



Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés

Valentin Jean

► To cite this version:

Valentin Jean. Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0145 . tel-01751012

HAL Id: tel-01751012

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751012>

Submitted on 29 Mar 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-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 22 septembre 2014

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine
(mention Mécanique Energétique)

par

Valentin JEAN

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Karl JOULAIN Olivier BOURGEOIS	Professeur, Institut PPRIME, Poitiers Chargé de recherche, Institut NÉEL, Grenoble
<i>Examineurs :</i>	Michel HEHN Jay AMRIT	Professeur, Institut Jean LAMOUR, Nancy Maître de conférences, LIMSI, Orsay
<i>Directeurs de Thèse :</i>	David LACROIX Sébastien FUMERON	Professeur, LEMTA, Nancy Maître de conférences, LEMTA, Nancy
<i>Invitée :</i>	Nathalie TRANNOY-ORBAN	Maître de conférences, GRESPI, Reims

Mis en page avec la classe thesul.

« Mais c'est exactement cela que doit être la pensée scientifique créatrice. Il ne s'agit pas seulement de rassembler des faits et d'en tirer une théorie, mais bien d'un processus complexe faisant appel à l'intuition, aux opinions et à la connaissance des autres domaines scientifiques. »

Stephen J. GOULD,
Darwin et les grandes énigmes de la vie

Remerciements

Toute réalisation effectuée dans la société des hommes est une entreprise fondamentalement collective. Toute entreprise humaine s'accompagne d'échange, de partage et de communication entre les individus et avec leur environnement dans le temps. Ainsi, chaque choix, chaque prise de décision dans un contexte et un lieu donné influe sur le résultat final à un degré tel qu'il est difficile, sinon impossible, de savoir, une fois le produit fini observable et mesurable de déterminer en quelle mesure chacun des acteurs a contribué. Il en découle alors, bien qu'il soit indéniable que certains membres aient été moteurs, qu'il serait injuste de négliger l'influence même discrète, à un moment particulier, d'une rencontre imprévue autant que celle d'un événement régulier et fiable.

En arrivant, aujourd'hui, à la fin de la rédaction de mon mémoire, à la fin des travaux inscrits dans le cadre de ma thèse, je peux mettre en perspective l'ensemble de ma formation universitaire et me souvenir du parcours qui m'a conduit, depuis le bac, à m'orienter dans la recherche. Depuis mes professeurs de prépa et mes camarades avec lesquels je garde toujours des relations entretenues et hautement stimulantes tant sur le plan scientifique qu'humain, jusqu'à la fin de l'école d'ingénieurs où la confrontation à des objectifs de production m'a conduit à me lier à des amis qui à ce jour sont majoritairement dans la recherche universitaire, en thèse ou à d'autres postes, je peux affirmer que chacun des moments passés m'a conduit à trouver le chemin qui m'a permis de m'épanouir.

Ainsi, le cadre dans lequel il m'a été donné d'évoluer, calme, studieux et souvent stimulant dès le début de mon arrivée à Nancy était déjà le résultat de longues discussions et de réflexions personnelles issues des rencontres familiales, amicales et extraordinaires.

Parmi ces personnes, mes encadrants ont souvent su, non pas me guider mais, et cela est une qualité suffisamment rare pour la souligner, tirer avantage de mon mode de raisonnement pour nous permettre autant de définir que d'atteindre des objectifs que j'aurais été bien incapable d'imaginer il y a encore si peu de temps.

Les amitiés nouvelles que j'ai trouvées dans le laboratoire et en dehors, j'en suis conscient, maintenant que l'émotion tombe progressivement, ont été un soutien moral aux vertus insoupçonnées. Bien qu'aimant par essence la solitude, il est rassurant de constater que nos difficultés quotidiennes sont partagées par nos pairs.

Au delà de l'aspect purement formel qu'est l'environnement de la recherche, j'ai découvert des émotions nouvelles. Des frustrations plus intenses, des joies éphémères, des sautes d'humeur et des moments quasi extatiques.

