

Utilisation de la dynamique moléculaire pour la prédiction de propriétés thermiques de super-réseaux de silicium amorphe/cristallin

Arthur France-Lanord

▶ **To cite this version:**

Arthur France-Lanord. Utilisation de la dynamique moléculaire pour la prédiction de propriétés thermiques de super-réseaux de silicium amorphe/cristallin. Génie des procédés. 2013. hal-01862313

HAL Id: hal-01862313
https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01862313

Submitted on 27 Aug 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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-memoires-contact@univ-lorraine.fr

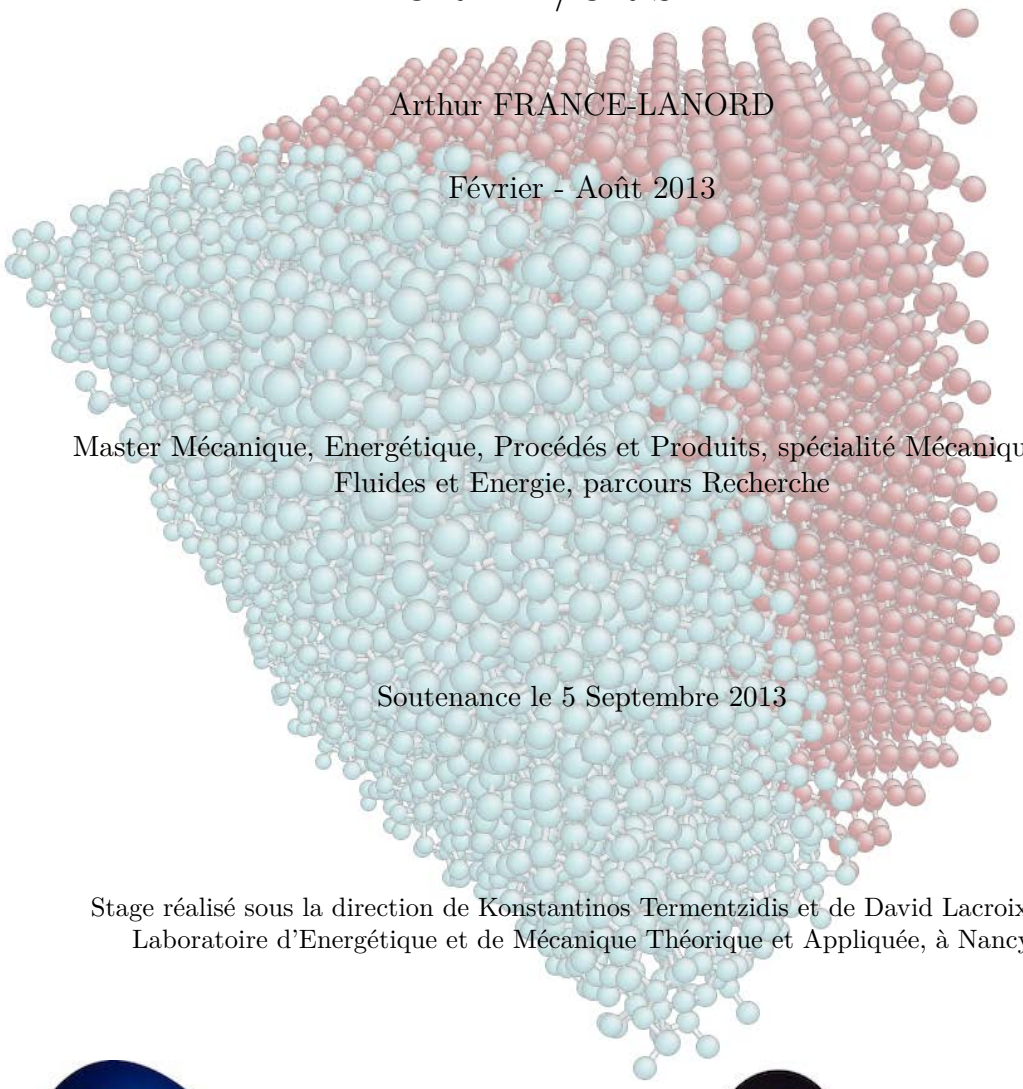
LIENS

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

UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE POUR LA PREDICTION DE PROPRIETES THERMIQUES DE SUPER-RESEAUX DE SILICIUM AMORPHE/CRISTALLIN

Arthur FRANCE-LANORD

Février - Août 2013



Master Mécanique, Energétique, Procédés et Produits, spécialité Mécanique des Fluides et Energie, parcours Recherche

Soutenance le 5 Septembre 2013

Stage réalisé sous la direction de Konstantinos Termentzidis et de David Lacroix, au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, à Nancy

Table des matières

Introduction 4

I Physique des solides, positionnement du problème 6

1 Vibrations du réseau cristallin, phonons 6
1.1 Cas d'un cristal 1D[1] . . . 6
1.1.1 Mise en équation du problème . . . 6
1.1.2 Nombre de modes . . . 8
1.2 Généralisation à un cristal 3D . . . 9
1.3 Quantification de l'énergie . . . 10

2 Propriétés thermiques en relation avec les phonons 11
2.1 Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye . . . 11
2.1.1 Energie totale des phonons, densité d'état . . . 11
2.1.2 Modèle de Debye . . . 12
2.2 Interactions anharmoniques, conductivité thermique . . . 14
2.3 Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques . . . 17
2.4 Conclusions . . . 19

II Méthodes numériques 20

3 Dynamique moléculaire - fonctionnement 20
3.1 Principe de base . . . 20
3.2 Potentiels . . . 21
3.2.1 Potentiel de Lennard-Jones . . . 22
3.2.2 Potentiel de Stillinger-Weber . . . 22
3.3 Algorithme d'intégration . . . 23
3.4 Ensembles thermodynamique . . . 24
3.5 Conditions initiales . . . 24
3.5.1 Structure initiale du système . . . 24
3.5.2 Champ de vitesse initial . . . 25
3.6 Conditions aux limites périodiques . . . 25
3.7 Récupération des données : la température . . . 25

4 Simulations réalisées en dynamique moléculaire, et grandeurs calculées 26
4.1 Approche de non-équilibre (NEMD) . . . 26
4.2 Conductivité thermique : approche à l'équilibre (EMD) . . . 28
4.3 Résistance de Kapitza . . . 28
4.4 Caractérisation d'une structure atomique : propriétés atomistiques . . . 28
4.4.1 Fonction de distribution radiale . . . 28

4.4.2 Statistiques de coordinations et propriétés élémentaires 29
4.4.3 Distribution angulaire, distribution de longueur de liaison aux premiers voisins 30
4.4.4 Profil d'énergie atomique moyenne 30
4.5 Une propriété vibrationnelle importante : la densité d'état 31

III Etudes préliminaires **33**

5 Etude de sensibilité sur les paramètres des futures simulations **33**
5.1 Structure utilisée 33
5.2 Simulations réalisées 33
5.3 Résultats - discussions 35

6 Etudes autour de la résistance de Kapitza **36**
6.1 La résistance thermique d'interface 36
6.2 Méthodologie 36
6.3 Résultats - discussions 37

7 Conclusions **37**

IV Article 1 - Atomistic amorphous/crystalline interfaces modelling for superlattices and core/shell nanowires **37**

V Article 2 - Thermal properties of amorphous/crystalline silicon superlattices **58**

Conclusions **71**

Légende de la page de couverture : visualisation d'un super-réseau de Silicium amorphe/cristallin composé d'une seule répétition, via le logiciel atomEye.

Introduction

Les super-réseaux sont des structures périodiques constituées de plusieurs couches de matériaux différents, dont l'épaisseur appartient à l'échelle nanométrique. Ces matériaux sont de très bon candidats pour bon nombre d'applications dans des domaines comme l'optoélectronique ou la thermoélectricité, en tant que semi-conducteurs. En effet, en considérant la théorie des bandes, les super-réseaux possèdent des propriétés électroniques très intéressantes : les matériaux les constituants possèdent des gaps différents, ce qui introduit une super-structure superposée à celle du réseau cristallin, induisant une périodicité artificielle du potentiel auquel est soumis un électron.

Ce stage est cependant exclusivement centré sur les propriétés thermiques et vibrationnelles de super-réseaux. Actuellement, la thermoélectricité connaît un regain d'intérêt lié à l'utilisation de ces matériaux, l'avancée technologique permettant de réduire les coûts de production, et d'augmenter drastiquement leur efficacité. On quantifie généralement la qualité d'un matériau à application en thermoélectricité par le facteur de mérite ZT :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} \tag{1}$$

Avec S le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électronique, et κ la conductivité électrique. Augmenter le pouvoir thermoélectrique d'un matériau revient donc à créer un clivage entre ses propriétés de transport électrique et thermique. Il est néanmoins beaucoup plus aisé de jouer sur le transport thermique - c'est à dire sur les modes de vibration dans la structure - que d'essayer de modifier ses propriétés électroniques, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique étant liés.

Pendant ces six mois, on a donc cherché à comprendre les propriétés thermiques d'un certain type de super-réseaux, composé d'une alternance de Silicium amorphe et de Silicium cristallin et appelé par la suite super-réseau a-Si/c-Si. Ces structures ont principalement été étudiées par Agarwal en 1991[2], et pour les propriétés thermiques, par Von Alfthan en 2002[3]. Ce sont les seules références que l'on peut trouver dans la littérature sur les super-réseaux a-Si/c-Si, et Von Alfthan ne décrit que très succinctement leurs propriétés de transport. Il y a donc beaucoup à faire pour décrire correctement le comportement thermique de ces super-réseaux.

Toutes les études que nous avons réalisées sont constituées de simulations en dynamique moléculaire (DM). Ce type de simulation, qui s'appuie sur l'intégration de la seconde loi de Newton à chaque pas de temps, permet de simuler des échantillons de grande taille (nos plus grands échantillons dépassent 150000 atomes) avec un temps de calcul raisonnable. De plus, l'étude des propriétés thermiques en dynamique moléculaire est assez aisée.

Il a d'abord fallu déterminer une méthode pour modéliser à la fois un amorphe réaliste, et des interfaces amorphe-cristallin cohérentes. Pour déterminer la qualité d'un amorphe, on a utilisé plusieurs critères d'ordre atomistiques comme la fonction de distribution radiale (RDF), la distribution angulaire ou encore le profil d'énergie atomique moyenne suivant une certaine direction. La seconde partie du stage a été l'étude de plusieurs propriétés de transport thermique des super-réseaux a-Si/c-Si : la conductivité thermique principalement, mais aussi la résistance de Kapitza par exemple. Une collaboration avec Samy Merabia de l'Institut Lumière-Matière (ILM) de Lyon a également permis d'étudier l'anisotropie prononcée dans la directionnalité de la conductivité thermique, propriété intéressante pour bon nombre d'applications. La chaleur étant exclusivement transmise par vibration des atomes dans les semi-conducteurs ou dans les isolants, on a également souhaité analyser quelques propriétés purement vibrationnelles des structures, comme la densité d'état vibrationnels (dénommée VDOS).

Les travaux de ce stage ont été porteurs de deux articles soumis à des journaux internationaux, dont je suis l'auteur principal. Le premier est basé sur la mise en place d'une méthode de modélisation d'amorphe réaliste et de structures cohérentes d'interfaces amorphe-cristallin, et le second constitue une étude précise des propriétés thermiques et vibrationnelles des super-réseaux de type a-Si/c-Si. Ils sont intégrés à ce rapport de stage, qui sera structuré de la manière suivante :

- une partie théorique visant à détailler les mécanismes de transport thermique exclusivement par vibration des atomes aux très petites échelles
- une présentation des méthodes numériques utilisées. On présentera la dynamique moléculaire, et on détaillera la manière dont on a calculé certaines grandeurs caractéristiques importantes, comme la RDF
- une introduction au travail réalisé, reprenant quelques études préliminaires qui ont en partie été présentées à la Materials Research Society (MRS) Meeting, à San Francisco, en mai 2013.
- le premier article, portant sur la modélisation d'amorphe et d'interfaces amorphe/cristallin
- le second article, traitant des propriétés thermiques de super-réseaux a-Si/c-Si.

Première partie

Physique des solides, positionnement du problème

Dans cette partie, on va voir comment la structuration de la matière à l'échelle nanométrique modifie les propriétés de transport thermique par rapport à celles des matériaux massifs.

1 Vibrations du réseau cristallin, phonons

Dans un solide, le transfert d'énergie ne peut se faire que de deux manières différentes : de manière électronique, ou par vibration atomique. Dans un isolant ou dans un semiconducteur, les électrons sont fortement liés au noyau. L'énergie ne peut alors se transmettre que par vibration du réseau cristallin.

À l'échelle macroscopique, le transfert de chaleur peut-être vu comme un problème classique de diffusion. À l'échelle atomique, on peut décrire le transfert de chaleur comme un phénomène acoustique : une vibration des atomes du réseau cristallin. Au zéro absolu, les atomes constitutifs d'un réseau cristallin sont figés, à leur position d'équilibre. Plus on s'éloignera de 0 K, plus les atomes vibreront autour de leur position d'équilibre.On quantifie l'énergie de vibration, et le quantum d'énergie est appelé *phonon* : au même titre que le quantum d'énergie rayonnante est appelé photon.

1.1 Cas d'un cristal 1D[1]

1.1.1 Mise en équation du problème

Soit un cristal à une dimension géométrique et ayant deux atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure 1.

Il y a deux types d'atomes : les atomes noirs, de masse M_1 - Leurs déplacements sont notés u_s, u_{s+1} - et les atomes blancs, de masse M_2. Respectivement, on notera leurs déplacements v_s, v_{s+1}... Soit $\vec{q}$ leur vecteur d'onde, et C la constante de rappel couplant les deux types d'atomes. En supposant que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et en utilisant la mécanique classique, on montre facilement que résoudre le système d'équations de la position des atomes amène à deux valeurs possibles pour la pulsation ω (équation 2).

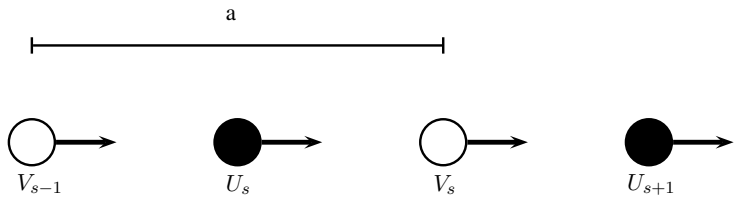


FIGURE 1 – Schéma du cristal 1D étudié

$$\omega^2 = C \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2}(1 - \cos qa)} \right) \tag{2}$$

On présente par la suite cette relation [1] dans une demi-zone de Brillouin [2], la relation étant paire et $\frac{2\pi}{a}$-périodique :

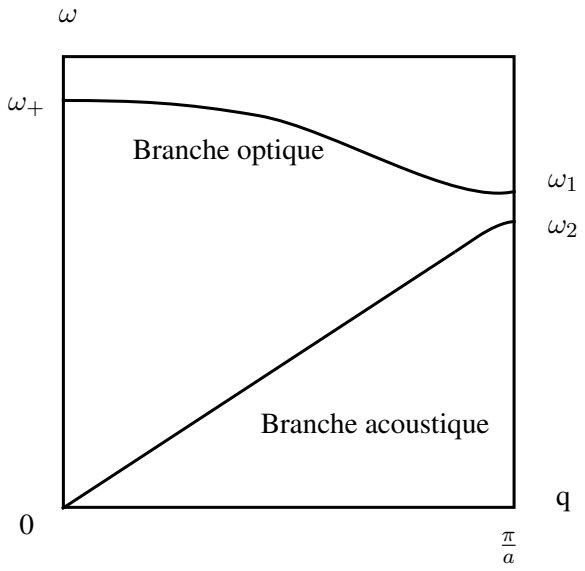


FIGURE 2 – Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de deux atomes par maille primitive

1. Relation de dispersion : relation entre la pulsation d'une onde et son vecteur d'onde.
2. Première zone de Brillouin : maille primitive du réseau cristallin dans l'espace réciproque. En raisonnant en terme de fréquence, la première zone de Brillouin serait ici grande de a. Cependant, on raisonne en pulsation : $\omega = 2\pi f$, sur la figure 2. La première demi-zone de Brillouin est donc grande de $\frac{\pi}{a}$.

Sur le graphique, on observe deux branches distinctes, avec entre les deux une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe +, tandis que la branche inférieure correspond au signe -.

En reportant les deux solutions dans le système d'équations du mouvement, on constate que pour la branche acoustique les atomes vibrent en phase, alors que pour la branche optique ils vibrent en opposition de phase, comme présenté sur la figure 3.

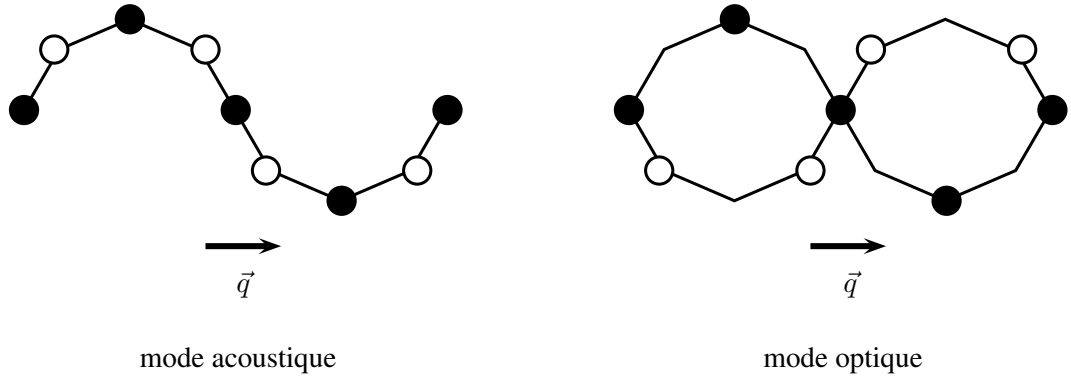


FIGURE 3 – Vibrations 1D transverse selon les branches acoustiques et optiques

Une vibration en opposition de phase pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, d'où le nom de branche *optique*. Une vibration en phase correspond à une excitation acoustique, d'où le nom de branche *acoustique*.

1.1.2 Nombre de modes

Puisque la chaîne d'atomes constituant le cristal 1D est finie (2N atomes), cela entraîne une condition aux limites périodique aux extrémités : on boucle par l'esprit la chaîne, en supposant que les solutions u_s et v_s sont identiques aux extrémités. Il existe donc la condition $u_N = u_1$, appelée condition aux limites périodiques de Born-von Karman :

$$u_N = u_1 \Rightarrow e^{iqL} = 1 \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L}, n \in \mathbb{N} \tag{3}$$

Le nombre de modes de vibration par zone de Brillouin est donc fini, et la distance entre deux modes successifs - dans l'espace réciproque - vaut $\frac{2\pi}{L}$. On peut ainsi écrire le nombre de modes par zone et par branche :

$$N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N - 1 \tag{4}$$

De plus, $q = 0$ ne correspond pas à un mode, et $q = \frac{\pi}{a}$ et $q = \frac{-\pi}{a}$ amènent au même mode. On peut donc corriger le nombre de modes de vibration : $N_m = N - 2$. À noter que pour un cristal massif, on peut dire qu'il y a autant de modes qu'il y a d'atome, étant donné que N est très grand.

1.2 Généralisation à un cristal 3D

Dans un cristal tridimensionnel, l'espace réciproque prend également deux dimensions supplémentaires. Ainsi, on a deux types de modes supplémentaires polarisés selon les nouvelles dimensions, comme présenté sur la figure suivante (figure 4).

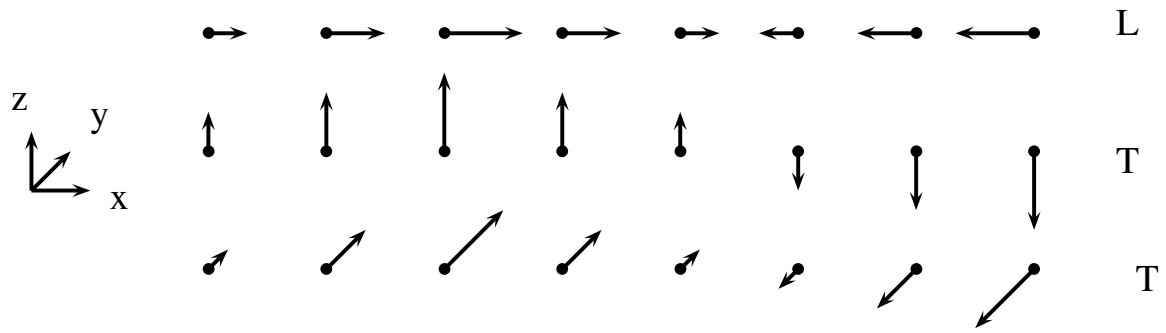


FIGURE 4 – Le mode de vibration longitudinal (L), et les deux modes de vibration transverses (T) d'un réseau tridimensionnel

Les courbes de dispersion seront constituées de $3p$ branches[4] - dont $3p$ branches acoustiques et $3p - 3$ branches optiques - si la maille élémentaire contient p atomes.

