car il correspond à la première intersection (voir fig. A.1), et on le compare à Δt (le temps restant au phonon avant la fin du pas de temps). Si $t_2 < \Delta t$, une collision avec le pore a effectivement lieu pendant le pas de temps. Cette procédure est répétée pour tous les pores du système et seule la plus petite solution t_2 est retenue. Le phonon est ensuite amené au point d'impact dont les coordonnées sont facilement calculables d'après l'équation A.4 et Δt est mis à

jour en lui soustrayant le t_2 final.

A.3.2 Base propre pour la réflexion des phonons

Dans le but de représenter fidèlement les réflexions spéculaires ou diffuses des phonons sur les pores en fonction de l'état de surface, la base propre (A, B, n) de la collision définie par la normale \vec{n} à la surface au point d'impact doit être déterminée (voir fig. 2.15). Les cylindres étant orientés selon l'axe x de la base principale (x, y, z) , la composante x de \vec{n} est toujours nulle. De plus, on peut définir \vec{A} comme colinéaire à \vec{x} , ce qui le rend automatiquement orthogonal à \vec{n} . La base (A, B, n) peut donc être obtenue par une simple rotation d'un angle α de (x, y, z) autour de l'axe x . Il ne reste plus qu'à trouver les deux dernière composantes de \vec{n} et s'arranger pour que \vec{B} complète le repère orthonormé direct. Le vecteur unitaire normal à la surface au point d'impact a pour coordonnées dans le repère principal

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ (y_1 - y_0) / \sqrt{(y_1 - y_0)^2 + (z_1 - z_0)^2} \\ (z_1 - z_0) / \sqrt{(y_1 - y_0)^2 + (z_1 - z_0)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

avec (y_1, z_1) la position du point d'impact dans le plan (yz) . L'angle α entre (A, B, n) et (x, y, z) vaut alors $\cos^{-1}(n_z)$ (voir fig. A.2). On a donc les relations suivantes permettant de passer d'un repère à l'autre :

$$\begin{cases} \vec{A} = \vec{x} \\ \vec{B} = \cos(\alpha)\vec{y} + \sin(\alpha)\vec{z} \\ \vec{n} = \cos(\alpha)\vec{z} - \sin(\alpha)\vec{x} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{cases} \vec{x} = \vec{A} \\ \vec{y} = \cos(\alpha)\vec{B} - \sin(\alpha)\vec{n} \\ \vec{z} = \cos(\alpha)\vec{n} + \sin(\alpha)\vec{B} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Ainsi, le vecteur vitesse du phonon $\vec{v} = v_x\vec{x} + v_y\vec{y} + v_z\vec{z}$ peut être transporté dans la base (A, B, n) , ses coordonnées peuvent être modifiées en fonction du type de réflexion (spéculaire ou diffuse) puis il peut être ramené dans le repère principale pour continuer la dérive.

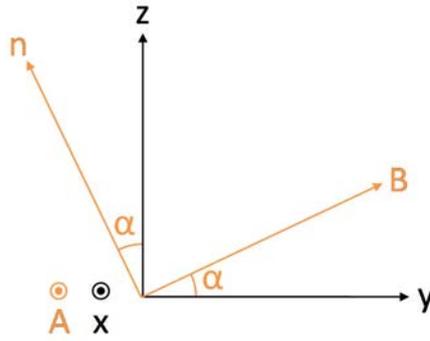


Figure A.2 – Projection dans le plan (yz) des repères (x, y, z) et (A, B, n) lors de la collision d'un phonon avec un pore cylindrique en MC.

A.4 Modèles macroscopiques pour la conductivité des milieux poreux

Afin de distinguer les effets massifs et nanométriques définis au début du chapitre 4 pour les structures nanoporeuses, des simulations d'éléments finis (FEM) pour les différentes géométries étudiées ont été comparées à des modèles existants. Les simulations d'éléments finis sont réalisées avec le logiciel *COMSOL*, qui ne fait pas intervenir les effets nanométriques (limitation du LPM, effets cohérents). La réduction par rapport au Silicium massif de la conductivité thermique obtenue est donc seulement due aux effets massifs, qui ont lieu même à échelle macroscopique et qui dégradent identiquement les propriétés électriques de la structure. On a donc

$$\kappa_{\text{FEM}} = f(\phi)\kappa_{\text{bulk}} \quad (\text{A.11})$$

avec $f(\phi)$ le facteur de correction dépendant de la porosité qui modélise les effets massifs.