Enfin, je tirerai une dernière leçon personnelle de ces trois ans. C'est quand on cherche le moins, quand on pense différemment, quand on oublie, que des situations se résolvent de façon inattendues et que nous sommes, souvent, en mesure de profiter des plaisirs de la vie.

Sommaire

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Nomenclature	xv
Introduction	1
Chapitre 1 PHYSIQUE DES PHONONS	5
1.1 Structure cristalline	6
1.2 Propriétés spectrales	7
1.2.1 Relations de dispersion	7
1.2.2 Vitesses des phonons	11
1.2.3 Répartition des phonons	11
1.2.4 Temps de relaxation	14
1.3 Propriétés thermiques	19
1.3.1 Énergie	20
1.3.2 Capacité thermique	20
1.3.3 Conductivité thermique	20
1.3.4 Vitesse moyenne	22
1.3.5 Conductivité thermique - Modèle de Holland	22
1.3.6 Grandeurs moyennes	24
1.4 Équation de Boltzmann	27
1.4.1 Du massif à la nanostructure	27
1.4.2 Formulation de l'ETB	28
1.4.3 Approximation du temps de relaxation	29
1.5 Action caractéristique des phonons	30

Chapitre 2 APPROCHE NUMÉRIQUE	33
2.1 Résolution de l'ETB	34
2.1.1 Méthodes	34
2.1.2 La méthode de Monte Carlo	35
2.2 Description pas à pas du code	36
2.2.1 Présentation générale	36
2.2.2 Définition des paramètres de simulations	38
2.2.3 Initialisation	42
2.2.4 Dérive	46
2.2.5 Pseudo-température	47
2.2.6 Collisions	47
2.2.7 Calcul des grandeurs physiques observables	50
2.3 Validations sur les structures cristallines.	52
2.3.1 Evolution de la conductivité avec la température.	52
2.3.2 Evolution de la conductivité avec l'épaisseur : nanofilms	52
2.3.3 Evolution de la conductivité avec le diamètre : nanofils	54
Chapitre 3 NANOSTRUCTURES POREUSES	57
3.1 Résolution de l'ETB pour les phonons dans les matériaux poreux	58
3.1.1 Analyse théorique de la conductivité dans les matériaux poreux	59
3.1.2 Méthodes de résolution numérique	60
3.1.3 Modélisation Monte Carlo	60
3.2 Simulations numériques	63
3.2.1 Influence de la distribution spatiale des pores	63
3.2.2 Influence de la taille des pores	65
3.2.3 Influence de la porosité	65
3.3 Milieux poreux équivalent	67
3.3.1 Libre parcours moyen poreux	67
3.3.2 Calcul de la conductivité thermique	70
3.3.3 Régime de Fourier	72
3.3.4 Nanofils poreux	73
3.3.5 Contribution spectrale à la conductivité	75

Chapitre 4 STRUCTURES À CONDUCTIVITÉ VARIABLE	77
4.1 Approche théorique	79
4.1.1 Profil de température en régime permanent	79
4.1.2 Établissement de la fonction $k(z)$	80
4.1.3 Profils de température : exemples	80
4.2 Implémentation numérique	84
4.3 Simulations numériques	85
4.3.1 Influence de Λ_0	85
4.3.2 Influence de Λ_L	86
4.3.3 Influence de L	87
Chapitre 5 NANOFILS MODULÉS	91
5.1 Implémentation numérique	94
5.1.1 Maillage spatial	94
5.1.2 Échantillonnage spatial	95
5.1.3 Diffusion des phonons par les frontières	97
5.2 Caractérisation des surfaces - Libre parcours moyen	97
5.3 Résultats	98
5.3.1 Profil conique	98
5.3.2 Constriction	100
5.3.3 Profil canal	103
5.3.4 Profil sinusoïdal	106
CONCLUSION	113
Bibliographie	119