La direction de propagation influe dorénavant sur les courbes de direction ; on montre par exemple sur la figure 5 une allure typique dans la direction [100].

Les modes transverses sont dégénérés, à cause de la symétrie cristalline dans cette direction précise. On ne voit donc que quatre branches : longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA), et transverse acoustique (TA).

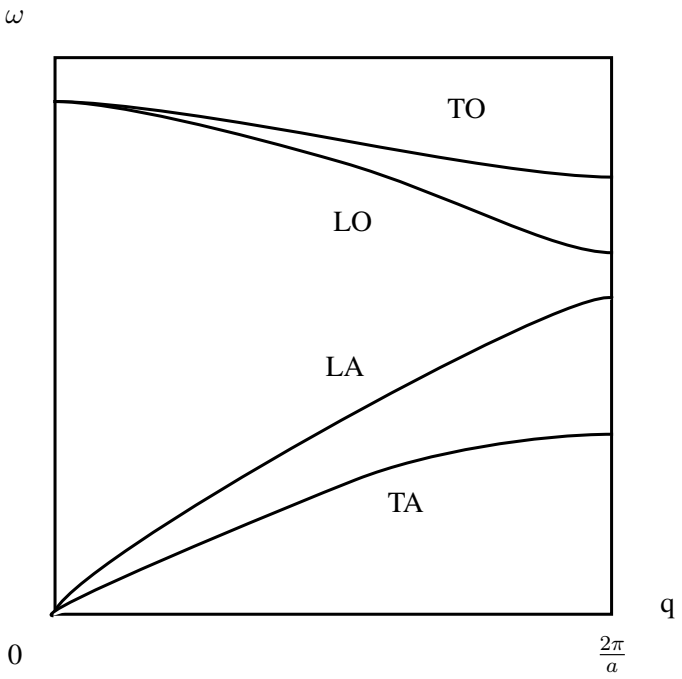


FIGURE 5 – Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100]

1.3 Quantification de l'énergie

Le traitement quantique du réseau d'oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin[5] permet de calculer l'énergie associée aux modes de vibration. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν gagne ou cède de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $\hbar\nu$. Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, c'est-à-dire une particule fictive appelée *phonon*, terme introduit pour la première fois par Frenkel[6] en 1932.

Les phonons sont décrits comme des bosons, ils obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein[7]. La fonction d'occupation du niveau $\hbar\nu$ est donc, avec $\hbar$ la constante de Dirac :

$$f(\hbar\nu) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \tag{5}$$

2 Propriétés thermiques en relation avec les phonons

Dans cette partie, on commencera par démontrer l'expression de la capacité calorifique associée aux phonons, selon le modèle de Debye. On s'intéressera ensuite aux interactions anharmoniques, responsables de la dilatation et de la conductivité thermique. Finalement, on se concentrera sur l'étude de ces propriétés thermiques dans les nanomatériaux.

2.1 Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye

Historiquement, deux modèles ont été développé au début du XX^{me} siècle pour expliquer le comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température en étudiant les vibrations réseau cristallin : le modèle d'Einstein, en 1907[8], et celui de Debye, en 1912[9]. Le modèle d'Einstein est basé sur deux suppositions :
– chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique tridimensionnel
– les atomes vibrent tous à la même fréquence
Cette dernière hypothèse fait qu'on préfère utiliser le modèle de Debye, qui ne comporte pas cette supposition : de ce fait, à basse température, les résultats expérimentaux concordent moins bien en utilisant le modèle d'Einstein. À haute température cependant, les deux modèles concordent avec la loi de Dulong et Petit [3].

2.1.1 Energie totale des phonons, densité d'état

On appelle *capacité du réseau* la capacité calorifique auxquels les phonons contribuent, notée C_{rs}. À noter que l'on parlera de capacité calorifique à volume constant. Cette capacité calorifique est définie par :

$$C_{rs} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{6}$$

Avec U l'énergie totale des phonons, et T la température.

En calculant l'énergie totale liée aux phonons dans un cristal et en utilisant la statistique de Bose-Einstein, on peut exprimer la capacité du réseau en fonction de la constante de Boltzmann k_B, la densité d'états par unité de fréquence $\mathcal{D}_p(\omega)$, la température et la constante de Dirac, $\hbar$.

3. loi thermodynamique empirique stipulant que la capacité calorifique molaire C_p des éléments solides est voisine de $3R = 25JK^{-1}mol^{-1}$

Pour trouver l'expression de la densité d'états - communément appelée *densité de modes* pour un cristal tridimensionnel, on impose des conditions de périodicité aux limites du solide. Ainsi, il vient :

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2}\frac{dk}{d\omega} \tag{7}$$

Avec V le volume du cristal et N le nombre total de modes dont le vecteur d'onde est inférieur à k, qui s'écrit :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3}k^3 \tag{8}$$

2.1.2 Modèle de Debye

L'approximation de Debye consiste à fixer comme constante la vitesse du son, pour chaque type de polarisation. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \tag{9}$$

Avec v la vitesse du son. On peut donc réécrire la densité d'état, selon l'équation 7 :

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \tag{10}$$

Pour un cristal contenant N mailles, on a N modes de phonons acoustiques. On peut donc définir une pulsation maximale qu'on appellera ici fréquence de coupure ω_D. Celle-ci se calcule facilement, en intégrant la densité de mode depuis la fréquence nulle, jusqu'à ω_D. À noter qu'on choisit ces bornes non pas arbitrairement, mais parce que les modes de basses fréquences sont également ceux de basse énergie, et sont occupés de façon préférentielle. Après quelques calculs sur l'énergie totale des phonons en incluant le modèle de fréquence de coupure, on peut écrire l'expression de la capacité calorifique par rapport à une variable appelée température de Debye, notée θ.

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}}{e^x - 1}d\omega = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx \tag{11}$$

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \tag{12}$$

Avec $x = e^{\hbar\omega/\tau}$.

Sur la figure suivante (figure 6) est tracée la capacité calorifique d'un solide quelconque selon deux modèles : celui de Debye et celui d'Einstein. Pour pouvoir réaliser ce graphique, il faut d'abord calculer le ratio entre les deux modèles : la figure n'aurait pas de sens dans le cas contraire. On a donc calculé le rapport entre la *température d'Einstein*, c'est-à-dire la constante de Dirac divisée par le nombre d'onde k du solide d'Einstein, et la température de Debye. On obtient

$$\frac{T_E}{T_D} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{13}$$

La ligne rouge horizontale correspond à la loi de Dulong et Petit : on constate que pour une température élevée, les deux modèles rejoignent la loi empirique. Cette approximation est utilisée en dynamique moléculaire, c'est la raison pour laquelle on ne peut pas utiliser correctement cette méthode de modélisation aux basses températures. On remarque également que pour de basses températures, les deux modèles diffèrent. Ceci est dû aux hypothèses différentes des deux modèles : Einstein suppose que tous les atomes du réseau cristallin vibrent à la même fréquence, ce qui éloigne le modèle de la réalité aux basses températures.

Il faut aussi noter que pour $\frac{T}{T_D} < 0.1$, la capacité calorifique varie comme une température élevée au cube. Cela peut se prouver en modifiant l'expression de l'énergie totale calculée avec le modèle de Debye : il faut faire tendre la borne d'intégration vers l'infini. Après quelques calculs, on obtient ainsi une relation simple entre la capacité calorifique et la température : il s'agit de *l'approximation en T^3 de Debye*.

$$C_v \cong 234 N k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \tag{14}$$

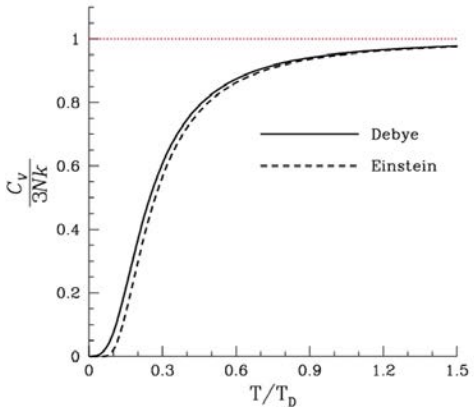


FIGURE 6 – Capacité calorifique selon les modèles de Debye et D'Einstein, par rapport à la température pondérée par la température de Debye

La température de Debye est donc caractéristique du comportement de la capacité calorifique du solide : si $T_{solide} > \theta$, sa capacité calorifique est à peu près constante, et tend vers une valeur asymptotique.

2.2 Interactions anharmoniques, conductivité thermique

La théorie harmonique que nous avons appliquée dans la partie précédente entraîne un certain nombre de décrochages avec le cas d'un cristal réel, avec entre autres :

- pas de dilatation thermique
- capacité calorifique constante au delà de $T_{solide} > \theta$
- conductivité thermique infinie
- deux ondes élastiques n'interagissent pas, une onde unique ne s'amortit pas et ne change pas de forme en fonction du temps.

En négligeant les termes anharmoniques, on a donc modélisé des objets éloignés par certains aspects de la réalité : c'est le cas de tout modèle, cependant on souhaite ici s'intéresser à certaines propriétés thermiques explicitement dépendantes des intéractions anharmoniques. Il faut donc détailler leur action.

Classiquement, on définit la conductivité thermique d'un cristal en considérant les phonons comme un gaz, et en appliquant l'équation de Debye de transfert thermique dans les gaz :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot l_{pm} \tag{15}$$

Avec $\mathcal{K}$ la conductivité thermique, v la vitesse moyenne de groupe des phonons, C_v la capacité thermique et l_{pm} le libre parcours moyen des phonons entre les collisions.

Les phonons peuvent interagir de plusieurs manières différentes avec l'environnement. Deux phonons peuvent se rencontrer, un phonon peut interagir avec la frontière d'un matériau, ou un phonon peut encore avoir une collision avec un défaut cristallin. Il existe évidemment d'autres interactions que nous ne prendrons pas en compte, comme l'interaction électron-phonon. Dans un isolant ou dans un semi-conducteur, ces interactions sont minimes et n'influent presque pas sur la conductivité thermique.

Le libre parcours moyen des phonons entre les collisions s'écrit

$$l_{pm} = v \cdot \tau \tag{16}$$

Avec τ le temps de relaxation. Etant donné qu'il y a différents types de collisions, il y aura forcément différentes valeurs pour τ.

Matthiessen[10] émet l'hypothèse que la résistivité thermique liée à un mécanisme est indépendante de la présence d'un autre. On peut alors sommer l'inverse des différents temps de relaxation. Grâce à cette hypothèse, on peut exprimer un temps de relaxation combiné τ_q, pour i différentes interactions :

$$\tau_q^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \tag{17}$$

Plusieurs auteurs ont défini des temps de relaxation propre à chaque type d'interaction, nous en citerons quelques-uns par la suite.

Interactions phononiques

Il vient en premier à l'esprit qu'une collision entre deux phonons peut se produire. Il existe deux types différents d'interactions phonon-phonon :

– les processus normaux, appelés par la suite *N-process*
– les processus Umklapp, appelés par la suite *U-process*

La figure 7 présente les deux types de processus.

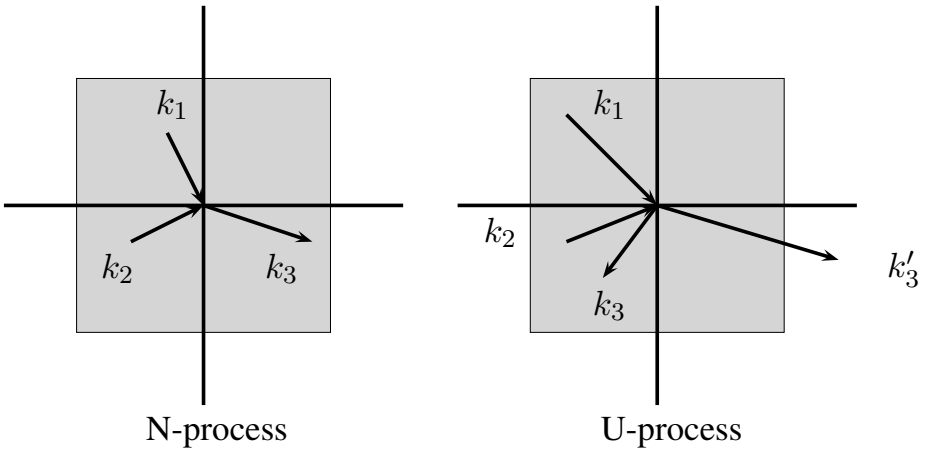


FIGURE 7 – Processus d'interaction phonon-phonon

La somme des deux vecteurs d'onde des phonons qui entrent en collision en produit un troisième. Si ce vecteur d'onde ne sort pas de la première zone de Brillouin (grisée sur la figure), le processus est dit *normal* (N-process). Il y a conservation du moment total des phonons. En augmentant le moment des phonons - et donc la longueur des vecteurs d'onde k_1 et k_2 - leur somme peut pointer en dehors de la première zone de Brillouin. Les vecteurs d'onde en dehors de la première zone de Brillouin sont physiquement équivalents à ceux qui sont contenus dedans - ils contiennent autant d'information.

On peut passer de l'un à l'autre par l'addition d'un vecteur réciproque $\vec{G}$, tel que $\vec{k_3}+\vec{G} = \vec{k_3'}$. Le processus est dit *Umklapp* (allemand pour "plier"), et il ne conserve pas le moment total des phonons.

Pour un N-process, on peut écrire le temps de relaxation comme

$$\tau_n^{-1} = B\omega^a T^b \tag{18}$$

Avec B une constante indépendante de ω et T, et a, b des constantes propres au matériau. Peierls[11] suggère l'expression

$$\tau_u^{-1} \propto T^n e^{\theta_D/mT} \tag{19}$$

pour un U-process, avec θ_D la température de Debye, n et m des constantes de l'ordre de 1. Les phonons peuvent également entrer en collision avec la frontière du cristal ou avec un défaut cristallin, par exemple. Sur la figure suivante (figure 8), issue de [12], on a représenté la conductivité thermique en fonction de la température. L'évolution de la température est liée aux interactions phononiques : à basse température, son évolution est commandée par les effets de frontière. À moyenne température, les interactions phonons-défauts cristallins ont de l'influence. À haute température, la conductivité thermique est dirigée par les U-process, qui ont tendance à la diminuer fortement.

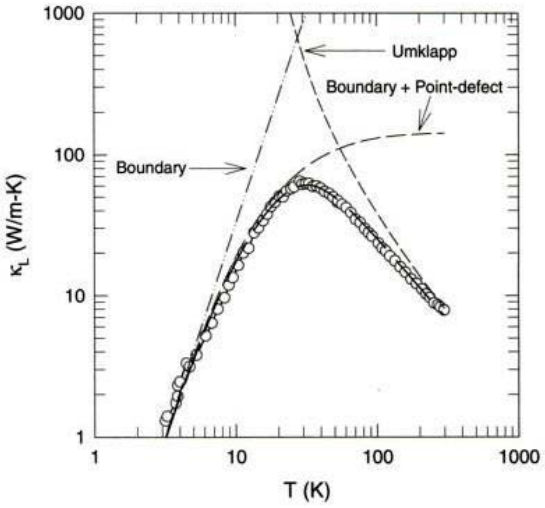


FIGURE 8 – Conductivité thermique du réseau par rapport à la température, pour un échantillon de $CoSb_3$. Les points représentent les données expérimentales, la ligne qui les relie représente le fit théorique. Les courbes pointillées sont les limites théoriques imposées sur le transport de chaleur phononique par les interactions phonons-frontières, phonons-défauts cristallins, et phonons-phonons de type Umklapp.

2.3 Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques

L'échelle du nanomètre représente la frontière entre la physique classique (échelle macroscopique, gouvernée par les lois de Newton), et la physique quantique (échelle microscopique). À cette échelle, certaines lois de la physique classique ne sont plus valables, et d'autres lois de la physique quantique ne s'appliquent pas encore. Il s'agit d'une échelle de transition, où des règles particulières peuvent s'appliquer. De plus, les distinctions faites à l'échelle classique entre la physique et la chimie, ou l'électronique et la physique du solide ne s'appliquent plus. L'échelle nanométrique est également l'échelle de la convergence des sciences.

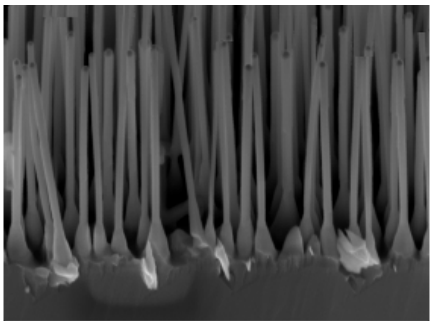


FIGURE 9 – Images MEB de nanofils de Silicium obtenus par croissance VLS à l'aide de catalyseurs d'or[13]

À l'échelle nanométrique, les grandeurs caractéristiques sont du même ordre de grandeur que les dimensions physiques. Les phonons possèdent deux grandeurs caractéristiques : le libre parcours moyen l_{pm}, et le temps de relaxation τ, également appelé temps moyen entre deux collisions. En dessous de ces deux échelles caractéristiques, la loi de Fourier n'est plus valable. Dans un nanomatériau, comme un nanofil de Silicium par exemple, deux des trois dimensions spatiales sont du même ordre de grandeur ou inférieures au libre parcours moyen des phonons.

Lorsqu'une des dimension spatiale (L) et la dimension temporelle sont inférieures au libre parcours moyen et au temps de relaxation, les interactions se raréfient. Un nouveau régime apparaît alors : le **régime balistique**.

Sur la figure 10, on a confronté les deux modèles. Afin de définir la transition entre les deux, on introduit le nombre de Knudsen, tel que

$$Kn = \frac{l_{pm}}{L} \tag{20}$$

Lorsque le nombre de Knudsen est petit devant un, on est dans le régime gouverné par la loi de Fourier : le régime diffusif. Lorsque la taille du système est petite devant le libre parcours moyen des phonons, ils traversent le système sans interagir entre eux.

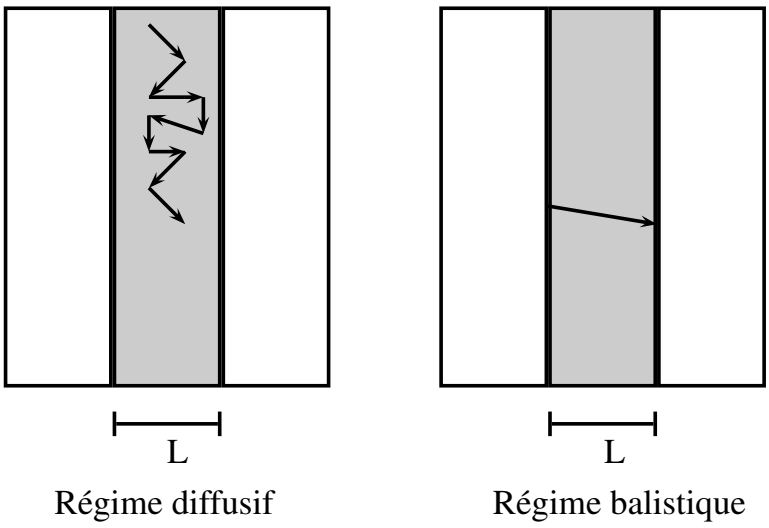


FIGURE 10 – Représentation schématique du transport de chaleur dans un gaz entre deux parois

Dans le régime balistique, les interactions phonon-phonon vont donc être réduites. Par contre, les collisions entre les phonons et les interfaces vont devenir prépondérantes. Le modèle de Matthiessen définit le libre parcours moyen résultant des deux mécanismes :

$$\frac{1}{l'_{pm}} = \frac{1}{l_{pm,int}} \cdot \frac{1}{l_{pm}} \tag{21}$$

Avec $l_{pm,int}$ le libre parcours moyen des phonons lié aux collisions de type phonon-interface, et l'_{pm} le libre parcours moyen des phonons dans le matériau massif. Lorsqu'il y a beaucoup de collisions entre les phonons et les interfaces, l'_{pm} diminue. On constate bien que les effets de surface deviennent prépondérants, par rapport aux collisions entre phonons.