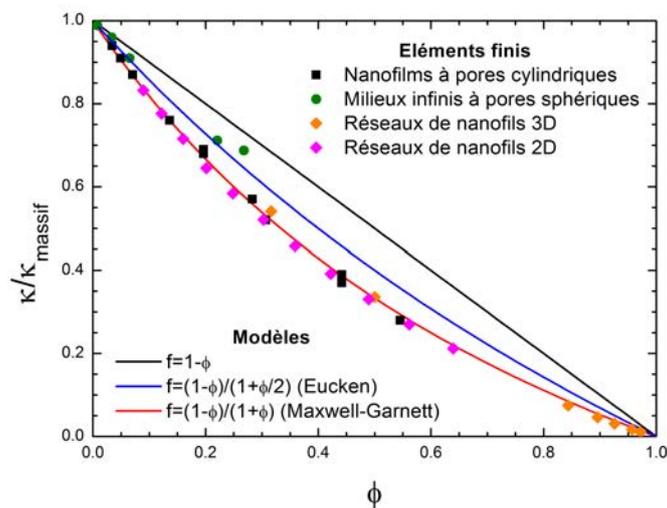


Figure A.3 – Modèles macroscopiques pour la réduction de la conductivité dans les structures poreuses, comparaison avec des simulations d'éléments finis ne prenant en compte que les effets massifs.

Pour les simulations FEM, une différence de température $\Delta T = 10$ K entre les extrémités du système dans la direction x est imposée. Le système représente une ou plusieurs périodes de la structure. En l'absence d'effets nanométriques, la distance entre les thermostats (la longueur du système selon x) n'a pas d'importance. Le flux de chaleur est ensuite calculé et moyenné sur une section perpendiculaire à celui-ci et la conductivité est déterminée grâce à la loi de Fourier (éq. 1.33). La réduction de la conductivité thermique par rapport au Silicium massif pour les structures ayant une porosité isotrope est comparée à plusieurs modèles analytiques sur la figure A.3. Presque toutes les structures suivent le modèle de Maxwell-Garnett $f(\phi) = (1 - \phi)/(1 + \phi)$, excepté les milieux à pores sphériques. Pour ces derniers, le modèle d'Eucken [149] semble mieux adapté. Cette méthode pour déterminer $f(\phi)$ a déjà été utilisée pour des réseaux de nanofils 2D ("nanomeshes") [150].

Concernant les milieux anisotropes, comme les réseaux de nanofils de la section 5.2.3, l'ajout d'un facteur de correction dépendant de la direction de mesure est nécessaire [150] (voir éq. 5.8).

MV

MAXIME
VERDIER

CONTACT

123 avenue du Général Leclerc
54000 NANCY (France)
Mail : verdier.maxime@free.fr
Tel : 06.77.46.31.03

Né le 14 septembre 1992
Titulaire du permis B

COMPÉTENCES

INFORMATIQUE

Langage C, Java, Fortran, Matlab,
Ansys/Fluent, Lammps, Pack
Microsoft Office

LANGUES

Anglais : 920/990 au TOEIC

CENTRES D'INTÉRÊTS

- Rugby
- Informatique
- Lecture (fantastique, science-fiction, BD)

FORMATION

DOCTORAT EN THERMIQUE AU LEMTA

UNIVERSITÉ DE LORRAINE - NANCY | DEPUIS OCTOBRE 2015

- Semi-conducteurs pour la thermoélectricité : nano-structuration, interfaces et composition

MASTER MEPP, PARCOURS RECHERCHE

UNIVERSITÉ DE LORRAINE - NANCY | 2013 - 2015

- Classement au M2 : premier (16,013/20)
- Obtention du Master - mention très bien

LICENCE PHYSIQUE-CHIMIE, PARCOURS MÉCANIQUE & ENERGÉTIQUE

UNIVERSITÉ DE LORRAINE - NANCY | 2010 - 2013

- Licence PC (physique-chimie), parcours ME (Mécanique & Energétique)
- Classement au L3 : cinquième (14,59/20)
- Obtention d'un DEUG en Physique-Chimie en 2012