Annexes	127
Annexe A Conductivité thermique dans le cadre de la théorie cinétique	127
Annexe B Etablissement analytique des propriétés spectrales des phonons	129
Annexe C Validations numériques	135
Annexe D Libre parcours moyen dans un milieu à pores sphériques	141
Annexe E Section efficace de diffusion d'un cube	143
Annexe F Influence de la géométrie des pores sur Λ_{np} et k	145
Annexe G Distribution de pores sphériques de diamètres variables	147
Annexe H Réflexion d'un phonon sur un pore : approche mathématique	149

Table des figures

1	Facteur de mérite en fonction de la température	2
2	Répartition des matériaux selon leurs conductivités thermique et électrique . . .	3
1.1	Maille diamant : représentation cristallographique	6
1.2	Chaîne d'atomes élastiquement liés	7
1.3	Première zone de Brillouin	8
1.4	Deux atomes par maille	9
1.5	Représentation des différents modes de vibration	10
1.6	Courbes de dispersion expérimentales	11
1.7	Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre K et $K + dK$. . .	12
1.8	Représentation de l'allure de la densité d'états réelle	12
1.9	Répartitions des phonons selon la température	13
1.10	Diffusion d'un phonon par une impureté	16
1.11	Effets anharmoniques entre phonons.	16
1.12	Processus normaux et umklapp dans la première zone de Brillouin	17
1.13	Temps de relaxation	19
1.14	Energie et capacité en fonction de la température	21
1.15	Contribution des polarisations à la conductivité.	24
1.16	Evolution des grandeurs moyennes spectrales	26
1.17	Illustration du transport diffusif et du transport balistique.	29
2.1	Représentations d'un film et d'un fil	37
2.2	Représentation de la structure modélisée	37
2.3	Courbes de dispersion polynomiale : Si et Ge.	39
2.4	Densité d'états isotrope acoustique : Si et Ge.	39
2.5	Temps de relaxation - Evolutions spectrales : Si et Ge	40
2.6	Représentation d'un nanofilm et d'un nanofil	41
2.7	Représentation schématique du principe de l'échantillonnage en énergie	42
2.8	Tirage aléatoire de la fréquence d'un paquet de phonons	44
2.9	Conditions aux limites - Réflexions des phonons	47
2.10	Modélisation des processus de diffusion	48
2.11	Fonction cumulée normée pour les processus anharmoniques	50
2.12	Résultats d'une simulation Monte Carlo	51
2.13	Conductivité thermique en fonction de la température (Si et Ge massif)	53
2.14	Libre parcours moyen en fonction de la fréquence	53
2.15	Conductivité en fonction de l'épaisseur	54
2.16	Conductivité en fonction du diamètre	55

3.1	Illustration des comparaisons entre longueur d'onde et taille du pore	61
3.2	Longueur d'onde en fonction de la fréquence	62
3.3	Visualisation SEM des pores dans du germanium nanoporeux	63
3.4	Organisation des pores	64
3.5	Réduction de la conductivité pour différentes organisations de pores	64
3.6	Réduction de la conductivité en fonction de la dimension des pores	65
3.7	Conductivité en fonction de la porosité	66
3.8	Λ_{np} par lancé de phonon	69
3.9	Réduction de porosité en fonction de Λ_{np}	70
3.10	Modélisation effective et modélisation équivalente	71
3.11	Conductivité d'un nanofil poreux en fonction de l'épaisseur	72
3.12	Conductivité des nanofils poreux	74
3.13	Fonction d'accumulation	75
4.1	Film mince de germanium nanoporeux	78
4.2	Variation de porosité : Influence de Λ_0	81
4.3	Variation de porosité : Influence de Λ_L	82
4.4	Variation de porosité : Influence de Λ_0 : cas symétrique	82
4.5	Flux en fonction de $\tilde{k}$	83
4.6	Profils de température et de flux : variation de Λ_0	85
4.7	Profils de température et de flux : variation de Λ_L	86
4.8	Profils de température et de flux : variation de L	88
5.1	Discrétisation d'un nanofil modulé en rayon	95
5.2	Visualisations des profils de nanofils	96
5.3	Représentation des profils coniques pour différentes valeurs de R_{max}	99
5.4	Profil de température et de flux pour des profils coniques	99
5.5	Cas limite d'un profil de type constriction	100
5.6	Représentation des profils constriction pour différentes valeurs de C	101
5.7	Profils de température et de flux pour des nanofils à profil « constriction »	102
5.8	Nanofils modulés : constriction. Variation du profil selon C	102
5.9	Nanofils modulés : constriction. Variation du profil	103
5.10	Représentation des profils canal pour différentes valeurs de L_{red}	105
5.11	Profil de température et de flux pour des profils canal	105
5.12	Réduction de la conductivité dans une géométrie de type canal	106
5.13	Conductivité des profils canal étudiés	107
5.14	Représentation des profils sinusoïdaux pour différentes valeurs de n	108
5.15	Conductivité d'un nanofil modulé en cosinus : influence de R_{max}	108
5.16	Conductivité d'un nanofil modulé en cosinus : influence du nombre de périodes	109
5.17	Conductivité d'un nanofil modulé en cosinus : influence de la réduction de rayon	110
5.18	Comparaison des évolutions de Λ_{mod} pour les différents types profils.	111
A.1	Modèle cinétique de la conductivité thermique	127
B.1	Représentation de la chaîne d'atomes élastiquement liés	129
B.2	Représentation de la première zone de Brillouin pour une chaîne d'atomes	130
C.1	Validation : Echantillonnage spatial.	137
C.2	Validation : Echantillonnage spectral	137