Il faut également préciser que si on considère un solide de l'ordre de quelques nanomètres, la longueur d'onde d'un phonon devient par extension du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du solide. La relation de dispersion est donc modifiée, ce qui a un effet sur la vitesse de groupe des phonons, et sur sa densité d'états.

Résistance de Kapitza

En 1941, Piotr Kapitza réalise une étude sur l'effet de résistance thermique entre une interface et de l'Hélium liquide. il explique la discontinuité de température à l'interface avec les lois de la physique du solide énoncées plus haut. Lorsqu'un phonon ou un électron essaye de traverser une interface, il est diffusé à l'interface. Il y aura éventuellement franchissement de l'interface après diffusion, cela dépendant des états d'énergie disponibles des deux côtés de l'interface.

Cette résistance thermique de contact existe même lorsque les interfaces sont parfaites aux atomes près. Il ne faut pas la confondre avec une résistance de contact dépendant de la rugosité des surfaces.

Si un flux constant est appliqué à travers l'interface, il y aura une discontinuité de température liée à la résistance de Kapitza. En utilisant la loi de Fourier, on peut montrer que

$$J = \frac{\Delta T}{R_{Kapitza}} \tag{22}$$

Avec J le flux thermique appliqué, ΔT le saut de température observé, et $R_{Kapitza}$ la résistance thermique de contact, aussi appelée résistance de Kapitza. Il s'agit d'un phénomène extrêmement important à l'échelle nanométrique. En effet, les effets d'interface devenants primordiaux, la résistance de Kapitza joue un rôle majeur dans la conductivité thermique d'un super-réseau, par exemple. Un super-réseau consistant en un enchaînement périodique de couches de matériaux différents, il y a un très grand nombre d'interfaces, et donc une forte résistivité thermique liée aux résistances de Kapitza.

2.4 Conclusions

Aborder ces notions de physique du solide permet d'anticiper les notions qui seront importantes et pertinentes lors des simulations numériques, comme par exemple la résistance de Kaptiza. En effet, le principe d'une simulation numérique est d'infirmer des résultats théoriques, ou d'anticiper des résultats expérimentaux. On peut ainsi estimer l'importance d'un phénomène, et le maximiser ou le minimiser selon nos besoins, afin d'influer sur les propriétés du matériau modélisé.

Deuxième partie

Méthodes numériques

La dynamique moléculaire est une technique numérique permettant de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Développée initialement pour étudier certains aspects du changement de phase, elle a connu au cours des cinquantes dernières années un essor directement lié à l'amélioration des puissances de calcul des calculateurs. Aujourd'hui, la dynamique moléculaire (DM) est liée à de nombreuses applications dont la caractérisation des phénomènes nécessite de modéliser la matière aux très petites échelles (temps et espace). Citons parmi ces applications la modélisation des phénomènes de plasticité, des phénomènes radioactifs, ou bien de la modélisation des écoulements en milieu granulaire. Cet outil est aussi adapté a la caractérisation des transferts thermiques à l'échelle nanométrique, grâce à sa méthode de modélisation de la matière aux très petites échelles.

3 Dynamique moléculaire - fonctionnement

3.1 Principe de base

Le principe de la dynamique moléculaire est d'appliquer la seconde loi de Newton (principe fondamental de la dynamique) à un ensemble de i particules représentant les atomes, et de récupérer les vitesses et positions des ces atomes en aval de la simulation.

$$\vec{f_i} = m_i \vec{a_i} \tag{23}$$

Où $\vec{f_i}$ est la somme des forces s'exerçant sur l'atome, m sa masse et $\vec{a_i}$ son accélération.

Afin de déterminer les forces d'interaction du système, il est nécessaire de définir les potentiels dont elles dérivent. Ce choix de potentiel est crucial dans la simulation : il doit être choisi de manière à simuler au mieux la matière à étudier, tout en limitant le temps de calcul. Par ailleurs, les potentiels et leurs validité font apparaître les limites de la dynamique moléculaire.

Lorsque les potentiels sont fixés empiriquement, on parle de dynamique moléculaire classique. Ceux-ci peuvent également être déterminés en appliquant les principes de la mécanique quantique : on parle alors de dynamique moléculaire ab initio.

Les données d'entrée d'un calcul de dynamique moléculaire sont donc :

– un ensemble d'atomes, représentant dans notre cas le système à étudier
– des potentiels interatomiques, dont la détermination nécessite une étude préalable
– éventuellement, une série de contraintes imposées par le milieu extérieur (pression, température etc).

3.2 Potentiels

L'expression générale de l'énergie potentielle d'un système s'écrit :

$$E_p = \underbrace{\sum_i V_1^e(\vec{r_i})}_{Champ\ externe} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} V_2^{ij}(\vec{r_i},\vec{r_j})}_{Interactions\ de\ paires} + \underbrace{\frac{1}{3}\sum_i \sum_{j\neq i} \sum_{k\neq j} V_3^{ijk}(\vec{r_i},\vec{r_j},\vec{r_k})}_{Correction\ des\ interactions\ de\ paires} + \cdots \quad (24)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à l'apport à l'énergie potentielle totale dû à un champ externe (gravitaire, électrostatique, magnétique). Le deuxième terme reprend les interactions de paires, expliquées plus en détail ci-dessous. Le dernier terme représente une correction aux interactions de paires, l'énergie potentielle d'une paire d'atome dépendant de la présence simultanée d'autres atomes.

Quand cela est possible et afin de limiter le temps de calcul, l'énergie potentielle due à l'interaction entre les particules est évaluée uniquement avec la fonction V_2^{ij}. Cette fonction est alors appelée potentiel de paire effectif, et doit représenter les forces d'attraction et de répulsion entre particules. Ces forces sont divisées en deux types :

– les forces à faible rayon d'action, principalement les forces nucléaires répulsives qui se traduisent par une décroissance exponentielle de l'énergie potentielle quand la distance entre particules augmente
– les forces à long rayon d'action. Parmi celles-ci, citons les forces électrostatiques dues à la répartition spatiale des charges, les forces d'induction dues à la distorsion du champ électrostatique par l'ajout d'une nouvelle particule.

Les potentiels de paire sont bien adaptés pour les particules dont les interactions dominantes sont les forces de Van der Waals.

Dans la littérature, on retrouve de nombreux modèles de potentiels. On va détailler par la suite le potentiel de Lennard-Jones, et celui de Stillinger-Weber.

3.2.1 Potentiel de Lennard-Jones

Lennard-Jones[14] a proposé des formes de potentiels de paire réalistes, contenant un terme représentant les forces attractives et un autre représentant les forces répulsives :

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{25}$$

Avec r la distance entre deux atomes, ϵ le minimum d'énergie potentielle, et σ la distance pour laquelle le potentielle s'annule, aussi appelée fonction de coupure. Au-delà de cette distance, les interactions entre atomes ne sont plus prises en compte, ce qui permet de simplifier significativement les calculs.

Lorsqu'il est utilisé dans un code de calcul, le potentiel de Lennard-Jones est sous forme adimensionnelle. Cela permet de s'affranchir de la nature des particules :

- $r^* = r/\sigma$, dimension
- $T^* = k_b T/\epsilon$, température
- $E^* = E/\epsilon$, énergie
- $t^* = t\sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$, temps

Ce potentiel est facile à mettre en place, à utiliser, et est peu coûteux en temps de calcul. Il est très souvent utilisé pour modéliser les interactions dans un gaz monoatomique de type gaz rare, comme par exemple l'Argon. Cependant, il ne s'agit que d'un potentiel de paire, pour simuler des interactions plus fines, il faut utiliser un modèle plus complexe.

3.2.2 Potentiel de Stillinger-Weber

Pour le Silicium, qui fait l'objet de nombreuses simulations de dynamique moléculaire, certains potentiels sont particulièrement bien adaptés. Le potentiel de Stillinger-Weber[15] fait partie de ceux-ci : il est composé d'un potentiel de paire, et d'un potentiel à trois corps.

$$E_p = \sum_i \sum_{j>i} V_2\left(\vec{r_i}, \vec{r_j}\right) \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3\left(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k}\right) + \cdots \tag{26}$$

Avec :

$$V_2\left(\vec{r_i}, \vec{r_j}\right) = \epsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \tag{27}$$

Et :

$$V_3\left(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k}\right) = \epsilon f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \tag{28}$$

f_2 et f_3 sont paramétrées de telle sorte que l'on obtient les bonnes valeurs de la distance interatomique et de l'énergie de cohésion.

Ce modèle nécessite plus de temps de calcul qu'un modèle de potentiel de paire simple. Cependant, il représente forcément mieux les interactions entre atomes.

3.3 Algorithme d'intégration

Il existe plusieurs algorithmes d'intégration différents, intégrant tous l'équation de Newton. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser une discrétisation en temps. On présentera l'algorithme de Verlet : simple dans sa réalisation, il s'agit de plus de l'algorithme intégré à LAMMPS.

Pour obtenir la position, on écrit les développements limités suivants :

$$\vec{r}\,(t+\delta t) = \vec{r}(t) + \delta t\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\delta t^2}{2}\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \frac{\delta t^3}{6}\frac{\partial^3 \vec{r}}{\partial t^3} + \mathcal{O}\left(\delta t^4\right) \tag{29}$$

$$\vec{r}\,(t-\delta t) = \vec{r}(t) - \delta t\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\delta t^2}{2}\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} - \frac{\delta t^3}{6}\frac{\partial^3 \vec{r}}{\partial t^3} + \mathcal{O}\left(\delta t^4\right) \tag{30}$$

Avec $\mathcal{O}\left(\delta t^4\right)$ le reste des termes d'ordre supérieur, en notation de Landau. On somme (28) et (29) :

$$\vec{r}\,(t+\delta t) + \vec{r}\,(t-\delta t) = 2\vec{r}(t) + \delta t^2\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \mathcal{O}\left(\delta t^4\right) \tag{31}$$

Il est donc possible d'écrire l'approximation suivante :

$$\vec{r}\,(t+\delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-\delta t) + \delta t^2\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} \tag{32}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = \vec{a}(t) = \frac{\vec{F}(t)}{m} \tag{33}$$

On constate que la détermination de la position des particules ne dépend pas de leur vitesse. Pour l'obtenir, il faut soustraire (29) à (28). Le calcul de la vitesse est nécessaire : il permet d'obtenir par la suite l'énergie cinétique, et de fait, la température.

3.4 Ensembles thermodynamique

Si le nombre d'atomes, le volume et l'énergie du système sont fixés, on parle d'ensemble NVE. Il s'agit de l'ensemble thermodynamique que la dynamique moléculaire applique de base. Cependant, pour introduire un thermostat dans la simulation, il faut modifier les équations de Newton. On utilisera donc un autre ensemble : l'ensemble NVT. Ici, la température est fixée à la place de l'énergie. Pour cet ensemble, plusieurs méthodes sont utilisées : la méthode du thermostat de Nosé-Hoover[16][17] est la plus simple à mettre en oeuvre. L'équation du mouvement est modifié dans cette méthode : on y ajoute un terme de frottement, noté ζ : $m_i\vec{a_i} = \vec{f_i} - m_i\zeta\vec{v_i}$. Le terme de frottement régule la température dans la zone du thermostat : $\zeta = \left(E_K - E_K^{fix}\right)/Q_T$. Q_T représente la rapidité du temps de réponse du thermostat.

Pour les simulations que nous avons entreprises, quatre ensembles thermodynamiques ont été utilisés :

- l'ensemble NPH (Nombre d'atomes - Pression - entHalpie) : utilisé principalement pour relaxer les structures, avant de les soumettre à un thermostat.
- l'ensemble NVE (Nombre d'atomes - Volume - Energie) : c'est l'ensemble qu'on utilisera pour quantifier les transferts thermiques. On ajoutera aux parties thermostatées une fonction permettant de réajuster, chaque n itération, la température des atomes. L'intégration temporelle est cependant uniquement réalisée via l'ensemble NVE. Cette fonction sera détaillée plus loin, dans la partie dédiée aux simulations de dynamique moléculaire hors équilbre (NEMD).
- l'ensemble NPT (Nombre d'atomes - Pression - Température) : utilisé pour fixer la température d'un système, notamment lors de la création de systèmes amorphes (fonte d'une structure cristalline à haute température).
- l'ensemble NVT (Nombre d'atomes - Volume - Température) : on l'utilise pour déterminer la densité d'états vibrationnels, en fixant dans notre cas la température autour de 300K. Il s'agit d'un thermostat de Nosé-Hoover.

3.5 Conditions initiales

3.5.1 Structure initiale du système

Pour définir les positions initiales des particules du système, il convient que l'ensemble doit représenter au mieux la structure à étudier. Dans le cas d'un cristal monoatomique, il est d'usage de représenter une maille élémentaire de celui-ci, puis de la répéter périodiquement dans les trois directions de l'espace.

3.5.2 Champ de vitesse initial

Le champ de vitesse initial représente l'agitation thermique des particules. La répartition de la direction des vecteurs du champ doit être uniforme spatialement, et la somme des vecteur vitesse doit être nulle en moyenne dans les trois diections. Le mouvement n'a donc pas de direction d'ensemble. Il faut également que la distribution de Maxwell-Boltzmann, telle qu'elle est définie dans la théorie cinétique des gaz, corresponde à la température de l'ensemble des particules.

3.6 Conditions aux limites périodiques

Il n'est pas possible de simuler un échantillon de taille réelle, le temps CPU étant un facteur limitant. Afin de palier à cela, ou pour éventuellement supprimer des effets de bord indésirables, on applique des conditions périodiques à l'échantillon. Il faut toutefois que la taille de l'échantillon simulé soit plus grande que le rayon de coupure du potentiel, afin de ne pas comptabiliser deux fois les mêmes atomes. De cette manière, on peut aisément simuler des matériaux à une ou plusieurs dimensions semi-infinies.

3.7 Récupération des données : la température

Comme dit dans le paragraphe précédent, les données brutes issues d'une simulation de dynamique moléculaire sont la position des atomes du système, ainsi que leur vitesse. Afin de tirer des mesures de température, on doit utiliser une définition cinétique de la température : la distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann. Dans un ensemble NVT, la fonction f de distribution des vitesses s'écrit :

$$f(v) = (2\pi mT)^{-3/2}\, exp\left(-m\frac{v^2}{2k_bT}\right) \tag{34}$$

On peut alors calculer la moyenne de l'énergie cinétique :

$$< E_c >= \frac{3}{2}Nk_bT \tag{35}$$

Avec N le nombre d'atomes dans l'échantillon simulé. Cette définition statistique/cinétique de la température est directement exploitable par la dynamique moléculaire. Elle nécessite la création de groupes d'atomes, ni trop petits pour que la définition de Maxwell-Boltzmann garde son sens, ni trop grands afin que les gradients de température soient suffisamment fins.

4 Simulations réalisées en dynamique moléculaire, et grandeurs calculées

4.1 Approche de non-équilibre (NEMD)

La méthode NEMD - Non Equilibrium Molecular Dynamics - consiste à imposer un flux de chaleur macroscopique dans le domaine de simulation. Ce flux est imposé par la présence d'un ou plusieurs thermostats chauds et froids. Ces thermostats sont des groupes d'atomes pour lesquels la température ne varie pas. Les simulations de NEMD permettent d'obtenir deux types de valeurs exploitables :

– le profil de température au sein de la nanostructure
– l'énergie reçue ou cédée respectivement par le(s) thermostat(s) froid(s) et chaud(s).

Le flux de chaleur est calculé a partir des échanges d'énergie aux thermostats : pour différents pas de temps dans la simulation, ces valeurs sont relevées. Le flux de chaleur est alors égal a la variation de l'énergie au cours du temps. Le profil de température (voir figure 11) permet quant à lui de remonter au gradient de température moyen .

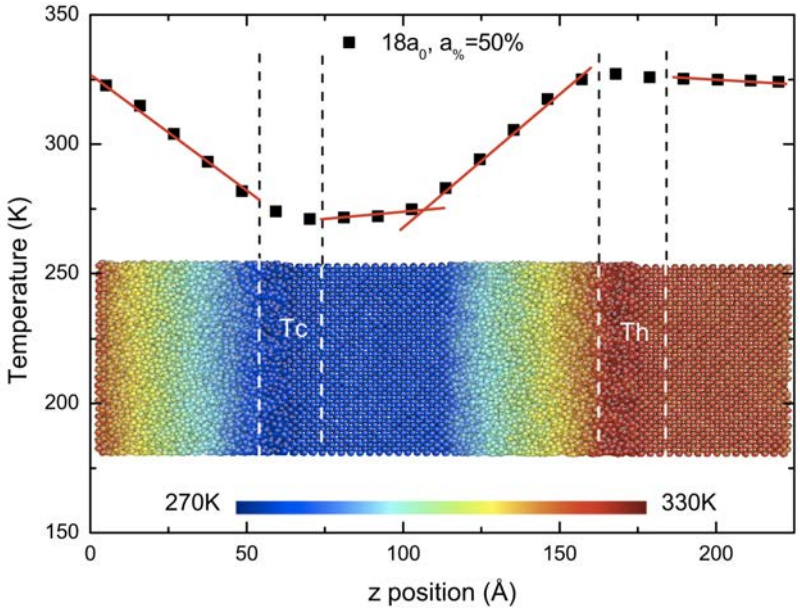


FIGURE 11 – Gradient de température dans un super-réseau a-Si/c-Si

La conductivité thermique du système se déduit alors naturellement par application directe de la loi de Fourier :

$$\mathcal{K} = \frac{\vec{J}}{\nabla T} \tag{36}$$

Avec $\vec{J}$ la densité de flux de chaleur, et ∇T le gradient de température dans le système.

La figure 12 décrit d'une manière générale le processus de traitement des résultats en simulation NEMD.

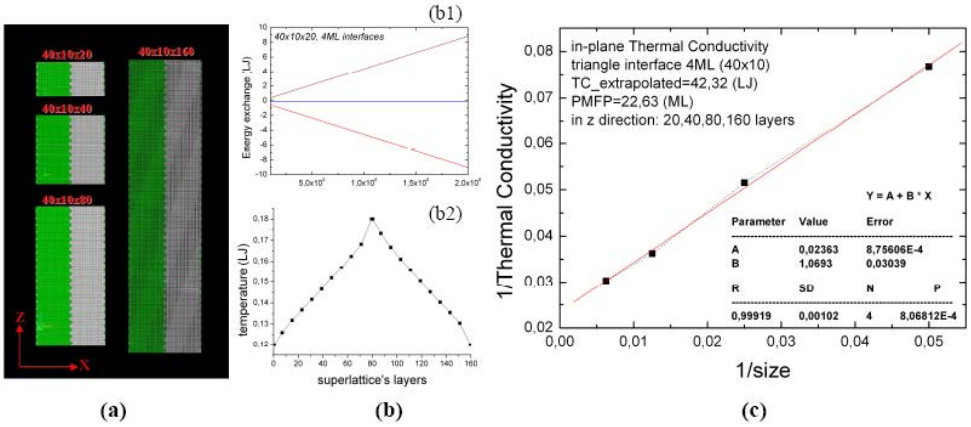


FIGURE 12 – Visualisation de la méthode NEMD : série de systèmes de plusieurs tailles (a), échange d'énergie entre les deux thermostats (b1) et profil de température (b2). Extrapolation de l'inverse de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la taille des systèmes (c)

Un défaut de cette méthode est qu'on ne peut pas prendre en compte les interactions électrons-phonons. De ce fait, cette méthode est adaptée aux isolants ou aux semi-conducteurs, où les collisions électron-électron ou électron-phonon n'influent pas sur la conductivité thermique totale.

4.2 Conductivité thermique : approche à l'équilibre (EMD)

Dans cette approche, le système n'est pas contraint. On évalue la conductivité thermique en calculant la fonction d'autocorrélation flux-flux, via la formule de Green-Kubo[18][19] sous sa forme statique (Evans et Morris, 1990) :

$$\mathcal{K} = \frac{V}{3k_b T_0^2} \int_0^\infty < \vec{J}_0(0) \cdot \vec{J}_0(t) > dt \tag{37}$$

Avec V le volume du système, et T_0 la température du système à l'équilibre. L'avantage de cette approche est que l'on peut calculer le tenseur de conductivité complet à partir d'une seule simulation. Cela peut-être pratique pour des systèmes présentant une forte anisotropie, comme pour le cas des super-réseaux[20]. On ne détaillera pas plus cette approche, étant donné qu'on utilisera essentiellement l'approche NEMD dans nos futures simulations.