BACCALAURÉAT SCIENTIFIQUE, SPÉCIALITÉ PHYSIQUE-CHIMIE

LYCEE JEAN-AUGUSTE MARGUERITE - VERDUN | 2010

- Mention bien

EXPÉRIENCES PROFESSIONNELLES

DOCTORAT EN THERMIQUE

LEMTA - NANCY | DEPUIS OCTOBRE 2015

- Semi-conducteurs pour la thermoélectricité : nano-structuration, interfaces et composition

CHARGÉ D'ENSEIGNEMENT

ENSEM - NANCY | DEPUIS OCTOBRE 2015

- Cours de mécanique et de thermique
- 64 heures/an

STAGE DE FIN D'ÉTUDES

LEMTA - NANCY | FÉVRIER - JUILLET 2015

- Etude des propriétés thermiques des semi-conducteurs contenant des nano-pores et des nano-inclusions

STAGE DE 60 HEURES

LEMTA - NANCY | FÉVRIER - MAI 2014

- Etude de la compaction et de la dynamique interne d'un milieu granulaire

TUTEUR DE MATHÉMATIQUES

UNIVERSITÉ DE LORRAINE - NANCY | SEPTEMBRE - DÉCEMBRE 2013

- Cours pour étudiants de première année

EMPLOIS SAISONNIERS

VERDUN | ÉTÉS 2010, 2011 ET 2012

- Ouvrier de chantier
- Travail à la chaîne dans une usine BERNI

Liste des publications

K. Termentzidis, M. Verdier and D. Lacroix, "Effect of amorphization on the thermal properties of nanostructured membranes", *Zeitschrift fur Naturforschung A*, **72** 198-192, 2016.

M. Verdier, K. Termentzidis and D. Lacroix, "Crystalline-amorphous silicon nano-composites: Nano-pores and nano-inclusions impact on the thermal conductivity", *Journal of Applied Physics*, **119** 175104, 2016.

M. Verdier, D. Lacroix and K. Termentzidis, "Effect of the amorphization around spherical nano-pores on the thermal conductivity of nano-porous Silicon journal of physics conference", *Journal of Physics: Conference Series*, **785**, 2017.

M. Verdier, R. Vaillon, S. Merabia, D. Lacroix and K. Termentzidis, "Applications", Chapitre 4 de *Nanostructured Semiconductors*, Pan Stanford Publishing, 2017.

M. Verdier, K. Termentzidis and D. Lacroix, "Modeling thermal transport in nano-porous semiconductors", Chapitre 8 de *Submicron Porous Materials*, Springer International Publishing, 2017.

M. Verdier, R. Anufriev, A. Ramiere, K. Termentzidis and D. Lacroix, "Thermal conductivity of phononic membranes with aligned and staggered lattices of holes at room and low temperatures", *Physical Review B*, **95**205438, 2017.

M. Verdier, D. Lacroix and K. Termentzidis, "Heat transport in phononic-like membranes: modeling and comparison with modulated nano-wires", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **114** 550-558, 2017.

M. Verdier, D. Lacroix, S. Didenko, J.-F. Robillard, E. Lampin, T.-M. Bah and K. Termentzidis, "Influence of amorphous layers on the thermal conductivity of phononic crystals", *Physical Review B*, **97** 115435, 2018.

H. Zaoui, P.-L. Palla, S. Giordano, F. Cleri, M. Verdier, D. Lacroix, J.-F. Robillard, K. Termentzidis and E. Martin, "Thermal conductivity of deca-nanometric patterned Si membranes by multiscale simulations", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **126** 830-835, 2018.

M. Verdier, D. Lacroix and K. Termentzidis, "Thermal transport in 2D and 3D nanowire networks", en révision pour publication.

M. Verdier, D. Lacroix et K. Termentzidis, "About phonon specularity of smooth/rough surfaces/interfaces in Molecular Dynamics", en cours d'écriture.

M. Verdier, D. Lacroix et K. Termentzidis, "Radial evolution of the thermal conductivity in silicon nanowires", en cours d'écriture.

Participation aux conférences

1. Présentations orales

15^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Bordeaux (France), 22-26 Août 2016, "Conductivité thermique de nanopores et de nanoinclusions du Silicium par Dynamique Moléculaire".