C.3	Validation : Pas de temps	139
C.4	Validation : Nombre de cellules, conductivité.	140
C.5	Validation : Nombre de cellules, profils de température.	140
E.1	Section efficace d'un cube	144
F.1	Libre parcours moyen pour différentes formes de pores	146

Liste des tableaux

1.1	Quantum d'action et longueur minimale	30
2.1	Relations de dispersion	38
2.2	Temps de relaxation	39
2.3	Détermination du type de diffusion	49
3.1	Longueur d'onde moyenne en fonction de la température	62
3.2	Λ_{np} calculé par lancé de phonons	69
3.3	Limite supérieure de Λ_{np}	71
3.4	Probabilité de diffusion par un pore en fonction du pas de temps	72
3.5	Maximum de conductivité des nanofils poreux	74
4.1	Conductivité et température dans un milieu à porosité variable	81
4.2	Densité de flux dans une structure à porosité variable : Λ_0	84
4.3	Densité de flux dans une structure à porosité variable : Λ_L	84
4.4	Densité de flux dans une structure à porosité variable : Λ_0	87
4.5	Densité de flux dans une structure à porosité variable : Λ_L	87
4.6	Densité de flux dans un matériau à porosité variable. Variation de l'épaisseur . .	88
4.7	Redressement thermique	89
C.1	Validation : Paramètres numériques	135
G.1	Distribution en diamètre de pores sphériques	148

Nomenclature

Lettres

T	température, K
t	temps, s
$\mathbf{K}$	vecteur d'onde, m^{-1}
R_i	nombre aléatoire
P_{col}	probabilité de collision
E	énergie, J
k	conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\mathbf{v}$	vitesse de groupe, m.s^{-1}

Symboles

∇	opérateur gradient
$\hbar$	constante réduite de Planck, J.s
k_B	constante de Boltzmann, J.K^{-1}
a_0	paramètre de maille, m

Lettres grecques

φ	densité de flux d'énergie thermique, W.m^{-2}
Φ	flux d'énergie thermique, W
ϕ	porosité, %
ϕ	angle polaire, rad
θ	angle azimutal, rad
ω	pulsation, rad.s^{-1}
τ	temps de relaxation, s
Λ	libre parcours moyen, m

Lettres calligraphiques

$\mathcal{D}$	densité d'états
$\mathcal{V}$	volume, m^3

Indices et exposants

j	polarisation
np	nanoporeux
max	maximum
min	minimum
B	massif (bulk)

Acronymes

ETB	Equation de Transport de Boltzmann
DOS	Densité d'états (Density of states)
MC	Monte Carlo
LA	Branche longitudinale acoustique
LO	Branche longitudinale optique
TA	Branche transverse acoustique
TO	Branche transverse optique

Introduction

La conductivité thermique est une mesure de la propension qu'a un matériau à conduire la chaleur. Elle permet de classer les matériaux selon qu'ils conduisent facilement le courant thermique (conducteur) ou au contraire qu'ils limitent sa propagation (isolants).