4.3 Résistance de Kapitza

Il est possible d'évaluer la valeur de la résistance de Kapitza lors d'une simulation de type NEMD. Cela nécessite un placement des groupes d'atomes judicieux : une interface doit séparer deux groupes d'atomes. En traçant le profil de température dans l'ensemble de la structure, on observera à l'interface choisie un saut de température ΔT. Grâce à cette valeur et au flux de chaleur traversant la structure, par application de la loi de Fourier, il est possible d'évaluer la résistance de Kapitza. On peut alors évaluer son influence sur la conductivité thermique totale du système. C'est un moyen d'influer comme on le souhaite sur la conductivité thermique, afin de pouvoir élaborer des matériaux selon nos besoins.

4.4 Caractérisation d'une structure atomique : propriétés atomistiques

Pour la première partie de ce stage, il a fallu caractériser la qualité à la fois d'un amorphe réaliste, et d'une interface amorphe-cristallin. Pour cela, on a utilisé un ensemble de critères qui sont détaillés ci-dessous.

4.4.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, abrégée RDF et notée $g(r)$, décrit la variation de la densité dans un système de particule autour d'un atome de référence. Si O est la position de la particule de référence et $\rho = N/V$ la densité moyenne de particules dans la structure, alors la densité locale moyennée dans le temps à une distance r de O vaut $\rho g(r)$.

Généralement, cette fonction est calculée en déterminant la distance entre toutes les paires de particules et en les ajoutant à un histogramme. Ce dernier est ensuite normalisé : pour un système tridimensionnel, cette normalisation consiste à écrire

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr \tag{38}$$

La figure 13 décrit schématiquement le calcul de la fonction de distribution radiale. On a utilisé pour notre part un module dédié au calcul de la fonction $g(r)$ du logiciel de visualisation atomique VMD[21].

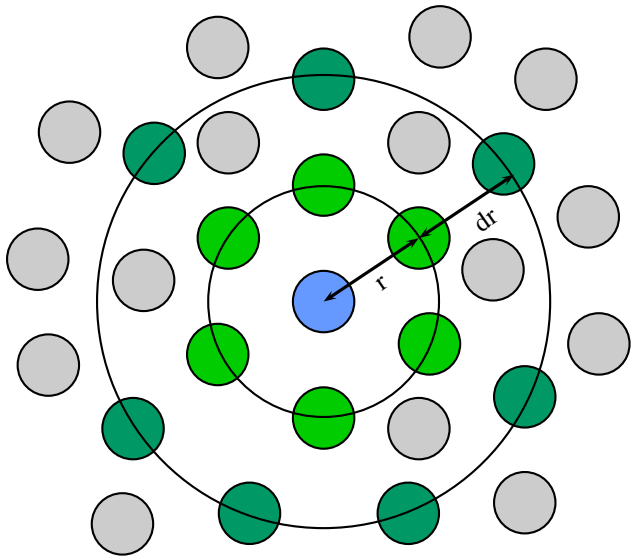


FIGURE 13 – Fonction de distribution radiale

Sur la figure 14, on présente un exemple de fonction de distribution radiale, obtenue pour un échantillon de Silicium amorphe. On peut observer les différents pics correspondants à l'ordre des voisins.

4.4.2 Statistiques de coordinations et propriétés élémentaires

Le nombre de coordination, noté C, représente le nombre de premiers voisins d'un atome. Par exemple, pour un cristal de Silicium parfait, on a $C = 4$ pour chaque atome. Pour le Silicium amorphe, expérimentalement, on trouve des valeurs légèrement en dessous du nombre de coordination du Silicium cristallin. Cela signifie qu'il y a une partie des liaisons interatomiques qui a dégénéré, ceci menant à une coordination irrégulière. Il est également intéressant de pouvoir accéder à la statistique de coordination complète,

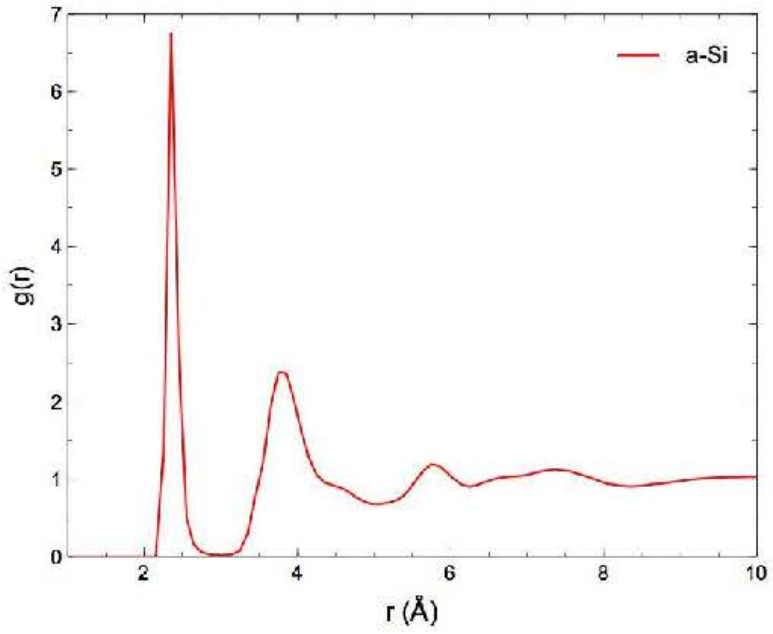


FIGURE 14 – Fonction de distribution radiale d'un échantillon de Silicium amorphe

c'est à dire de savoir précisément, dans un échantillon, combien d'atome a tant de premiers voisins. On peut obtenir, et c'est ce que nous avons fait, une valeur rigoureuse du nombre de coordination en évaluant l'intégrale de la RDF avant le premier minimum. Pour obtenir une statistique complète de coordination, on a utilisé le logiciel de visualisation AtomEye [22], en ajustant la distance de cutoff moyenne à partir de la RDF déjà calculée.

4.4.3 Distribution angulaire, distribution de longueur de liaison aux premiers voisins

La distribution angulaire permet d'apprécier la variété d'angles entre liaisons dans un échantillon. Par exemple, pour du Silicium cristallin, les angles valent presque tous 109°. On peut également déterminer la variété de longueurs de liaison aux premiers voisins, en établissant une distribution appelée "bond length distribution". On a calculé ces deux critères à partir du logiciel I.S.A.A.C.S [23].

4.4.4 Profil d'énergie atomique moyenne

il s'agit de l'évolution selon une direction de la moyenne spatiale de l'énergie atomique. Ce critère permet d'évaluer la qualité des interfaces amorphe-cristallin, ainsi que la reproductibilité spatiale de la structure, c'est à dire une certaine homogénéité. Pour le

calculer, on a utilisé la fonction fix ave/spatial de LAMMPS, qui permet de moyenner des grandeurs à la fois dans l'espace (ici dans une succession de plans perpendiculaires à z d'épaisseur déterminée dz), et dans le temps. La figure 15 présente le profil d'énergie atomique moyenne d'un super-réseau de type a-Si/c-Si. On note l'existence de barrières de potentiel aux interfaces, ainsi que l'homogénéité des différentes zones.

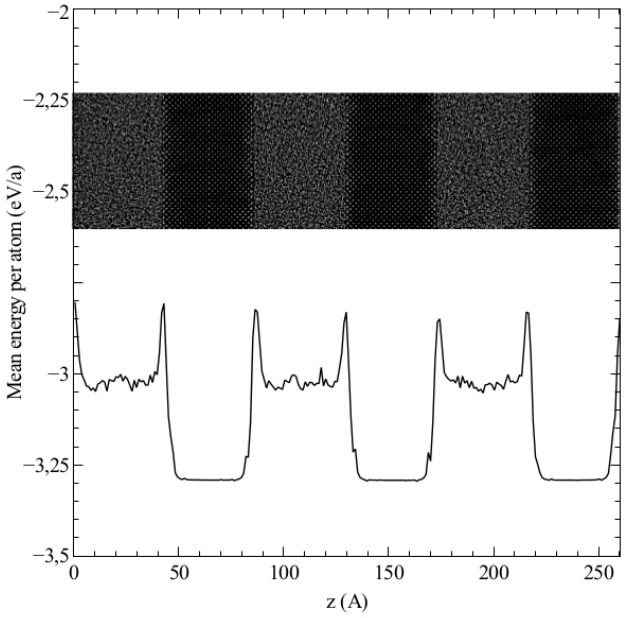


FIGURE 15 – Profil d'énergie atomique moyenne dans un super-réseau de type a-Si/c-Si, constitué de trois répétitions

4.5 Une propriété vibrationnelle importante : la densité d'état

Une densité d'états, d'une manière générale, représente la quantité d'états possédant une certaine énergie (ou une certaine fréquence) dans l'échantillon considéré. Il existe deux densités d'états principales en physique de la matière condensée : celle des états électroniques, et celle des états vibrationnels (VDOS). Pour cette dernière, on cherche donc à obtenir la quantité de phonons, ou autres modes indéterminés, qui vibrent à telle fréquence.

Pour calculer la VDOS, on réalise une simulation dans l'ensemble NVT à partir de LAMMPS, d'un échantillon donné. La température est dans notre cas fixée à 300K. On laisse la structure relaxer, puis on récupère tous les n pas de temps la vitesse de chaque atome. On obtient ainsi un histogramme déterminant la vitesse des atomes de l'échantillon sur un temps déterminé.

Il faut ensuite calculer la fonction d'autocorrélation des vitesses. Cette fonction est définie

comme

$$Z(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{< v_i(0) \cdot v_i(t) >}{< v_i(0) \cdot v_i(0) >} \tag{39}$$

Avec N le nombre d'atomes.

La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses est ensuite réalisée :

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\omega t} Z(t) \tag{40}$$

Finalement, la densité d'états vibrationnels $\Phi(\omega)$ vaut :

$$\Phi(\omega) = F^2(\omega) \tag{41}$$

Ces trois étapes sont réalisées avec le module SPECDEN de VMD.

Troisième partie

Etudes préliminaires

On a voulu commencer par étudier, en amont des simulations importantes, l'impact de la position des thermostats, de leur taille et du pas de temps sur la valeur de la conductivité thermique obtenue. Pour cela, on a réalisé trois études différentes - le but était de trouver une valeur optimale pour la taille des thermostats (pour une taille de structure donnée), et pour le pas de temps utilisé lors des futures simulations.

Dans cette partie, on présentera également des résultats intermédiaires portant sur la résistance de Kapitza dans des super-réseaux de Silicium amorphe-cristallin. Cette étude a été présentée par Konstantinos Termentzidis lors de la MRS Spring meeting, pendant le mois de mai. Les échantillons utilisés ont été modélisés par Tristan Albaret, de l'Institut Lumière Matière (ILM) à Lyon.

5 Etude de sensibilité sur les paramètres des futures simulations

5.1 Structure utilisée

On a utilisé la même structure pour les deux études. Il s'agit d'un super-réseau (SL) de Silicium amorphe et cristallin, constitué de six périodes. Ses caractéristiques sont reprises sur la figure suivante (16).

5.2 Simulations réalisées

On a réalisé pour chaque étude, deux séries de simulations. D'abord une procédure NPH (Nombre d'atomes-Pression-entHalpie, afin d'équilibrer le système à la température souhaitée, puis une procédure NVE (Nombre d'atomes-Volume-Energie). Pour calculer les grandeurs physiques dont on a besoin pour déterminer une valeur de conductivité thermique, on applique le principe de dynamique moléculaire hors-équilibre (NEMD) : en fixant des groupes d'atomes (thermostats) à une certaine température, on applique un flux thermique à la structure. Par utilisation de la loi de Fourier, on est capable d'obtenir une valeur précise de conductivité thermique.

La question du placement des thermostats s'est posée, et a déjà fait l'objet d'une étude. Des différentes simulations effectuées et des différents placements envisagés, il en est ressorti qu'il fallait placer les thermostats sur un même volume d'amorphe et de cristallin. En effet, si on ne place les thermostats que sur une phase amorphe ou cristalline, on faussera la valeur obtenue de conductivité thermique. Il faut également s'assurer, étant

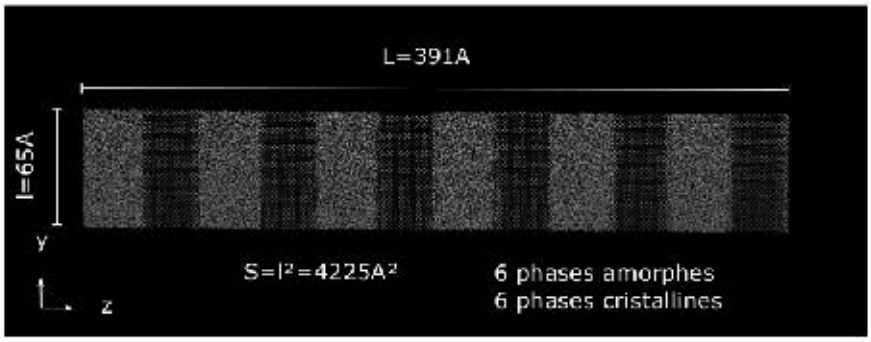


FIGURE 16 – Structure utilisée lors des deux études

donné qu'on a des conditions périodiques dans la direction z, que l'espacement entre les thermostats est conservé. La figure 17 présente la disposition classique utilisée pour toutes les simulations (la taille des thermostats n'est pas représentative).

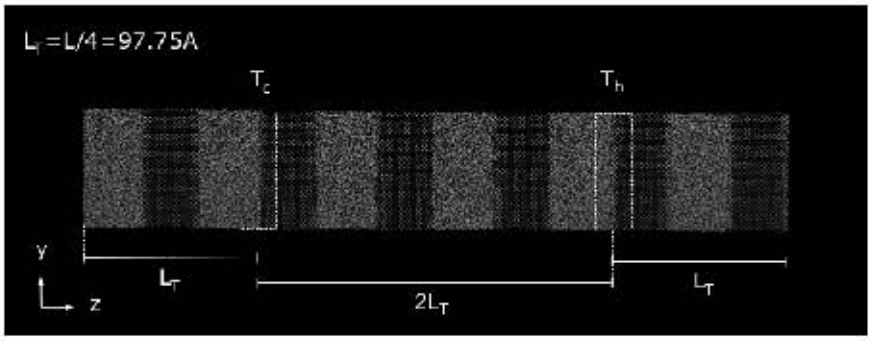


FIGURE 17 – Placement des thermostats sur la structure

La première simulation porte sur la taille des thermostats. Afin de conserver la symétrie utilisée, le placement central des thermostats sera fixe, ce qui revient à conserver L_T : seule la taille des thermostats variera. On a choisi cinq tailles différentes : de 5 à 25Å,

avec un pas de 5Å.

La seconde simulation utilise le résultat sur la taille des thermostats de la première, afin de fixer tous les paramètres sauf le pas de temps. On considère plusieurs valeurs, entre 1fs et 10fs.

5.3 Résultats - discussions

Sur la figure suivante (18) sont présentés les résultats des deux séries de simulations.

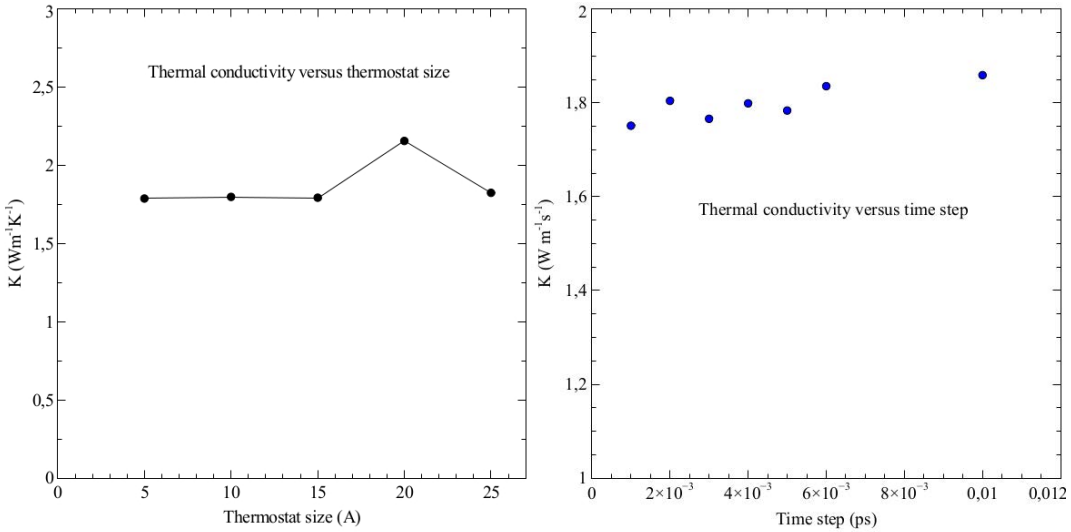


FIGURE 18 – Résultats

On constate tout d'abord qu'il y a visiblement eu un problème pour la simulation utilisant des thermostats longs de 20Å : on ne prendra donc pas en compte cette valeur lors des discussions sur les résultats. Dans la gamme de valeurs que nous avons essayée, la taille des thermostats ne semble pas trop influer sur la valeur de conductivité thermique. On optera donc pour une valeur optimale de 10Å : il s'agit d'un nombre rond, pratique lors de la création des groupes de contrôle de LAMMPS. De plus, le temps CPU a tendance à augmenter lorsqu'on augmente la taille (constatation faite sur l'étude, sans doute liée au fait qu'il y a plus d'atomes à prendre dans le fix, ce qui nécessite de contrôler plus de valeurs de température) : 10Åsemble donc être une valeur correcte.

Pour l'étude de sensibilité sur le pas de temps, on se rend compte que les valeurs oscillent autour de K=1.8$\frac{W}{mK}$, avec une amplitude d'environ 0.1$\frac{W}{mK}$. Cette variation est liée à l'erreur totale sur la simulation réalisée. Afin d'obtenir une évolution véritablement précise de la conductivité thermique en fonction du pas de temps, il faudrait vérifier la reproductibilité. Cependant, cela demanderait beaucoup de temps de calcul - et les résultats sont suffisamment parlants pour ce que l'on cherche. Il faut noter qu'on a également essayé

d'utiliser une valeur de pas de temps de 50fs. Cette valeur marque la borne supérieure de la gamme d'existence du pas de temps, étant donné que la simulation n'aboutit pas avec un pas de temps si élevé (cela nuit au modèle de sphères d'influence du potentiel utilisé, en l'occurrence le potentiel de Stillinger-Weber). On retiendra comme valeur pour les futures simulations $t_{step} = 4fs$. Cependant, pour des études qui requerront plus de temps simulé (donc, à temps CPU égal, un pas de temps plus grand), l'étude réalisée montre que l'on pourra utiliser un pas de temps de 10fs.

6 Etudes autour de la résistance de Kapitza

Le phénomène de résistance thermique d'interface (ou résistance de Kapitza) est prépondérant à l'échelle nanométrique. Un super-réseau pouvant être considéré comme une structure présentant une succession d'interfaces, il est capital d'étudier cet effet.

6.1 La résistance thermique d'interface

Lorsqu'on applique un flux thermique constant au travers d'une interface, il y a aura une discontinuité finie dans le gradient de température. Cela s'explique à l'échelle du nanomètre : les phonons ou les électrons, selon qu'il s'agisse de chaleur ou d'électricité, sont diffusés à une interface : ils ont une probabilité de la traverser, selon les niveaux d'énergie disponibles de part et d'autre.

Par application de la loi de Fourier, on peut écrire :

$$J = \frac{\Delta T}{R_k} \tag{42}$$

Avc J la densité de flux thermique, ΔT le saut de température, et R_k la résistance thermique d'interface.

6.2 Méthodologie

Comme pour les deux études précédentes, on va réaliser des simulations de dynamique moléculaire hors-équilibre afin de déduire une valeur de flux thermique. Pour obtenir une valeur précise du saut de température, il faut déclarer sur lammps un grand nombre de groupes de contrôle de part et d'autre de l'interface considérée. En post-traitement, par extrapolation linéaire et en connaissant la position exacte de l'interface, on peut calculer le saut de température. La structure utilisée pour réaliser les simulations est un super-réseau constitué de deux phases cristallines et de deux phases amorphes, pour un total de trente-deux monocouches. Deux simulations ont été lancées : une autour de 300K, et la seconde autour de 500K : ceci a été entrepris afin de déterminer l'influence

que peut avoir la température du système sur les valeurs de résistance de Kapitza et de résistance totale.