Nanoscale and Microscale Heat Transfer V, Eurotherm Seminar 108, Santorin (Grèce), 26-30 Septembre 2016, "Thermal conductivity of nanostructured silicon with nanopores and nanoinclusions".

E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (France), 18-22 Juin 2018, "Radial evolution of the thermal conductivity in silicon nanowires".

2. Posters

Nanoscale and Microscale Heat Transfer V, Eurotherm Seminar 108, Santorin (Grèce), 26-30 Septembre 2016, "Thermal conductivity of silicon phononic crystals computed by Molecular Dynamics and Monte Carlo".

MRS Spring Meeting, Phoenix (Etats-Unis), 17-21 Avril 2017, "Spherical and cylindrical nanopores with amorphous shells: impact on thermal transport".

MRS Spring Meeting, Phoenix (Etats-Unis), 17-21 Avril 2017, "Monte Carlo simulation of phononic-like silicon nanostructures: comparison with experiments and models".

Effet de l'orientation et de l'état des surfaces/interfaces sur les propriétés thermiques des semi-conducteurs nanostructurés

Résumé : Ce travail porte sur l'étude du transport de chaleur dans le Silicium cristallin nanostructuré et l'effet de l'amorphisation. La conductivité thermique de diverses nanostructures est calculée à l'aide de deux méthodes numériques : la Dynamique Moléculaire et la résolution de l'équation de transport de Boltzmann par technique Monte Carlo. Les matériaux contenant des nanopores sphériques sont d'abord examinés et l'importance de la densité de surfaces de diffusion est mise en évidence. Puis des nanofilms à pores cylindriques périodiques, souvent appelés cristaux phononiques, sont étudiés. La densité d'états calculée par Dynamique Moléculaire ne montre pas de modifications majeures des propriétés des porteurs de chaleur (phonons). En revanche, les résultats montrent que l'orientation des surfaces, la disposition des pores ou la présence d'une couche de silicium oxydé ou amorphisé peuvent jouer un rôle important pour la dissipation de la chaleur. Ensuite, le transport de chaleur dans les nanofils est étudié, notamment l'évolution radiale de la conductivité thermique. Cette dernière est maximale au centre des nanofils et décroît en s'approchant de la surface du nanofil. Des structures composées de nanofils interconnectés, appelées réseaux de nanofils, sont également étudiées; elles possèdent des conductivités extrêmement basses. Enfin, l'effet de la rugosité et de l'amorphisation des surfaces sur le transport thermique est analysé pour différents types de nanostructures. Ces deux derniers phénomènes contribuent fortement à la réduction de la conductivité thermique, qui peut prendre des valeurs très basses en gardant une fraction cristalline importante. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour le contrôle de cette propriété à travers le design des matériaux.

Mots-clés : Semi-conducteur, nanostructure, conductivité thermique, dynamique moléculaire, Monte Carlo

Effect of the surfaces/interfaces orientation and state on the thermal properties of nanostructured semi-conductors

Abstract: This study deals with heat transport in crystalline nanostructured silicon and the impact of amorphization. The thermal conductivity of various nanostructures is computed with two numerical methods: Molecular Dynamics and Monte Carlo resolution of the Boltzmann transport equation. First, materials with spherical nanopores are investigated and the importance of the surface density is highlighted. Then, nanofilms with periodic cylindrical pores, often called phononic crystals, are studied. The density of states computed with Molecular Dynamics does not show major modifications of the heat carriers (phonons) properties. However, results show that the surfaces orientation, the pore distribution and the existence of native oxide or amorphous layers may have an important impact on the thermal conductivity. Then, heat transport in nanowires is studied, in particular the radial evolution of the thermal conductivity. The latter one is maximum at the center of the nanowire and decreases when approaching the nanowire surface. Structures made from interconnected nanowires, called nanowire networks, are also studied; they have an extremely low thermal conductivity. Finally, the impact of the roughness and amorphization of the surfaces on thermal transport is analyzed for different types of nanostructures. The two latter phenomena contribute strongly to the reduction of the thermal conductivity, which can reach very low values while keeping an important crystalline fraction. It opens new perspectives for the control of this property with material designing.

Keywords: Semi-conductor, nanostructure, thermal conductivity, molecular dynamics, Monte Carlo