Dans sa recherche de création et d'optimisation des systèmes, l'ingénieur dispose de matériaux ayant des conductivités thermiques réparties sur 5 ordres de grandeur. Les matériaux courants les plus conducteurs, comme les métaux et le diamant, ont des conductivités allant de plusieurs centaines à quelques milliers de $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($k_{\text{diamant}} \simeq 2,5.10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). A l'opposé, les matériaux les plus isolants, principalement les gaz mais aussi des solides tels que certaines mousses, alliages et matériaux amorphes ont des conductivités pouvant valoir seulement quelques centièmes de $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($k_{\text{air}} \simeq 2,5.10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Une des problématiques actuelles dans les domaines de la thermique et des matériaux vise à étendre la plage des valeurs possibles de k .

A l'heure de la miniaturisation et des progrès croissants de l'ingénierie des structures sub-micrométriques, de nouvelles problématiques thermiques émergent. La nécessité de trouver des matériaux capables d'une part, d'évacuer des grandes quantités de chaleur dans des petits dispositifs et d'autre part, de mieux isoler les composants d'un système, oriente de nombreuses recherches scientifiques. Ceci est notamment le cas dans les domaines de l'opto-électronique et de la micro-électronique. Ainsi, la limite supérieure de k , longtemps détenue par le diamant est actuellement celle du graphène, supérieure à $4000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [1]. L'accès à de très basses conductivités fait elle aussi l'objet de nombreux travaux de recherche. En particulier pour les applications thermoélectriques où une faible conductivité thermique est un impératif.

Depuis les expériences de Seebeck (1821) et Peltier (1834), il a été mis en évidence que certains matériaux, soumis à une différence de température peuvent créer un courant électrique (effet Seebeck). Réciproquement, imposer le passage de courant électrique dans ce même type de matériau permet de générer un courant thermique (effet Peltier). Cette opportunité de créer de l'électricité à partir des différences de température motive des recherches dans le but d'obtenir de nouvelles sources de production d'énergie écologique et pérenne. La chaleur fatale telle que celle engendrée par le fonctionnement des ordinateurs et des moteurs à combustion pourrait être mise à profit pour générer une énergie utile et potentiellement stockable sous forme d'électricité.

Le facteur de mérite thermoélectrique ZT permet de comparer les propriétés thermoélectriques des matériaux. Il s'exprime à partir du coefficient de Seebeck S et des conductivités thermique k et électrique σ .

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$$

où T est la température en kelvins. ZT est ainsi sans dimension. Plus ZT est grand, plus la conversion de la chaleur en électricité - et réciproquement - est facile. Pour que ces matériaux puissent être rentables, on estime actuellement que le nombre de mérite doit être proche de 2 [2].

On classe les matériaux thermoélectriques en quatre catégories en fonction de leur température de fonctionnement [3] :

1. $T \in [4; 250]$ K tel le CsBi_4Te_6 qui a un ZT de 0,8 à 225 K ;
2. Température proche de l'ambiante jusqu'à 500 K, dont le Bi_2Te_3 est un représentant des plus connus utilisé dans le spatial dont le facteur de mérite atteint jusqu'à 0,9 ;
3. Le PbTe a un nombre de mérite supérieur à 1 et est utilisé sur la plage $T \in [500; 900]$ K
4. $T > 900$ K, avec par exemple tous les alliages SiGe qu'ils soient dopés n ou p qui ont des facteurs de mérite jusqu'à 0,9.

Les mesures de ZT constituent un véritable challenge technologique. Néanmoins, certaines mesures ont pu être réalisées et validées, dont une petite partie est représentée sur la figure 1. La marge de progression reste cependant importante.