6.3 Résultats - discussions

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Température (K)	Résistance de Kapitza (Km^2/W)	Résistance totale (Km^2/W)
300	$4.02835 \cdot 10^{-10}$	$4.26606 \cdot 10^{-9}$
500	$4.22618 \cdot 10^{-10}$	$4.27278 \cdot 10^{-9}$

TABLE 1 – Valeurs de résistance de Kapitza et de résistance thermique totale pour les deux simulations

Il apparaît que ni la résistance de Kapitza, ni la résistance thermique totale ne sont fonction de la température. Ce résultat est en accord avec la conclusion d'une étude antérieure à celle-ci sur le même type de structure, qui postule que la conductivité thermique ne varie que très peu par rapport à la température, au moins dans cette gamme. En opposant les valeurs des deux résistances, on constate que la résistance de Kapitza est responsable d'environ 10% de la valeur de la résistance totale. Il s'agit d'un résultat important, étant donné qu'il confirme le fait théorique que les effets d'interfaces sont prépondérants à l'échelle nanométrique.

7 Conclusions

Ces différentes études ont permis de fixer plusieurs paramètres importants pour les futures simulations. De plus, on a également pointé du doigt quelques caractéristiques du transport thermique dans les super-réseaux de type a-Si/c-Si intéressantes, comme l'évolution de la résistance de Kapitza en fonction de la température. Ainsi, on a pu orienter correctement les simulations à venir.

Il fallait maintenant établir une méthode de modélisation correcte de super-réseaux a-Si/c-Si, et étudier leurs propriétés thermiques. Il s'agit de l'objet des deux prochaines parties.

Quatrième partie

Article 1 - Atomistic amorphous/crystalline interfaces modelling for superlattices and core/shell nanowires

Ci-contre, le premier article. Il a été soumis au Journal of physics - Condensed matter au début du mois de juillet. Dans cet article, on présente deux méthodes différentes de modélisation de super-réseaux : une méthode par fonte et trempe d'une structure cristalline, et une autre basée sur une distribution aléatoire des atomes dans un volume fixé. La qualité des structures est ensuite comparée, en utilisant un ensemble de critères objectifs détaillés dans la partie d'avant. On présente également quelques résultats préliminaires de propriétés thermiques de ces structures, en guise d'introduction à de futures publications.

Atomistic amorphous/crystalline interfaces modelling for superlattices and core/shell nanowires

Arthur France-Lanord[1], Etienne Blandre[1], Tristan Albaret[2], Samy Merabia[2], David Lacroix[1], Konstantinos Termentzidis[1]‡

[1] Université de Lorraine, LEMTA, CNRS-UMR7563, BP 70239, 54506 Vandoeuvre cedex, France.

[2] ILM-UMR5306, Université de Lyon 1 and CNRS, 69621 Villeurbanne, France

Abstract. In this article we present a systematic and well controlled procedure to build atomistic amorphous/crystalline interfaces in silicon, dedicated to the molecular dynamics simulations of superlattices and core/shell nanowires. Although the obtained structures depend on the technique used to generate the amorphous phase, their overall quality is estimated through the comparisons with structural information and interfacial energies available from experimental and theoretical results. While most of the related studies focus on single planar interface, we consider here both the generation of multiple superlattices planar interfaces and core/shell nanowires structures. The proposed method provides periodic-homogeneous and reproducible, atomically sharp and defect free interface configurations at low temperature and pressure. Finally, we also illustrate how the method may be used to predict the thermal transport properties of composite crystalline/amorphous superlattices.

PACS numbers: 68.35.-p, 61.43.Dq, 73.40.Ty, 31.15.xv, 68.65.Cd, 61.46.Km

Keywords: Solid-solid interfaces, Amorphous/crystalline structures, Molecular dynamics, mechanical and thermal properties, Superlattices, Core-shell nanowires, thermal conductivity.

Submitted to: *J. Phys.: Condens. Matter*

‡ email: konstantinos.termentzidis@univ-lorraine.fr

1. Introduction

Silicon is one of the most common element and silicon based materials are involved in a huge number of applications in a broad spectrum of fields. From a more fundamental point of view, pure silicon is often considered as the reference material for covalent, tetrahedrally coordinated networks. Accordingly, a huge number of experimental and theoretical works have been, and still are, devoted to investigate the properties of silicon materials. Among them, the crystalline diamond phase (c-Si) and also the amorphous silicon phase (a-Si) have been the purpose of numerous investigations. More recently, interfaces between amorphous and crystalline silicon (a-Si/c-Si) have drawn an increasing attention. This is largely due to their applications in high conversion energy solar cell devices [1, 2]. Interest is also raising in using a- Si/c-Si nanostructures as components of inexpensive thermo-electric devices [3] and in several (photo-)electronic devices (resonant-tunneling diodes, modulation-doped field effect-transistors, photo-detectors [4]).

The atomic structures at the interfaces are expected to play an important role in the understanding of the physical properties of nanostructures a-Si/c-Si. However, the available knowledge about the interfacial structure is presently quite poor particularly because their experimental characterization remains a challenging task. In such a situation atomistic simulations may represent an alternative to bypass experimental difficulties by directly building and testing sample interfaces at the nanoscale. Ideally, ab-initio simulations should be the most reliable way to investigate structural and physical properties of the interfaces at the nanoscale, but in practical applications system sizes are often bounded to few hundreds of atoms because of the expensive computational resources required by electronic structure calculations. To our knowledge, there are only two articles involving first principles calculations for a-Si/c-Si or a-Si:H/c-Si interfaces [5, 6], although a greater number of tight-binding simulations studies [7, 8, 9, 10] and molecular dynamics simulations [8, 11, 12] have been released. However, in all the cases, the system size was less than 500 atoms and these studies were mostly focused on electronic transport properties, except in Feldman and Bernstein article, where the vibrational properties of a-Si/c-Si interfaces [9] were investigated.

In the current work, our goal was to build model amorphous/crystalline interfaces without defects and which are fully reproducible structures reaching system sizes up to 500.000 atoms. First, multi-layered structures with several interfaces have been constructed to model a-Si/c-Si superlattices (SLs). Then, core/shell nanowires (NWs) with cylindrical interfaces have been considered. The building of these structures was first motivated by the study of their phonon thermal transport properties. The latter are primarily governed by the phonon transmission at the interface between a-Si and c-Si, which, in turn, strongly depends on the fabrication rules of the interfaces, the presence of interfacial defects and possibly on the energy barrier between crystalline and amorphous Si, as it will be shown later on. As mentioned before, a variety of interface structures could be produced in different experimental situations, and we focused our attention

here on atomically sharp and defect free interfaces as they are reported by Agarwal et al. in the characterization of a-Si/c-Si nanostructures obtained from chemical vapor deposition [13]. The obtained structures are also tested through their interfacial energies which have been investigated in previous theoretical [7] and experimental works [14].

Hereafter, we present our methodology to create well defined a-Si/c-Si interfaces using molecular dynamics. In section II, we first discuss the two methods selected to build a large bulk-like amorphous silicon structure. The third section is devoted to the characterization of the quality of the amorphous slab. In section IV, amorphous and crystalline regions are combined in order to create reproducible multiple planar interfaces for a-Si/c-Si SLs and cylindrical interfaces of core/shell silicon NWs. Section V provides some thermal conductivity results that can be used to validate our methodology. Eventually, in section VI, conclusions and perspectives of the current work are given.

2. Building amorphous silicon

The detailed atomic structure of amorphous silicon is still a matter of debate, especially between the paracrystalline [15, 16] and the continuous random network models [17, 18]. The paracrystalline model assumes grains with crystalline order on the range of few nanometers separated by defective regions. In the continuous random networks models (CRN)(which possibly include defects) the structure almost preserves the four-fold coordination and exhibits an "homogeneous disorder" due to distortion of bond angles and variations of bond lengths from one site to the other. It is not our purpose to discuss the controversy between these two models. This task would be particularly intricated because of the several routes that can be followed to experimentally synthetize metastable a-Si samples and also because the structural properties are sensitive to the thermal history of the samples [19, 20]. We will rather compare our results with the well accepted average structural properties extracted from high resolution X-rays [19]. The main average characteristics of the a-Si structure are the following : a room temperature density $1-2$ % lower than crystalline silicon, an average coordination number slightly lower than 4 ($\simeq 3.8-3.9$), and a typical dispersion of the bond angle around $\simeq 10\%$ [21, 22, 23, 24].

From the point of view of the simulations many different techniques have been proposed to generate a-Si structures and most of them are closely related with the CRN model. Remarkably, Wooten Winer and Weaire [25] developed a generation scheme based on geometrical rules and Monte-Carlo like relaxations with a Keating potential [26] resulting in structures consistent with a strict four-fold CRN model without any coordination defect. Starting from randomized positions, Vink, Barkema and Mousseau [27] performed simulated annealing with the activation relaxation technique [28]. Their work includes a specific parameterization of a classical Stillinger- Weber potential for a-Si (SW-VBM) that well reproduces the location of the transverse optic and transverse acoustic peaks characterizing the vibrational density of states.

Apart from the above mentioned techniques and those that may be carried on

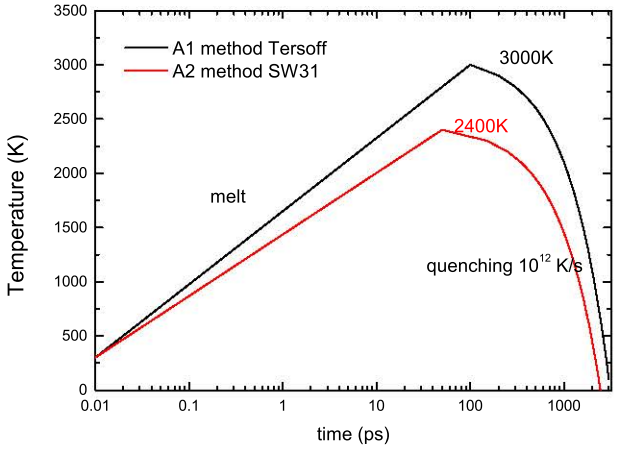


Figure 1. Temperature evolution during the preparation of a bulk like slab of amorphous silicon designed with the 'A1' and 'A2' methods. See text for details.

to construct paracrystalline samples [15] many a-Si models have been built after rapid quenches from the liquid phase ("melt-and-quench" techniques). In this case the quality of the final structures will depend on the applied quenching rates and even more crucially on the potential(s) used. Early attempts of the melt-and-quench procedure used the classical Stillinger-Weber (SW) potential [29, 30], but the results showed typical spurious features, such as: the creation of voids in constant volume calculations, the high ratio of defective sites and the over-coordination of silicon atoms (well above 4). This over-coordination originates from the structure of the SW liquid which correctly reproduces the 6-fold coordination in the Si liquid phase but keeps a high ratio of five-fold coordination defects after the fast quenching, thus leading to an over-coordinated and dense a-Si in disagreement with the experiments. Better structures can be obtained from the melt- and-quench procedure using potentials that do a poor job in reproducing the structure of the liquid with a lower average coordination number ($Z \simeq 4-5$). This can be for example achieved by modifying the SW potential [21, 24] or by using other classical potentials [22, 23]. When the size of the target systems remains small enough, electronic structure calculations [31] or mixed calculation employing both classical potentials and electronic calculations [9] can also be used. In the next two paragraphs we describe the two different techniques we used to generate our a-Si samples. The first technique ("$A1$" model) is based on an initial melt-and-quench with the Tersoff potential [32] followed by equilibration and relaxation done with the SW potential. The second ("$A2$" model) one starts from random initial positions of atoms, followed by equilibration and relaxation performed with the Vink-Barkema-Mousseau modification of the SW potential (SW-VBM) [27]. In figure 1 a schematic evolution of the temperature as a function of the time for the two methods is given.

2.1. Melt-and-quench procedure

The first model, denoted hereafter 'A1' model, have been prepared with a melt-and-quench procedure which is very similar to the one described by Fusco et al. [23]. We started from a structure composed by $\simeq$ 166 000 atoms with a density equal to 2.329 g cm^{-3}. The system is melt at 3000 K keeping the volume constant with a Tersoff potential. A rapid quench at a rate of 10^{12} K s^{-1} is then applied until a temperature of 100 K is reached. From this point the potential energy is minimized with a damped dynamics algorithm until the maximum atomic force is brought below 10^{-3}eV Å^{-1}. To allow calculations with the Stillinger potential, we minimize again the potential energy with respect to the atomic positions after switching to the SW potential. The system is then equilibrated during 40 ps with the SW potential at T= 300 K and around P$\simeq$ 0.0 GPa with a Parrinello-Rahman scheme [33]. The final step consists in a global minimization of both the atomic positions and cell parameters until the forces are found below 10^{-3}eV Å^{-1} with a pressure in the range -0.5 MPa$\leq$P$\leq$ 0.5 MPa. We note here, that the quality of the final structure can be improved by using a lower quenching rate (for instance 10^{11} K s^{-1}) which will reduce the number of coordination defects. Moreover, one can also switch to a different potential after the Tersoff quench in order to reduce the average coordination number and the density to obtain an amorphous structure in better agreement with the experiments [23].

2.2. Random position procedure

A second model denoted 'A2', lies on the creation of a random amorphous network of silicon atoms using SW-VBM inter-atomic potential [27]. This procedure is closely related to the "random" procedure described by Guenole et al [34]. It can be summarized as follows. First we define a volume ($65.17 \times 65.17 \times 750$ Å) and considering amorphous silicon density of 2.291 g cm^{-3} (-1.7% lower than the Si diamond crystal density at low temperature), we fill this volume with a random distribution with 158 860 atoms. First, a potential energy minimization with a conjugate gradient method is applied to the system. Then, the system is annealed at 2400 K during 50 ps in the NVT ensemble. We should mention at this point that the melting temperature of silicon corresponding to the modified potential is around 3600 K, while the annealing temperature is taken to be 2/3 of the melting temperature, thus 2400 K. Then, a quenching stage is performed using a 10^{12} K s^{-1} rate and finally a global relaxation in the NPT ensemble including the cell parameters has been performed to reach a pressure close to 0.0 GPa.

3. Characterization of the amorphous sample quality

The calculated densities of the 'A1' and 'A2' *a*-Si models are respectively 2.301 g cm^{-3} and 2.293 g cm^{-3}. Both values are lower than the crystal density of 2.329 g cm^{-3} and fall in the $1-2$% range expected for the amorphous phase. In the 'A1' model this low density is obtained after a constant volume quench with a Tersoff potential while procedures

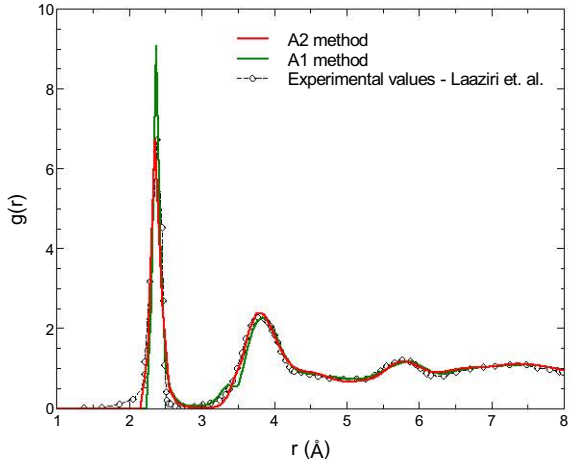


Figure 2. Radial distribution function $g(r)$ characterizing the bulk amorphous silicon obtained with 'A1' and 'A2' methods; comparison to the experimental values by Laaziri et al. [19]

entirely performed with the original SW potential would lead to higher densities [35]. In the 'A2' case, the low density most probably originates from its initial value fixed at -1.7% with respect to the density of diamond silicon.

The typical radial distribution functions (RDF, or $g(r)$) for the two types of models are shown in figure 2. Both curves are in reasonable agreement with the X-rays data reproduced from Laaziri et al. [19]. The first peak is more pronounced in the case of the 'A1'-model, an effect directly related to the average coordination numbers which can be estimated by integrating $4\pi r^2 \rho g(r)$ up to a cut-off radius fixed at the first minimum after the first peak of $g(r)$.

The average coordination numbers are 4.14 and 4.03 for the 'A1' and 'A2' models respectively, the detailed contributions are given in table 1. In the case of the 'A1' model a large number of coordination defects ($\simeq 15\%$), mainly 5-folded, are found in the structure. Although the coordination statistics is not directly available experimentally, the comparison of simulation models with experimental data [10, 31, 20, 36] suggests the presence of only few percent of point defects in the more realistic structures. For instance, the high ratio of 5-fold coordinated defects in the 'A1'-model is at the origin of the shoulder at 3.4 Å on the $g(r)$ which is not observed experimentally. Even if they are not completely satisfactory, the data for the 'A2' model are of much better quality in what concerns this point. The RDF shows no false features and only few percent of point defects are found, one defect over three being an undercoordinated 3-fold site. This low defect concentration and the presence of undercoordinated sites will both contribute to give an average coordination number closer to the experimental value. These results are consistent with the angle distribution represented in figure 3. We find a wider distribution for the 'A1'-models with corresponding 14° angle deviation reported on table 2. The angle distribution for the 'A2'-model is sharper with an average

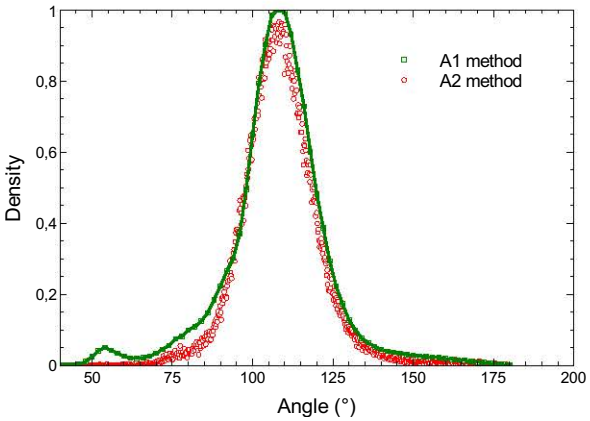


Figure 3. Bond angle distribution function

value of 108.79° and a root mean square (RMS) deviation of 11.05°. These data agree remarkably well with tight-binding calculations [10], neutron diffraction [37] and analysis of Raman spectra [38, 39].

To summarize the results of this section we have generated two kinds of models for a-Si of different quality. The 'A1' model is of average/low quality while the structural parameters of the 'A2' model are in fairly good agreement with the experiments. In the next section we construct a-Si/c-Si interfaces with a simple method that is independent of the model used to generate the amorphous phases.

Table 1. Percentages of atom occupancy for each coordination number of amorphous silicon obtained by the two methods.

coordination number	'A1' method (%)	'A2' method (%)
3	0.05	0.84
4	85.69	95.23
5	14.00	3.91
6	0.26	0.02

Table 2. Average angle and root-mean-square deviation obtained by the two molecular dynamics methods and a tight binding simulations[8].

	Average angle (°)	RMS deviation (°)
'A1' method	107.71	14.33
'A2' method	108.79	11.05
Tight-binding [10]	109.2	11
Exp. (see [37])	108.5	$9.4 - 11$

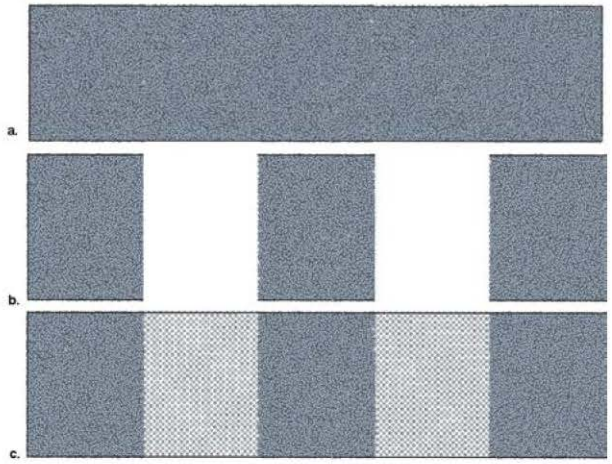


Figure 4. Schematic representation of the procedure to create a composite a-Si/c-Si structure. (a) bulk amorphous Si slab, (b) removing amorphous Si in selected regions, (c) filling empty regions with crystalline Si.