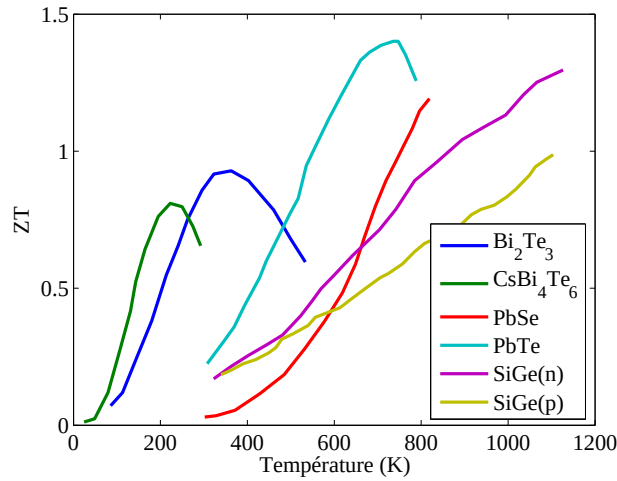


FIGURE 1: Evolution du facteur de mérite en fonction de la température pour certains matériaux thermoélectriques caractéristiques [3, 4].

Les matériaux les plus intéressants sont ceux ayant une conductivité thermique faible et une importante conductivité électrique (voir figure 2). Par conséquent, on peut distinguer deux façons d'augmenter ZT : soit en augmentant les propriétés électriques σ et S , soit en diminuant la conductivité thermique, k .

La première approche suppose de connaître les propriétés électriques des matériaux. Elles peuvent globalement être déduites des caractéristiques du transport électronique. Selon le nombre et la mobilité des électrons, un matériau aura une plus ou moins grande conductivité électrique, c'est-à-dire une propension à conduire le courant électrique. Les électrons transportent également la chaleur. Ce sont les principaux porteurs de chaleur dans les métaux. La loi de Wiedemann-Franz relie conductivité thermique et électrique dans ces matériaux :

$$L = \frac{k}{\sigma T}$$

L est appelée constante de Lorentz.

La seconde approche (réduction de conductivité thermique) motive l'étude présentée dans ce mémoire. Afin de comprendre les mécanismes mis en place lors de ces phénomènes, il convient de s'intéresser à l'origine et la création de la conductivité thermique. Dans les solides cristallins,

les vibrations des atomes permettent de définir un autre type de porteurs de chaleur, appelés phonons. Ainsi, la conductivité thermique est généralement définie comme la somme des contributions électronique et phononique : $k = k_{el} + k_{ph}$. Pour réduire la conductivité thermique, on cherche à introduire des mécanismes de diffusion qui vont limiter le transport de chaleur. La production d'alliages permet d'y arriver et conduit à l'élaboration de matériaux complexes où les propriétés thermiques et électriques sont modifiées.

De plus, à l'échelle sub-micrométrique, la conductivité thermique n'est plus une propriété intrinsèque des matériaux. Réduire la taille d'un objet conduit à réduire sa conductivité thermique. Lorsqu'un porteur de chaleur rencontre une surface, ses propriétés changent, si bien que la conductivité thermique s'en trouve diminuée.

Dans les métaux, les électrons transportent la chaleur et le courant électrique. Ainsi, limiter le transport de la chaleur revient à limiter le courant électrique : ce qui est contre productif lorsque l'on cherche à augmenter le facteur de mérite. Dans les semi-conducteurs, les phonons sont les principaux porteurs de chaleur alors que les électrons sont les seuls responsables des propriétés électriques. Agir seulement sur les propriétés des phonons permet alors de diminuer la conductivité thermique sans - trop - modifier les propriétés électriques. Parmi les semi-conducteurs, un effort de recherche conséquent porte sur le silicium et le germanium. En effet, le silicium est un des matériaux les plus présents sur Terre et son utilisation dans l'industrie électronique a grandement contribué à avoir une connaissance approfondie de ses propriétés physiques. Le germanium, quant à lui, est un matériau ayant des propriétés proches de celles du silicium mais avec une conductivité thermique plus basse.

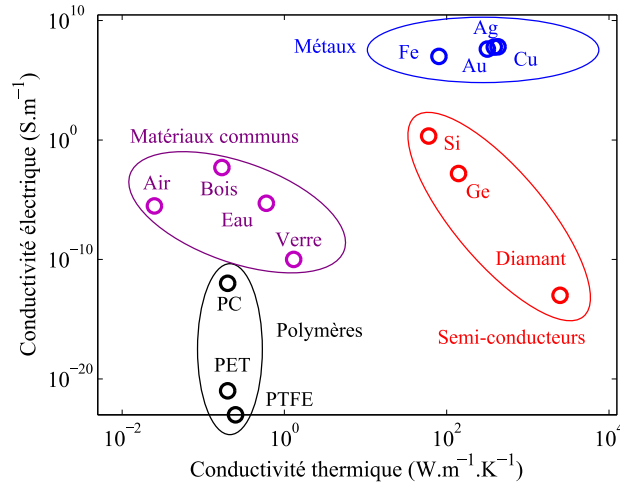


FIGURE 2: Répartition des matériaux selon leurs conductivités thermique et électrique à 300 K (Données relevées à partir de différents articles accessibles sur le site www.techniques-ingenieur.fr). Les matériaux avec les meilleures propriétés thermoélectriques sont ceux avec une faible conductivité thermique et une grande conductivité électrique. $ZT^{Si}(300K) \simeq 0.01$ [5].

L'idée sur laquelle se base ce travail est la suivante : réduire la conductivité thermique dans les semi-conducteurs pour augmenter le facteur de mérite. Pour cela nous avons recours à la modélisation et à l'utilisation d'un outil numérique statistique dont les bases ont été développées au LEMTA de Nancy et à l'institut PPRIME de Poitiers [6].

Nous avons choisi cette approche car les simulations numériques peuvent autant guider l'expérimentateur dans le choix de ses paramètres qu'approfondir et développer la théorie en s'intéressant à des cas plus complexes ou originaux. Notre outil numérique est basé sur une méthode

dite de Monte Carlo qui révèle tout son potentiel dans de telles situations. A partir de tirages de nombres aléatoires, nous sommes en mesure de simuler le comportement des phonons dans des structures nanométriques variées allant des matériaux mésoporeux aux nanofils modulés. En outre, il est attendu d'une meilleure connaissance de la physique des phonons, le développement d'autres applications. C'est notamment le cas des cristaux phononiques permettant d'utiliser la chaleur, par exemple, pour stocker de l'information ou obtenir des effets thermique inhabituels comme le « cloaking » thermique [7].

Plan du mémoire

Dans un premier temps, le formalisme global de la **physique des phonons** (chapitre 1) est présenté pour donner une description de certaines propriétés thermiques et notamment de la conductivité thermique des semi-conducteurs. On y définit en particulier les relations de dispersion, les temps de relaxation et le libre parcours moyen.

Le **code Monte Carlo** (chapitre 2) utilisé pour résoudre le transport des phonons dans les nanostructures est ensuite présenté et validé via le calcul de la conductivité thermique des nanofilms et nanofils de silicium et germanium en fonction de leur dimension caractéristique (respectivement, épaisseur et diamètre). Ceci nous permet ensuite d'étudier la conduction de la chaleur de **matériaux mésoporeux** selon deux approches : la première considérant un milieu comprenant des pores sphériques ; la seconde basée sur l'hypothèse d'un milieu poreux équivalent (chapitre 3).

Les chapitres suivants étendent l'étude dans des matériaux pour des structures plus complexes. Tout d'abord, le cas de matériaux présentant un **gradient de porosité** est considéré (chapitre 4). Le dernier chapitre se propose quant à lui de déterminer le comportement des phonons lorsque **le diamètre d'un nanofil est modulé selon sa longueur** (chapitre 5).

Enfin, une conclusion générale à l'ensemble de ce travail et des perspectives de recherches sont proposées.