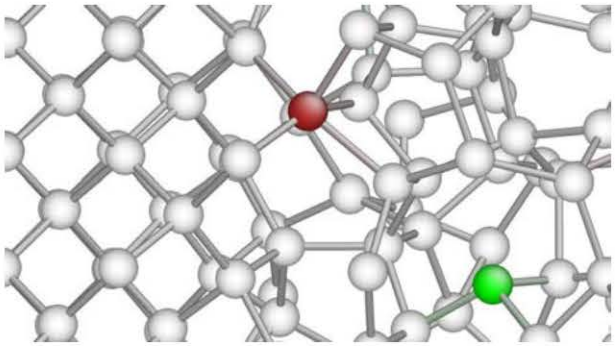


Figure 5. Crystalline/amorphous interfaces, close-up view. Grey atoms indicate four-coordinated atoms, red five and green three.

4. Combination of amorphous and crystalline regions

We now discuss the preparation and characterization of composite a-Si/c-Si structures. We first prepare a bulk amorphous Si slab with one of the models described before ('A1' or 'A2'). Subsequently, we remove the amorphous silicon atoms in selected regions. The regions left empty are then filled with silicon atoms at crystalline positions. In a second step, we remove the amorphous atoms which are too close from their crystalline neighbours (with a cut off radius of 0.5 Å). Once the positions of all the Si atoms are defined, we relax the composite structure as follows : (i) potential energy minimization, (ii) annealing to 300 K during 40 ps in the NPT ensemble around P$\simeq$ 0 GPa to relax the size of the slab, (iii) finally a second potential energy minimization is done.

4.1. Superlattices

Figure 4 illustrates the construction of a crystalline/amorphous Si superlattice where the relaxed super-cells are very well approximated by parallelepipeds. We will now check that the final structures correspond to atomically sharp interfaces free of large scale defects as it has been suggested in experimental characterization of a-Si/c-Si devices [13].

First typical local structures at the interfaces are represented on figure 5 for the 'A1' model. Point defects are only present in the amorphous region while the crystalline part remains almost perfect. More precisely we show on figures 6 and 7 a-Si/c-Si heterostructures of total length $\simeq 32\ a_0$ and with a periodicity of $\simeq 16\ a_0$. Together with the ball and stick representation, we also display the average potential energy as a function of the z position. The direction z is perpendicular to the interfaces which in this case is the $< 001 >$ direction. On figure 6 we give energy profiles for 'A1' structures calculated with both the SW and SW-VBM potentials. In this last case, the bulk amorphous structure has been initially prepared with the 'A1' technique using the SW potential. Then the potential was switched to the SW-VBM version before performing the relaxation steps associated to the construction of the heterostructure. In the crystalline region the average potential energy is almost constant and closely corresponds to the bulk potential energy of the crystal given respectively by the SW and SW- VBM potentials : E_c^{bulk} (SW) = 4.34 eV, E_c^{bulk} (SW-VBM) = 3.30 eV. Within the a-Si region we also observe very mild variations of the average potential energy which are for both 'A1' and 'A2' interfaces in good agreement with the potential energies calculated in the bulk amorphous samples: $E_a^{A1-bulk}$(SW) = 4.13 eV and $E_a^{A1-bulk}$(SW-VBM) = 3.06 eV. Interestingly, we note that changing the potential to SW-VBM in the case of the 'A1' heterostructures leads to smoother energy variations at the interfaces with final energy profiles very similar to those calculated with the 'A2' heterostructures. This behaviour should be due to the cancellation of five-fold coordination defects at the interface when relaxing the structure with the SW-VBM potential. Finally, the energy barrier at a-Si/c-Si interfaces is roughly equal to 0.15 ± 0.01 eV (difference between the maximum energy at the interface and the average one of the a-Si phase) for all the interfaces. With both 'A1' and 'A2' amorphous models the atomic potential energy variations across the direction normal to the interfaces are almost periodic. This last point shows the reproducibility of the created structures.

Before going further we would like to stress that the quality of the obtained interfaces is quite sensitive on the methodology used to build them. For instance, we also tested a method where the positions of the crystalline atoms are kept fixed while the rest of the system is annealed and quenched. Many technical problems arise with this 'fixed region' technique, called here 'A0' model; there is a stress built up at the frontier between the fixed and relaxed regions and when global relaxations are finally applied the resulting systems show amorphous regions of poor quality, defects in the crystalline part, heterogeneities and large differences between the interfaces within the same sample. All these characteristics are illustrated on the figure 8 that shows a ball

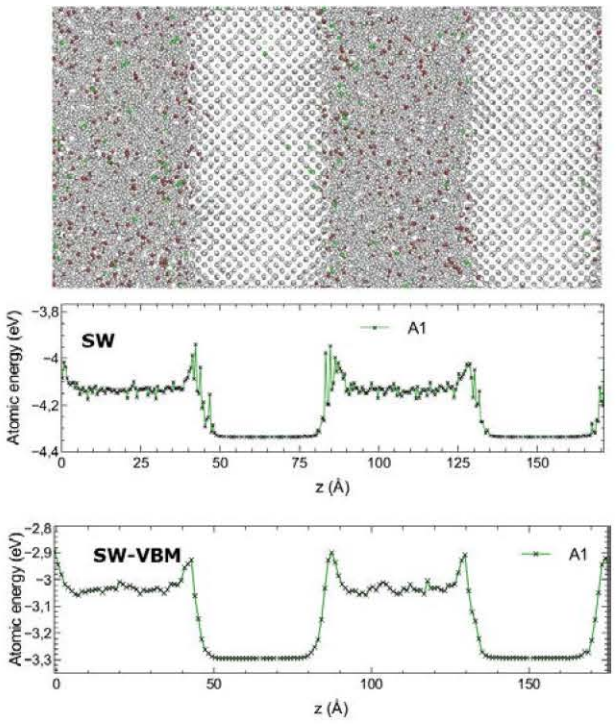


Figure 6. a-Si/c-Si superlattice ($16a_0$ periodicity), with AtomEye and SW, designed with initial amorphous region obtained with the 'A1' method and using two SW parameterizations. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy versus length with SW (middle) and with SW-VBM (below).

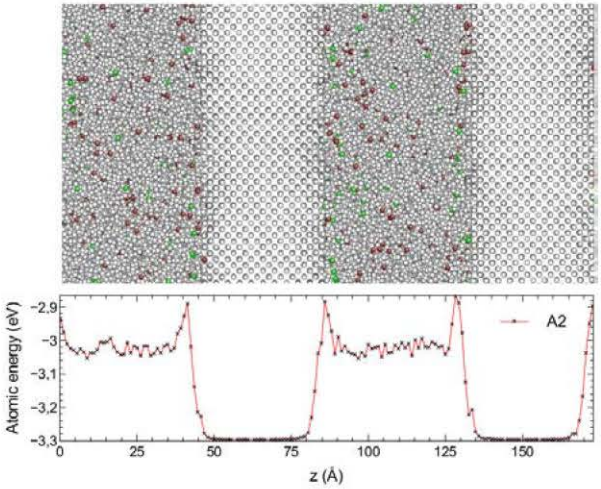


Figure 7. a-Si/c-Si superlattice ($16a_0$ periodicity), with AtomEye and SW-VBM, designed with initial amorphous region obtained with the 'A2' method. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy versus length with SW-VBM (below)

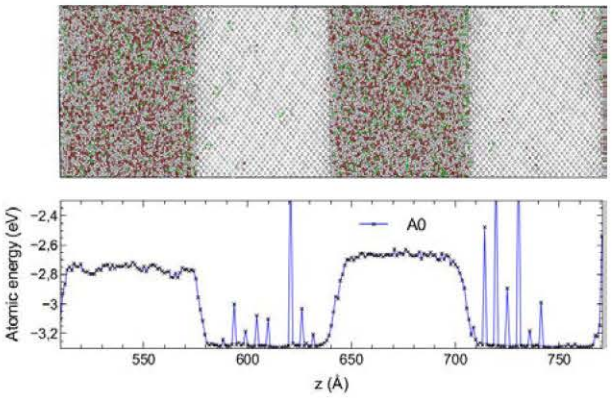
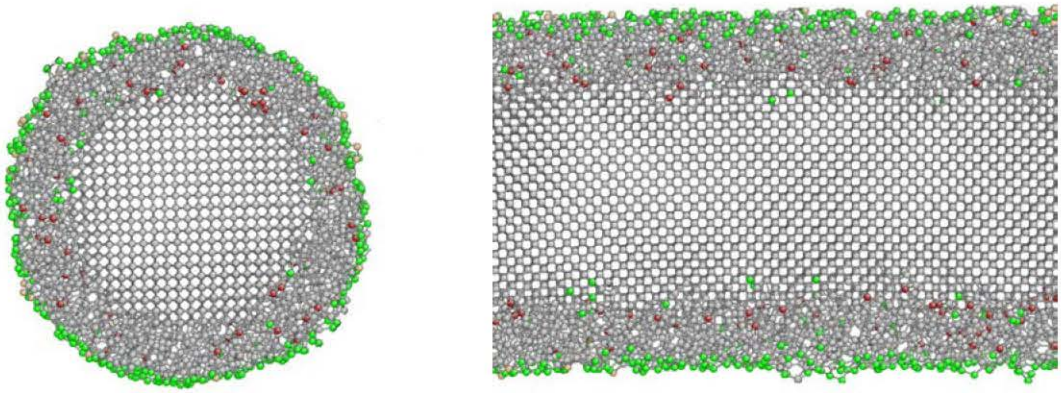


Figure 8. Top: a-Si/c-Si superlattice ($23a_0$ periodicity), with AtomEye and SW, designed with initial amorphous region obtained with the "fixed regions method" Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy profile with SW (below).

and stick representation and potential energy profile obtained using the fixed region technique.

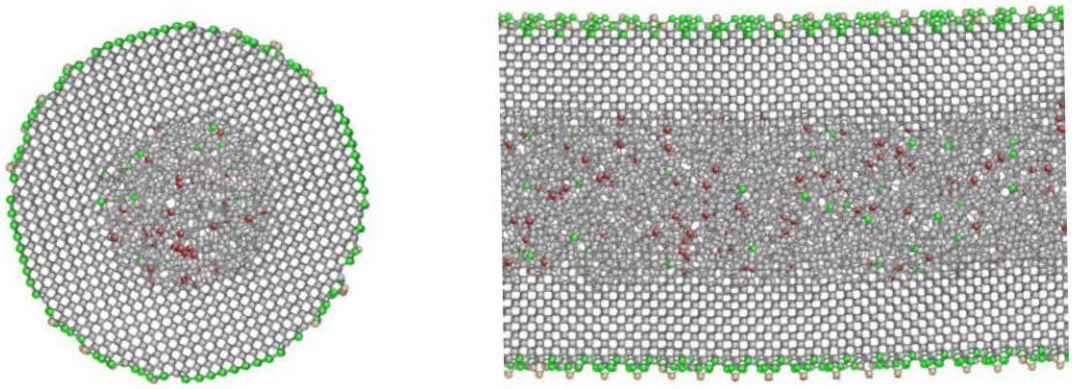
4.2. Nanowires

Using the 'A1' procedure as described previously for the case of superlattices, two types of core/shell silicon nanowires were created. These two types include nanowires with a crystalline core surrounded by an amorphous shell and nanowires having an amorphous core and a crystalline shell. The $x-y$ and $x-z$ cross sections of these two types of nanowires are represented in figures 9 and 10.



(a) $x-y$ cross section (b) $x-z$ cross section

Figure 9. Silicon nanowires with crystalline core and amorphous shell. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three and with yellow two.



(a) $x - y$ cross section (b) $x - z$ cross section

Figure 10. Cross-sections of the silicon nanowires with amorphous core and crystalline shell. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three and with yellow two.

The first type of nanowire is commonly found in simulation [34] works, and is usually built to model experimental silicon nanowires where the outer amorphous shell is mainly composed of amorphous silicon oxide as a result of the interaction with air oxygen under standard conditions. The second type of nanowires might seem more exotic than the traditional core-shell structure where the surface of the nanowire is amorphised. This second type of nanowire may be obtained by a partial and spatially resolved heavy ion bombardment [40], and might display interesting thermal transport properties, which justifies its study. As for the a-Si/c-Si superlattices, we note the absence of defaults in the crystalline regions for the case of the both core-shell nanowires, with the exception of the vicinity of the crystal/vacuum interface in amorphous core, crystalline shell configuration.

In figure 11, the radial atomic energy profiles for the two types core/shell silicon nanowires are displayed for the 'A1' model, using the SW-VBM potential. We have also studied the energy profil using the 'A2' model and the same potential (SW-VBM) and we noted that the energies are exactly the same. This indicates that weither amorphous bulk is produced by the melt-and-quench or by the random position procedure, it does not influence the atomic energies. At the center of the nanowire, the atomic energies take values close to the crystalline and amorphous energies characterizing the crystalline and amorphous regions in the superlattices, -3.3 eV and -3.05 eV respectively -compare with figures 6 and 7. This leads us to conclude that the core of the constructed nanowires may be well represented by bulk parameters. This holds up to a distance 1 nm from the crystal/amorphous interface, where the atomic energy is found to increase and an energy barrier ΔE appears. The latter one depends on the nature of the core phase (crystalline or amorphous) taking the respective values $\Delta E = 0.45$ eV and $\Delta E = 0.15$ eV. Interestingly, the maximal atomic energy at the interfaces is found to be the same for both types of nanowire configurations and also is equal to the maximum

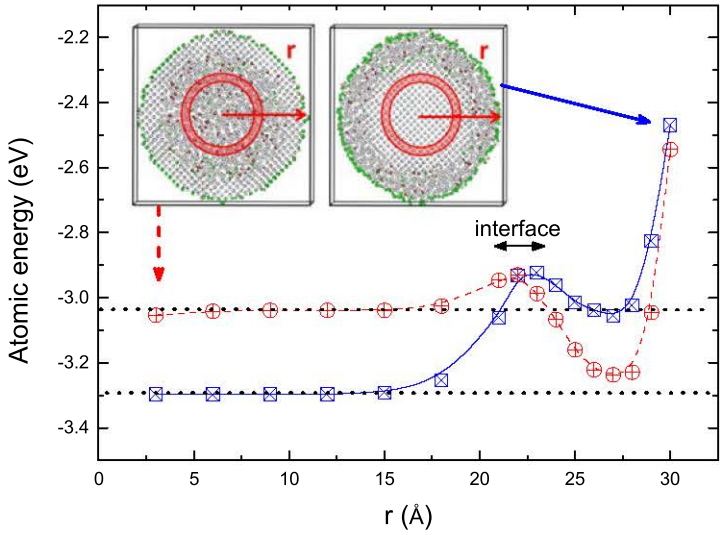


Figure 11. Radial atomic energy profile for the two types of core/shell silicon nanowires with SW-VBM.

value of the energy measured in the 'A1' and 'A2' a-Si/c-Si superlattices models with the SW-VBM potential.

4.3. Interfacial energy

The interfacial energy in a-Si/c-Si has been discussed previously by Bernstein and co-workers [7]. These authors provided references to interfacial energy estimations calculated from experimental crystallization rates of a-Si under ionic beams [14]. Being aware of the challenging task in measuring experimentally the interfacial energies, we still can compare our results with the available data mentioned above. The interfacial energy $\sigma_{a/c}$ is expressed as follows:

$$\sigma_{a/c} = \frac{E_{tot,N} - N_c\ E_c - N_a\ E_a}{N \times A} \tag{1}$$

where $E_{tot,N}$ is the total energy (here at 0 K) of the system containing N interfaces, E_c and E_a are the average energies per atom at 0 K in the crystal and in the bulk amorphous phase respectively. N_c and N_a are respectively the number of atoms in the crystalline part and in the amorphous part before the assembly of the heterostructures, and A denotes the surface of a single interface. This definition might introduce an uncertainty resulting from the interfacial recombination which occurs during the a-Si/c-Si heterostructures preparation, and which might change slightly the actual numbers N_c and N_a. However, the variations are relatively small due to the large number of atoms in our system (the number of atoms at the interface representing 2 % of the total number of atoms). In table 3, we have summarized the values of the interfacial energy calculated

with the three methods ('A0', 'A1' and 'A2') and the two potential's parameterizations for the case of 'A1' and compared with the above mentioned theoretical and experimental data. Calculations for the 'A0', 'A1' and 'A2' models have been carried out on superlattices. For such geometries, the interface identification is simple. This is no longer the case for core-shell nanowires. Furthermore, the free surface must be also accounted for in the calculation.

Our method generates interfaces with interfacial energies in good agreement with both Tight- binding calculations and estimations from experimental data. We conclude that even if our scheme is based on arbitrary recipes it produces interfaces of reasonable quality when we consider both the sharpness of the interfaces, the absence of defects in bulk regions and the available estimations of the interfacial energies.

Table 3. Theoretical and experimental interfacial energies.

Method	$\sigma_{a/c}$ J/m^2
'A0' SW	0.97
'A1' SW	0.73
'A1' SW-VBM	0.57
'A2' SW-VMB	0.46
tight-binding [7]	0.49
experimental [14]	0.48

5. Thermal conductivity

In this last session, we illustrate our motivation to build a-Si/c-Si composite systems having defects free interfaces. While the thermal conductivity of bulk silicon in amorphous or crystalline phases has been deeply investigated both experimentally and theoretically, the thermal properties of nanostructured silicon materials is still the object of intense research, especially in the presence of amorphous/crystalline interfaces. Only few theoretical studies concern the phonon transport properties of crystalline/amorphous superlattices or core/shell type nanowires, as constructed in this work. Few of them can be mentioned: Von Alfthan et al. [12] built similar superlattices ten years ago, but their study was however limited to the measurements of the conductivity of the bulk phases. G. Galli and co-workers modeled crystalline core and amorphous shell silicon nanowires [41, 42] and showed that the conductivity of the nanowire is drastically affected by the thickness of the amorphous layer.

In this article, we will give an illustration of the transport properties of crystalline/amorphous superlattices, and leave an exhaustive analysis for future work. In figure 12, the thermal conductivity of a a-Si/c-Si superlattice with periodicity of 16 a_0 is represented over a broad range of temperatures. The conductivity has been calculated using the NEMD method (see [43]) for a description of the conductivity determination. This calculation has been undertaken for three models of a- Si/c-Si superlattices: two

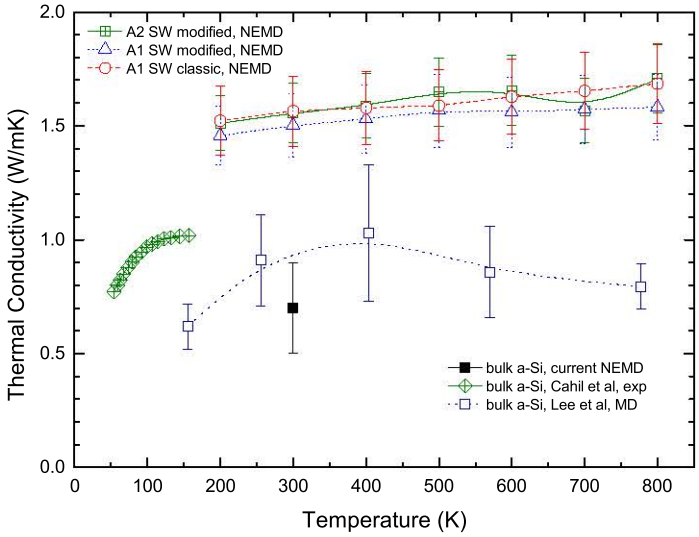


Figure 12. Thermal conductivity of a-Si/c-Si superlattices with a periodicity of 16 a_0 versus the temperature (symbols). The measured (red triangles by Cahill et al[44]) and simulated (empty cycles by Lee et al [45] and filled cycles by us) thermal conductivity of the bulk amorphous is also given for comparison

configurations were done with the 'A1' method, using the SW or the SW-VBM potential. The remaining configuration was prepared following the 'A2' procedure. First, it can be noted (figure 12) that the three configurations lead to consistent values of the thermal conductivity, with differences not larger than the typical error bar. This demonstrates that the choice of the potential representing amorphous silicon has only a weak effect on the calculated thermal conductivity and that the amount of defaults present in the amorphous phase does not have a strong effect on the thermal transport properties of the composite structures studied.

In contrast, the procedure followed to build the heterostructure has a strong effect. Thermal conductivity calculations are reported for NEMD simulations of superlattices constructed using the three models 'A0', 'A1' and 'A2' at 300K in table 4. It should be noted that the structure modeled using the 'A0' method, we have considered the classical SW potential, while for the 'A1' and 'A2' method, the VBM potential has been retained. As said before, the silicon potential has only mild effect, and can not explain the low conductivity measured for the 'A0' model. The reduction evidence for the 'A0' model is most probably related to the presence of large scale structural heterogeneities induced by the large level of local stresses, which contribute to scatter long wavelength phonons, thereby decreasing the conductivity. The relative difference in conductivity as compared with the 'A1' and 'A2' models illustrates clearly the importance to follow construction recipes which preserve the periodicity of the amorphous heterostructure.

Returning in figure 12, the thermal conductivities of the superlattices are found to

Table 4. Thermal conductivity of a-Si/c-Si superlattices with a periodicity of 23 a_0 as a function of the temperature with the three models ('A0','A1','A2').

Method	Thermal conductivity ($Wm^{-1}K^{-1}$)
'A0' SW	1.91
'A1' SW-VBM	2.15
'A2' SW-VBM	2.16

weakly increase with temperature and the dependence being approximately linear. This behaviour can be explained by the presence of non-propagating vibrational modes as suggested by Donadio et al. [41]. We compare the simulated results for the superlattices and the bulk amorphous silicon, with experimental results for bulk amorphous silicon and former simulation results for bulk amorphous silicon with molecular dynamics. It is found that the conductivity of the superlattice takes values close to the bulk amorphous Si conductivity. Also strikingly, the conductivity of the superlattice increases with temperature, while the conductivity of the bulk amorphous Si displays a non-monotonous behaviour in the same temperature range. Most probably, this increase in the conductivity should be related to the increase of the thermal boundary conductance at the a-Si/c-Si interface with the temperature. We believe that the increase of the boundary conductance should be more important than the decrease of both the a-Si and c-Si bulk thermal conductivities with temperature. It would be also interesting to investigate and try to relate, at least semi-quantitatively, this thermal boundary resistance to the existence of an interfacial energy barrier, as observed in figures 6 and 7.

6. Concluding remarks

In summary, we have presented a systematic method to generate nanostructured silicon materials displaying crystalline/amorphous interfaces. This includes a-Si/c-Si superlattices and core-shell nanowires. The method has been shown to produce atomically sharp and defect-free interfaces, as observed experimentally [13]. The quality of the interfaces synthetised has been also assessed by the interfacial energy, which turns out to be in good agreement with experimental measurements. We have also shown that preparing the nanostructure in a rough manner introduces excess defects in the crystalline and amorphous regions as well, and large scale heterogeneities which do not accurately depict a-Si. Oppositely, the two procedures detailed here produce structures where the atoms distant from the interfaces have bulk-like atomic energies, the energy profile being periodic. This last point demonstrates the reproducibility of the generated structures. In the simulations of thermal transport, the periodicity is highly desired so as to represent a superlattice, while a large scale heterogeneous structure would enhance long wavelength-acoustic phonon scattering, thereby affecting the value of the cross-plane thermal conductivity. We have provided elements about

the thermal transport properties of the composite crystalline- amorphous structures generated. We showed that the two procedures yield consistent results for the cross-plane thermal conductivity. The latter one is found to slowly increase, almost linearly, with temperature, in a range where the bulk amorphous Si displays a non-monotonous behavior. All these results seem to prove that the presence of coordination defaults in the amorphous slabs is not relevant, but rather the existence of a finite Kapitza resistance at the interface between amorphous and crystalline regions. The latter one should be highly dependent on the energy profile in the vicinity of the interface. In what concerns that point further work is clearly needed to elucidate the relation between this resistance, the energy profile and the phonon transmission. Finally, it is important to stress that the thermal conduction properties of the synthetised superlattices are nevertheless comparable to bulk amorphous silicon. This opens the way to use these composite structures in thermoelectric applications, where the tailoring of a-Si/c-Si structure parameters can be achieved.

Acknowledgments

Simulations have been run at the cluster "Asterix" of the University of Lorraine, using LAMMPS open source package[46, 47]. Authors acknowledge interesting discussion with Vladimir Lysenko (INS, Lyon) and Julien Guenole (Institute P', Poitiers).

References

[1] Hiroyuki Fujiwara and Michio Kondo. Effects of a-si:h layer thicknesses on the performance of a-si:h/c-si heterojunction solar cells. Journal of Applied Physics, 101(5):054516, 2007.

[2] Qi Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Yueqin Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, Howard M. Branz, and T. H. Wang. Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers. Applied Physics Letters, 96(1):013507, 2010.

[3] Hiromichi Ohta, Rong Huang, and Yuichi Ikuhara. Large enhancement of the thermoelectric seebeck coefficient for amorphous oxide semiconductor superlattices with extremely thin conductive layers. physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters, 2(3):105–107, 2008.

[4] R. W. Fathauer, T. George, E. W. Jones, W. T. Pike, A. Ksendzov, and R. P. Vasquez. New class of si-based superlattices: Alternating layers of crystalline si and porous amorphous si[sub 1 - x]ge[sub x] alloys. Applied Physics Letters, 61(19):2350–2352, 1992.

[5] M. Tosolini, L. Colombo, and M. Peressi. Atomic-scale model of $c-$Si/a-si:h interfaces. Phys. Rev. B, 69:075301, Feb 2004.

[6] Michael Nolan, Merid Legesse, and Giorgos Fagas. Surface orientation effects in crystalline-amorphous silicon interfaces. Phys. Chem. Chem. Phys., 14:15173–15179, 2012.

[7] N. Bernstein, M. J. Aziz, and E. Kaxiras. Amorphous-crystal interface in silicon: A tight-binding simulation. Phys. Rev. B, 58:4579–4583, Aug 1998.

[8] J. L. Feldman, N. Bernstein, D. A. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl. Tight-binding study of structure and vibrations of amorphous silicon. Phys. Rev. B, 70:165201, Oct 2004.

[9] J. L. Feldman and N. Bernstein. Vibrational spectroscopy of an amorphous?crystalline sandwich structure for silicon: numerical results. Phys. Rev. B, 70:235214, Dec 2004.

[10] N. Bernstein, J. L. Feldman, and M. Fornari. Structural model of amorphous silicon annealed with tight binding. Phys. Rev. B, 74:205202, Nov 2006.

[11] S. Erkoc, T. Halicioglu, and W.A. Tiller. Computer simulation of thin amorphous si films on crystalline si substrates. Journal of Non-Crystalline Solids, 94(1):28 – 35, 1987.

[12] Crystalline-Amorphous Interface: Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conductivity, 2002.

[13] S. Agarwal. Amorphous silicon-based superlattices. Bulletin Of Materials Science, 14(5):1257–1278, Jan 1991.

[14] Yang C.M. Manipulation of Si and Ge crystallization. PhD thesis, California Institute of Technology, 1997.

[15] P. M. Voyles, N. Zotov, S. M. Nakhmanson, D. A. Drabold, J. M. Gibson, M. M. J. Treacy, and P. Keblinski. Structure and physical properties of paracrystalline atomistic models of amorphous silicon. Journal of Applied Physics, 90(9):4437–4451, 2001.

[16] M.M. Treacy and K.B. Borisenko. The local structure of amorphous silicon. Science, 335:950, 2012.

[17] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, 54(10):3841–3851, 1932.

[18] Sjoerd Roorda and Laurent J. Lewis. Comment on the local structure of amorphous silicon. Science, 338(6114):1539, 2012.

[19] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. Phys. Rev. Lett., 82:3460–3463, Apr 1999.

[20] D. Choudhary and P. Clancy. Characterizing the nature of virtual amorphous silicon. Journal of Chemical Physics, 122(174509), may 2005.

[21] W. D. Luedtke and Uzi Landman. Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations. Phys. Rev. B, 37:4656–4663, Mar 1988.

[22] Manabu Ishimaru, Shinji Munetoh, and Teruaki Motooka. Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching: a molecular-dynamics study. Phys. Rev. B, 56:15133–15138, Dec 1997.

[23] C. Fusco, T. Albaret, and A. Tanguy. Role of local order in the small-scale plasticity of model amorphous materials. Phys. Rev. E, 82:066116, Dec 2010.

[24] L Pizzagalli, J Godet, J Gunol, S Brochard, E Holmstrom, K Nordlund, and T Albaret. A new parametrization of the stillingerweber potential for an improved description of defects and plasticity of silicon. Journal of Physics: Condensed Matter, 25(5):055801, 2013.

[25] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous si and ge. Phys. Rev. Lett., 54:1392–1395, Apr 1985.

[26] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. Phys. Rev., 145:637–645, May 1966.

[27] R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. van der Weg, and Normand Mousseau. Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon. Journal of Non-Crystalline Solids, 282(23):248 – 255, 2001.

[28] Normand Mousseau and G. T. Barkema. Traveling through potential energy landscapes of disordered materials: The activation-relaxation technique. Phys. Rev. E, 57:2419–2424, Feb 1998.

[29] Mark D. Kluge, John R. Ray, and Aneesur Rahman. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. Phys. Rev. B, 36:4234–4237, Sep 1987.

[30] R. Biswas, Gary S. Grest, and C. M. Soukoulis. Generation of amorphous-silicon structures with use of molecular-dynamics simulations. Phys. Rev. B, 36:7437–7441, Nov 1987.

[31] I. Štich, R. Car, and M. Parrinello. Amorphous silicon studied by ab initio molecular dynamics: Preparation, structure, and properties. Phys. Rev. B, 44:11092–11104, Nov 1991.

[32] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. Phys. Rev. B, 38:9902–9905, Nov 1988.

[33] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. Journal of Applied Physics, 52(12):7182–7190, 1981.

[34] Julien Guénolé, Julien Godet, and Sandrine Brochard. Plasticity in crystalline-amorphous core-shell si nanowires controlled by native interface defects. Phys. Rev. B, 87:045201, Jan 2013.

[35] Michael J. Demkowicz and Ali S. Argon. Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon. Phys. Rev. B, 72:245205, Dec 2005.

[36] P Keblinski, MZ Bazant, RK Dash, and MM Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. Physical Review B, 66(6):064104, 2002.

[37] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. Phys. Rev. B, 39:5527–5530, Mar 1989.

[38] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe. Structural information from the raman spectrum of amorphous silicon. Phys. Rev. B, 32:874–878, Jul 1985.

[39] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, and W. F. van der Weg. Raman spectra and structure of amorphous si. Phys. Rev. B, 63:115210, Mar 2001.

[40] P. Newby, B. Canut, J.M. Bluet, S. Gomes, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis, P. Chantrenne, L. Frechette, and V. Lysenko. Amorphisation and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. Journal of Applied Physics, 114, 2013.

[41] Davide Donadio and Giulia Galli. Temperature dependence of the thermal conductivity of thin silicon nanowires. Nano Letters, 10(3):847–851, 2010. PMID: 20163124.

[42] Yuping He and Giulia Galli. Microscopic origin of the reduced thermal conductivity of silicon nanowires. Phys. Rev. Lett., 108:215901, May 2012.

[43] Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Pawel Keblinski. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. Phys. Rev. B, 79(21):214307, Jun 2009.

[44] David G. Cahill, Henry E. Fischer, Tom Klitsner, E. T. Swartz, and R. O. Pohl. Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 7(3):1259–1266, 1989.

[45] Young Hee Lee, R. Biswas, C. M. Soukoulis, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. Phys. Rev. B, 43:6573–6580, Mar 1991.

[46] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of Computational Physics, 117(1):1 – 19, 1995.

[47] S. Plimpton, R. Pollock, and M. Stevens. In Proc. of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, 1997.

Cinquième partie

Article 2 - Thermal properties of amorphous/crystalline silicon superlattices

Ci-contre, le second article dans sa forme actuelle. Il sera soumis au journal Nano Letters. Dans cet article, on étudie différentes propriétés thermiques de super-réseaux de type a-Si/c-Si, modélisés à partir d'une méthode basée sur une distribution aléatoire des atomes. On évalue en premier l'influence de la périodicité et de la proportion d'amorphe du super-réseau sur la conductivité thermique inter-plan (cross-plane thermal conductivity). Vient ensuite une partie sur l'évolution de la conductivité thermique et de la résistance de Kapitza par rapport à la température. La densité d'état vibrationnels dans différentes zones d'un super-réseau a également été étudiée. Finalement, on présentera des résultats de simulations EMD sur l'anisotropie de directionnalité pour la conductivité thermique. Cette dernière partie est réalisée par Samy Merabia de l'ILM, et sera prochainement intégrée à l'article.

Thermal properties of amorphous/crystalline silicon superlattices

Arthur France-Lanord,[†] Samy Merabia,[‡] Tristan Albaret,[‡] David Lacroix,[†] and Konstantinos Termentzidis[*,†]

Université de Lorraine, LEMTA, CNRS-UMR7563, BP 70239, 54506 Vandoeuvre cedex, France, and ILM-UMR5306, Université de Lyon 1 and CNRS, 69621 Villeurbanne, France

E-mail: konstantinos.termentzidis@univ-lorraine.fr

Phone: +33 (0)3 83 68 46 89. Fax: +33 (0)3 83 68 46 86

Abstract

We report on the thermal transport properties of crystalline/amorphous silicon superlattices using molecular dynamics simulations . We demonstrate that the cross-plane (CP) thermal conductivity of the superlattice is very low close to this of bulk amorphous. This is observed even when the relative proportion of crystalline phase silicon is large. The CP conductivity of the a-Si/c-Si superlattices is found to depend weakly on temperature, which is ascribed to the decrease with temperature of the Kapitza resistance at the interface between crystalline and amorphous silicon. We analyse the results with the phonon density of states. Finally, crystalline/amorphous superlattices are shown to display large thermal conductivity anisotropy.

[*]To whom correspondence should be addressed
[†]Université de Lorraine, LEMTA, CNRS-UMR7563, BP 70239, 54506 Vandoeuvre cedex, France
[‡]ILM-UMR5306, Université de Lyon 1 and CNRS, 69621 Villeurbanne, France

Superlattices (SLs) are nanostructured periodic structures composed of alternating layers of different materials. They are promising semiconductors candidates for efficient thermoelectric devices, with much lower thermal conductivity than of bulk elemental semiconductors, and small band gap with high mobilities. In all cases, the purpose is to lower the thermal transport properties without deteriorating their electronic properties. Amorphous/crystalline SLs (henceforth denoted a-Si/c-Si SLs) are interesting candidates for low-cost thermoelectric power devices,[1] but also for quantum-well photo-detectors,[2] resonant-tunnelling diodes and modulation-doped field-effect transistors. These SLs can be made of materials which display large lattice mismatch. Eventually, the interfaces are atomically sharp[3] and essentially defect-free.

In this Letter, we present a study of the thermal properties of a-Si/c-Si SLs. In the first attempt to calculate the thermal conductivity of regularly spaced a-Si/c-Si SLs, we found that increasing the SL's periodicity leads to increasing the thermal conductivity in a very moderate way.[4] In this preliminary work, we used a constant proportion of amorphous phase of 50% (half amorphous, half crystalline silicon). Surprisingly, the results were very close to the bulk amorphous silicon's thermal conductivity. This first effort drove us to the current study. Here, we investigate the thermal conductivity of irregularly spaced superlattices, and the kapitza resistance with means of molecular dynamics. First, we determine the influence of both periodicity and amorphous proportion on the cross-plane thermal conductivity. Then, we present the influence of temperature on the thermal conductivity and on the Kapitza resistance. A recent study[5] showed the importance of long-wavelength, propagating vibrations in the account of the thermal conductivity. In order to investigate the case of a-Si/c-Si SLs from the vibrational point of view, we probe the vibrational density of states (VDOS) of both amorphous and crystalline sections of the structures. Eventually, with equilibrium molecular dynamics we investigate the anisotropy of the parallel (in-plane) and perpendicular (cross-plane) thermal conductivity, relative to the interfaces. The anisotropy changes substantially compared to other types of superlattices. This special property could be used

in a plethora of applications : in thermoelectric devices, for thermal barrier coatings,[6] for heat spreading[7] in optoelectronics or in heat shields.

In order to predict thermal properties, we ran non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations,[8] using the LAMMPS[9,10] MD code. The main idea of a NEMD simulation is to apply a thermal flux through the structure by thermostatting different regions. Heat power from both source and sink gives knowledge of the heat flux, and temperature profile can be easily obtained by analyzing temperature between the thermostated regions. This allows us to determine the thermal conductivity using Fourier's law. A modified version of the Stillinger-Weber[11] is used for the correct description of interatomic interactions for both amorphous and crystalline phases. This potential is well adapted for describing the amorphous phase of silicon.[11,12]

The procedure we used to create realistic amorphous silicon, and to model a-Si/c-Si interfaces is well described in.[12] Briefly, we first modelize an amorphous slab using an initial random distribution function to fill a certain volume. The system is then annealed at 2/3 of it's fusion temperature. Next steps include relaxations in the NPT thermodynamical ensemble, and potential energy minimization. Evaluation of the overall quality of the amorphous phase was done by computing radial distribution function of the system, and other atomistic properties. Modelling a SL is achieved with a "cut and past method" : portions of the amorphous structure are deleted and then filled with crystalline Si atoms. The system is then relaxed in the NPT ensemble, and its potential energy is minimized.

A time step of $4fs$ is used for each simulation. Prior to each NEMD simulation, we relax the structure in the NPH ensemble around $T = 300K$, thus allowing systems to rapidly reach a stationnary state. Thermostatting is then performed using the "fix temp/rescale" command from LAMMPS : at each time step, the temperature of a group of atoms is resetted by rescaling their velocities. The remaining part of the system is in the NVE thermodynamical ensemble.

Since periodic boundaries are applied in every direction, it isn't possible to thermostat

extremities of the structures. Moreover, thermostats must be half crystalline and half amorphous, in order to obtain consistent values of thermal conductivity.[4] The last constraint is to keep the same length between thermostats, and through the z-periodic boundaries. Thermostats are $2a_0$ long for every sample, except for the ones with $a_{\%} = 6.25\%$ because amorphous zones aren't thick enough. For these simulations, thermostats are $1a_0$ long. The hot zone is fixed at $T_{hot} = 330K$, and the cold one at $T_{cold} = 270K$ for each simulation at room temperature, thus allowing a $\Delta T = 60K$ temperature difference. For Kapitza resistance calculations, where different temperatures are evaluated, ΔT is conserved.

When stationnary state is reached, statistics are undertaken. Heat power from cold and hot thermostats are plotted versus the simulation time, which allows, by fitting linearly the scattered points, to obtain the heat flux value. During the simulation the per-atom kinetic energy is evaluated at each timestep. Values are spatially integrated over small rectangular 3d bins following the z-axis, and time integrated over a long timescale. This allows to obtain a very precise temperature profile in the structure, with high definition at the interfaces, where temperature is highly evolving. A linear fit is then undertaken, enabling to obtain the temperature gradient.

Since simulating very large structures can be heavily CPU time-consuming, we plotted the inverse of the thermal conductivity as a function of the inverse of the z-direction system length. Extrapolating a value for $1/z \to 0$ allows to obtain the thermal conductivity for an infinite system size.

In order to obtain Kapitza resistance values, we evaluated the temperature drop ΔT_{int} at the interface, during a NEMD simulation. Knowing the heat flux through the structure and ΔT_{int} allows to compute a Kapitza resistance, using the equation:

$$R_k = \frac{\Delta T_{int}}{j} \tag{1}$$

where R_k is the Kapitza resistance, in m^2K/W.

We ran simulations in the NVT thermodynamical ensemble in order to compute the vi-

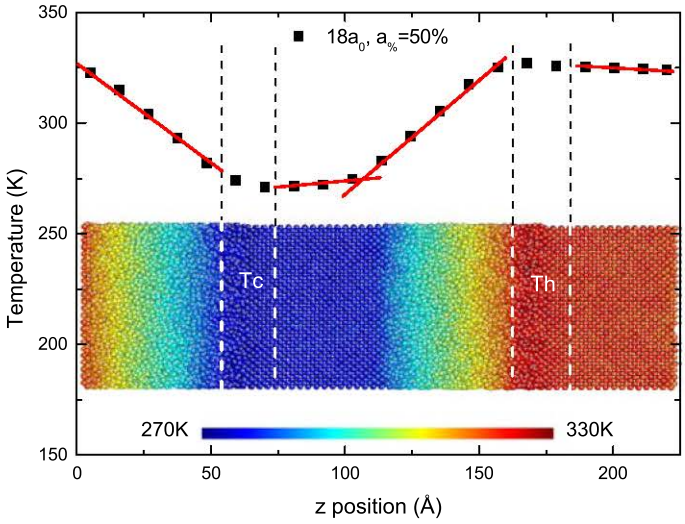


Figure 1: Temperature profile in a a/c-Si superlattice ($18a_0$ periodicity, 50% of amorphous), during a NEMD simulation. Tc and Th respectively represent the position of cold and hot thermostats.

brationnal density of states of different parts of a SL. The sample is a $60a_0$ periodicity SL, with only one repetition and periodic boundary conditions. Once the stationnary state is reached, around $300K$, per-atom velocities are exported in order to calculate the autocorrelation function. Finally, a FFT of this function allows to obtain the VDOS. These calculation were achieved with the VMD[13] module SPECDEN.

We parametrized the periodicity (d_0), the amorphous proportion ($a_{\%}$), the total system size (z dimension, length) and the number of periods (N). If periodicity is constant, the number of periods and the total system size are obviously correlated (eg if $z = 36a_0$ and $N = 2$, rising N to 4 brings z to $36 \cdot 2 = 72a_0$).

In order to evaluate the influence of the thickness of the amorphous layers on the cross-plane thermal conductivity, we setted four amorphous proportions: 50%, 25%, 12.5% and 6.25%. Since both periodicity and length of the structure are conserved in these simulations, reducing the amorphous proportion only tends to reduce the thickness of the amorphous layer.

We also ran simulations with another periodicity, twice smaller than the first one, for two amorphous proportion values (50% and 12.5%). Since we need four different system sizes to correctly extrapolate a thermal conductivity for an infinite system size (see below for a proper explanation of the NEMD method), this represents a total of $4 \cdot 4 + 2 \cdot 4 = 24$ samples.

For Kapitza resistance calculations, we ran calculations on a SL with periodicity of $60a_0$ SL.

Eventually, for VDOS simulations, we used a $60a_0$ SL with periodic boundaries applied in all three dimensions. Dimensions of every samples are summarized in table 1.

Table 1: Characteristic dimensions of every a-Si/c-Si samples

SL's period (a_0)	N periods	Dimensions in x, y, z directions (a_0)
$9a_0$	2	12x12x18
	4	12x12x36
	6	12x12x54
	8	12x12x72
$18a_0$	2	12x12x36
	4	12x12x72
	6	12x12x108
	8	12x12x144
$60a_0$	1	12x12x60

We first computed the thermal conductivity of a-Si/c-Si SLs with periodicities $18a_0$ and $9a_0$, as a function of the amorphous proportion, using NEMD simulation. Results are shown in figure 3. It appears that when decreasing the amorphous proportion up to $a_{\%} = 25\%$, no major change occurs on cross-plane thermal conductivity. In contrary, when the amorpous proportion becomes smaller than 25%, the thermal conductivity rises from 2.5 W/mK to 7.0 W/mK for the smallest amorphous proportion value computed (6.125%). Note that the thermal conductivity of bulk crystalline silicon is found to be 148.0 W/mK, and for bulk amorphous silicon only 0.68 W/mK. For both studied periodicities we observe the same tendancy concerning the amorphous proportion effect on the thermal conductivity. The comparison between the two periodicities is also surprising. It seems that dividing the periodicity by two does not change the thermal conductivity considerably. We note that the

results depicted in figure 2 are the thermal conductivities for infinite system size. Each point is calculated on the basis of four different sizes SLs to assure that there is almost negligable size effect.

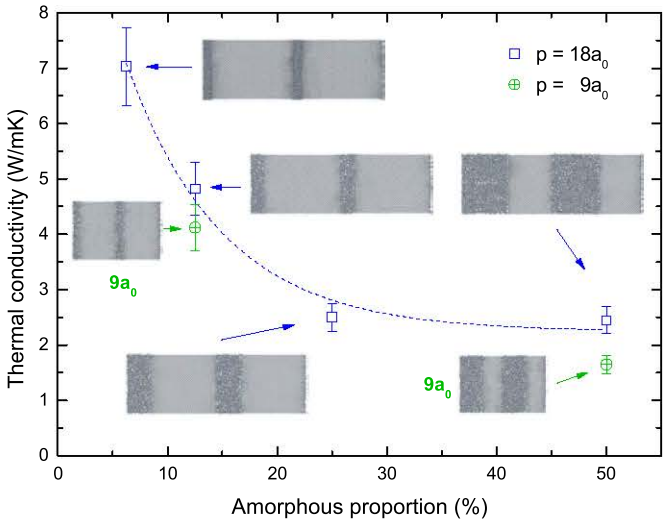


Figure 2: Thermal conductivity of a-Si/c-Si SLs with periodicities 18 a_0 and 9 a_0 as a function of the amorphous proportions to the total system.

The fact that even a very small proportion of amorphous silicon decreases by a factor of twenty the thermal conductivity of bulk crystalline silicon drove us to study the anisotropy of the thermal conductivity. Considering that the cross-plane thermal conductivity is drastically reduced and imagining that the in-plane thermal conductivity remains quite high compared to the latter one, it could be used for a series of interesting applications. Thermal conductivity was also computed with EMD simulations, in order to evaluate the anisotropy between in-plane and cross-plane directions.

The next step of our study consists in computing both Kapitza resistance and thermal conductivity of a single size SL. We choose a periodicity of $60a_0$, and only one repetition (implying two interfaces, due to boundary conditions). The aim is to determinate the effect of the temperature on the thermal transport. Results are presented in figure 3.

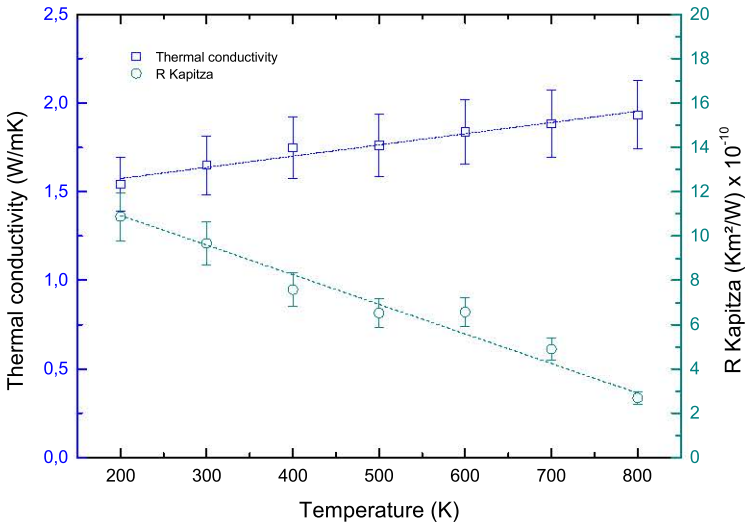


Figure 3: Thermal conductivity and Kapitza resistance of a a-Si/c-Si SLs ($60a_0$ periodicity), as a function of the temperature

Temperature seems to have small effect on the thermal conductivity, between 200K and 800K. The thermal conductivity linearly and modestly increases as a function of the temperature. The presence of a majority of non-propagating vibrational modes are most probably the explanation of this weak temperature dependency. The same tendancy is observed in a recent theoretical study on crystalline core/amorphous shell nanowires.[14] This is contrary to the bulk crystalline or amorphous silicon behavior for this range of temperature, both decreasing in this specific range. One can explain it as the Kapitza resistance decreases linearly as a function of the temperature, in this range.

As amorphous silicon is the simplest of amorphous solids, its vibrational properties are of interest for comparing the nature of excitations in both amorphous and crystalline solids. For amorphous solids, the absence of periodicity allows all vibrational eigenvectors to contribute to the spectrum.[15] It has been discussed that one expects first a smearing of the vibrational spectrum for the case of disordered solids, and the probable existence of extra-vibrational modes. The latter was justified by the diffuse-umklapp scattering,[16] but is in

contrast with theoretical or experimental results.[17,18] In our case, we observed smearing but no multiplication of peaks.

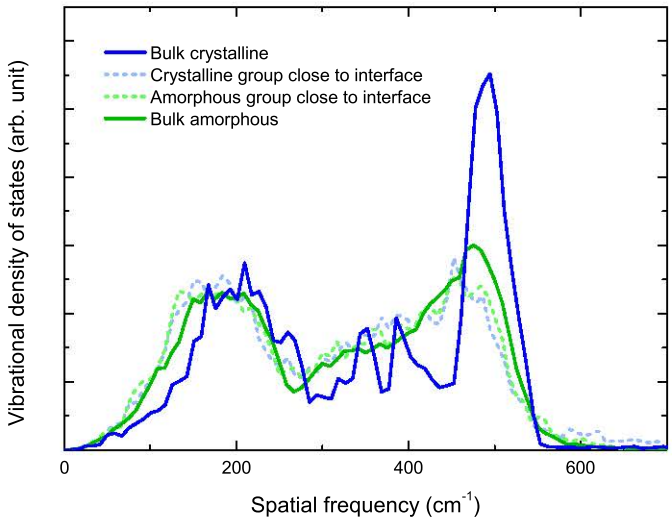


Figure 4: VDOS of a a/c-Si superlattice ($60a_0$ periodicity) in four different zones, all $6a_0$ long : a "bulk crystalline" group and a "bulk amorphous" group both respectively deep in the crystalline and amorphous parts, and two crystalline and amorphous groups close to the central interface.

We computed the vibrational density of states of different parts of a $60a_0$ periodicity SL with only one repetition, in order to evaluate the vibrational modes passing through the central interface. In bulk amorphous silicon, vibrational features of crystalline phase are present but smoothed out, due to the lack of periodicity.[19] In our case, if we consider that in figure 4 the first peak corresponds to the TA peak (transverse acoustic), then we observe a small shift to lower-frequencies and a softening. The LA (longitudinal - A) and LO (L - optic) modes merge and also shift to lower frequencies while the TO is still present with softening and small shifting to lower frequencies. Overall all modes are softened and shifted to lower frequencies while the LA, LO modes are merged. These are the two prominent peaks for both phases as observed in the literature[15] and conventionally labeled TA and TO, at low and high frequencies respectively - the terms transverse, longitudinal, acoustic and optic

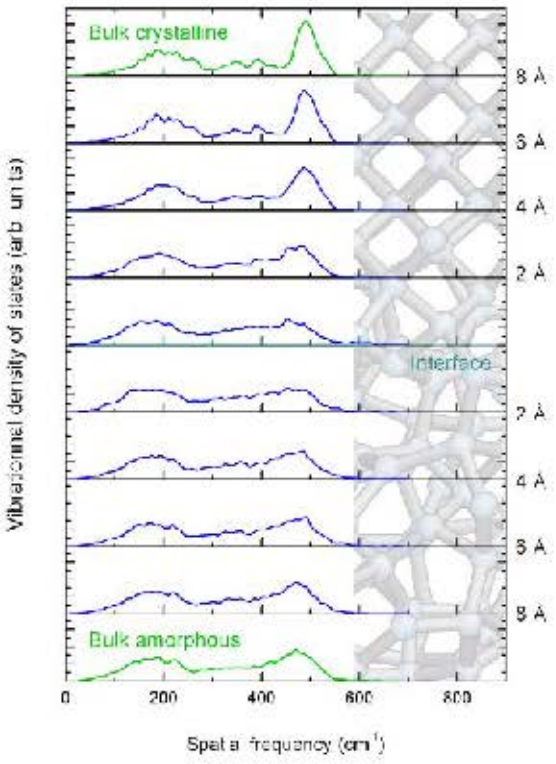


Figure 5: VDOS of a a/c-Si superlattice ($60a_0$ periodicity) in ten different zones, disposed in function of the distance to the interface.

are meaningful in a periodic system and it is inappropriate to use them in an amorphous system.

In figure 5, we can observe that the VDOS of crystalline and amorphous regions in a distance greater than 4Å from each side of a c/a interface are identical to a bulk crystal or amorphous Silicon. The first point is that even if the interface is perfectly smooth, we should take in consideration that it has a width equivalent to $1-2$ lattice parameters. We also observe that the main TA and TO modes always exist with a certain softening and a small shift to lower frequencies for amorphous phase, compared to the crystalline side of the interface. Finally, we observe some additional modes at higher frequencies around the interface.

In summary, we probed thermal and vibrational properties of a-Si/c-Si SLs. It appears

that the amorphous part of the SL controls heat transport, since reducing the amorphous slab doesn't affects much thermal conductivity : even with only 6.125% of amorphous phase in the structure, the SL's cross-plane thermal conductivity is still more than twenty times smaller than the bulk crystalline one. Furthermore, lowering the amorphous proportion from 50% to 25% doesn't seems to affect the cross-plane thermal conductivity, therefore showing the existence of a threshold. Periodicity doesn't seems to affect much the thermal conductivity either : dividing periodicity by two commonly decreases the thermal conductivity in a range of 14% to 30%.

Temperature influence on both cross-plane thermal conductivity and Kapitza resistance has been studied. It appears that in a range of $200 - 800K$, thermal conductivity is only slightly affected. This is justified by both an important number of non-propagating vibrational modes in amorphous silicon, and by the behavior of the Kapitza resistance.

References

(1) Ohta, H.; Huang, R.; Ikuhara, Y. *physica status solidi (RRL) Ũ Rapid Research Letters* **2008**, *2*, 105–107.

(2) Fathauer, R. W.; George, T.; Jones, E. W.; Pike, W. T.; Ksendzov, A.; Vasquez, R. P. *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 2350–2352.

(3) Agarwal, S. *Bulletin Of Materials Science* **1991**, *14*, 1257–1278.

(4) Termentzidis, K.; France-Lanord, A.; Blandre, E.; Albaret, T.; Merabia, S.; Jean, V.; Lacroix, D. *MRS Proceedings* **2013**, *1543*.

(5) He, Y.; Donadio, D.; Galli, G. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 144101.

(6) Guo, L.; Guo, H.; Ma, G.; Abbas, M.; Gong, S. *Ceramics International* **2012**, *38*, 4345 – 4352.

(7) Nochetto, H. C.; Jankowski, N. R.; Bar-Cohen, A. GaN HEMT junction temperature dependence on diamond substrate anisotropy and thermal boundary resistance. 2012 IEEE Compound semiconductor integrated circuit symposium (CSICS). 2012.

(8) Termentzidis, K.; Chantrenne, P.; Keblinski, P. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 214307.

(9) Plimpton, S. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1 – 19.

(10) Plimpton, S.; Pollock, R.; Stevens, M. Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations. In Proceedings of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing. 1997.

(11) Vink, R.; Barkema, G.; van der Weg, W.; Mousseau, N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *282*, 248 – 255.

(12) France-Lanord, A.; Blandre, E.; Albaret, T.; Merabia, S.; Lacroix, D.; Termentzidis, K. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, Submitted.

(13) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

(14) Donadio, D.; Galli, G. *Nano Letters* **2010**, *10*, 847–851, PMID: 20163124.

(15) Alben, R.; Weaire, D.; Smith, J. E.; Brodsky, M. H. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 2271–2296.

(16) Hafner, J. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1981**, *14*, L287.

(17) Kamitakahara, W. A.; Shanks, H. R.; McClelland, J. F.; Buchenau, U.; Gompf, F.; Pintschovius, L. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 644–647.

(18) Kamitakahara, W. A.; Soukoulis, C. M.; Shanks, H. R.; Buchenau, U.; Grest, G. S. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 6539–6542.

(19) Valladares, A.; Valladares, R.; Alvarez-Ramírez, F.; Valladares, A. A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 1032 – 1036.

Conclusions

Pendant ces six mois de stage, nous avons atteint les différents objectifs fixés. Nous avons réussi d'une part à établir une méthode efficace de modélisation de structures de type a-Si/c-Si, et d'autre part à réaliser une étude approfondie des propriétés thermiques sous leur forme de super-réseaux. Ces deux axes principaux ont fait l'objet de deux publications dans des revues scientifiques internationales, ce qui est un point très positif.

Ce travail de stage ouvre de nombreux horizons quant à l'étude des structures de Silicium amorphe et cristallin. Quelques propriétés thermiques comme l'anisotropie dans la directionnalité de la conductivité thermique ou l'apparente indépendance face à la température en font des matériaux prometteurs pour toutes sortes d'applications.

J'ai personnellement beaucoup appris pendant ce stage. La rigueur ainsi que la curiosité scientifique principalement grâce à mes tuteurs, Konstantinos Termentzidis et David Lacroix, mais aussi le travail en équipe et à distance, avec nos collègues Tristan Albaret et Samy Merabia de Lyon. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité, ainsi que pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir. Il m'a également été donné d'apprendre à travailler en utilisant un cluster, en l'occurrence celui de l'Institut Jean Lamour : je souhaite pour cela remercier Francis Kosior qui gère ce cluster, pour ses conseils et ses interventions.

Références

[1] Arnaud Bournel. *Cours sur la physique des composants (M2 micro-nanotechnologies, M2R composants et antennes pour les télécommunications) : chapitre II, Phonons.* Université Paris Sud, 2006.

[2] S. Agarwal. Amorphous silicon-based superlattices. *Bulletin Of Materials Science*, 14(5) :1257–1278, Jan 1991.

[3] *Crystalline-Amorphous Interface : Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conductivity*, 2002.

[4] Charles Kittel. *Physique de l'état solide.* Dunod, 2007.

[5] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique.* Hermann, 1997.

[6] Jacov Frenkel. *Wave mechanics.* Oxford University press, 1936.

[7] Donald McQuarrie. *Statistical mechanics.* University Science Books, 2000.

[8] Albert Einstein. Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 22 :180–190, 1907.

[9] Peter Debye. The theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 39 :789–839, 1912.

[10] Augustus Matthiessen and Carol Vogt. On the influence of temperature on the electric conductive-power of alloys. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 154 :167–200, 1864.

[11] R. Peierls. Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395 :1055–1101, 1929.

[12] Terry M. Tritt. *Thermal conductivity : theory, properties, and applications.* Springer, 2005.

[13] Jean-Savin Heron. *Transport des phonons à l'échelle du nanomètre.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2009.

[14] J. E. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. *Proceedings of the Royal Society A*, 106 :463–477, 1924.

[15] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical review B*, 31(8) :5262–5271, 1985.

[16] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52 :255, 1984.

[17] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of chemical physics*, 81 :511, 1984.

[18] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the physical society of Japan*, 12 :570–586, 1957.

[19] M. S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *Journal of chemical physics*, 22 :398–413, 1954.

[20] K Termentzidis and S Merabia. *Molecular Dynamics - Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy.* InTech, 2012.

[21] W Humphrey, A Dalke, and K Schulten. Vmd - visual molecular dynamics. *J. Molec. Graphics*, 14 :33–38, 1996.

[22] Ju Li. Atomeye : an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 11(2) :173, 2003.

[23] Sébastien Le Roux and Valeri Petkov. *ISAACS* – interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1) :181–185, Feb 2010.

Résumé

Ce travail de stage porte sur l'étude des propriétés thermiques de super-réseaux de Silicium amorphe et cristallin, à travers des simulations numériques de dynamique moléculaire. Les phénomènes de transport thermique à l'échelle nanométrique et plus précisément de transport phononique sont explicités dans la première partie. S'en suit une présentation des différentes caractéristiques des simulations de dynamique moléculaire. Finalement, on présente les résultats du stage à travers deux articles publiés dans des journaux scientifiques internationaux : une première partie sur la modélisation atomistique de structures amorphe/cristallin, et une seconde sur la caractérisation des phénomènes de transport dans les super-réseaux étudiés.

Mots-clefs

Super-réseau, Silicium, amorphe, cristallin, dynamique moléculaire, conductivité thermique, structures amorphe/cristallin, propriétés thermiques, densités d'états vibrationnels, modélisation

Prediction of thermal properties of amorphous/crystalline Silicon superlattices by means of molecular dynamics

Abstract

The work achieved during this internship is about thermal properties of amorphous/crystalline Silicon superlattices, by means of molecular dynamics simulations. In the first place, a study about thermal transport properties at nanoscale, and more precisely phononic transport is undertaken. Then, we cover different aspects of molecular dynamics simulations. Finally, we present the results of this internship through two articles published in international scientific journals : a first part about atomistic modeling of amorphous/crystalline structures, and a second one dealing with transport phenomena in the studied superlattices.