1

PHYSIQUE DES PHONONS

« On a souvent besoin d'un plus petit que soi. »

Jean de LA FONTAINE

Le lion et le rat

Sommaire

1.1	Structure cristalline	6
1.2	Propriétés spectrales	7
1.2.1	Relations de dispersion	7
1.2.2	Vitesses des phonons	11
1.2.3	Répartition des phonons	11
1.2.4	Temps de relaxation	14
1.3	Propriétés thermiques	19
1.3.1	Énergie	20
1.3.2	Capacité thermique	20
1.3.3	Conductivité thermique	20
1.3.4	Vitesse moyenne	22
1.3.5	Conductivité thermique - Modèle de Holland	22
1.3.6	Grandeurs moyennes	24
1.4	Équation de Boltzmann	27
1.4.1	Du massif à la nanostructure	27
1.4.2	Formulation de l'ETB	28
1.4.3	Approximation du temps de relaxation	29
1.5	Action caractéristique des phonons	30

Ce premier chapitre présente les bases théoriques permettant la compréhension de la conduction de la chaleur dans les matériaux semi-conducteurs. Ce traitement fait appel à des quantum d'énergie appelés phonons. On y trouve les caractéristiques et résultats majeurs nécessaires au calcul de la conductivité thermique par une méthode statistique du type Monte Carlo. Plus de détails, notamment sur les développements mathématiques, sont donnés en annexes.

1.1 Structure cristalline

Les porteurs de chaleur dans les solides sont de trois types : photons, phonons et électrons. Les photons transportent la chaleur dans les milieux semi-transparentes, comme le verre, par rayonnement ; les électrons sont majoritairement responsables de la conduction dans les métaux et les phonons permettent d'expliquer la plupart des comportements thermiques des semi-conducteurs et isolants.

La matière se trouve généralement sous trois formes : solide, liquide et gazeuse¹. Au sein de l'état solide, on peut également différencier certains états en fonction de leur organisation atomique. Les cristaux sont des structures pour lesquels les atomes (ou ions) constituant la matière sont organisés selon un motif périodique. A l'inverse, l'état amorphe correspond à un agencement des atomes tel qu'il n'est pas possible de définir de périodicité.

Selon les conditions de pression et de température, le nombre de liaisons covalentes, la charge statique, les éléments cristallisent selon un motif élémentaire particulier. On distingue en cristallographie 14 réseaux de Bravais ; 14 façons d'organiser la matière selon des motifs réguliers.

Le silicium et le germanium, cristallisent selon une maille appelée « diamant » (figure 1.1). On décrit usuellement un cristal par sa représentation dans l'espace réciproque, qui correspond à la transformée de Fourier du réseau réel. Une base de cet espace est définie par les vecteurs d'onde, K_x , K_y et K_z , tels que représentés sur la figure 1.1.

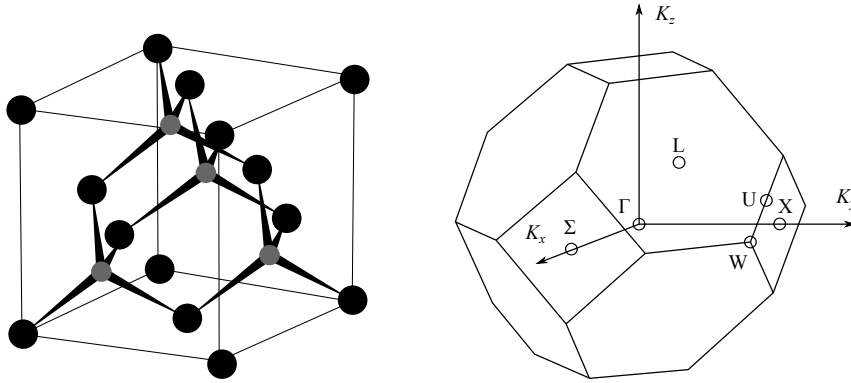


FIGURE 1.1: Maille de type diamant. Gauche : Tous les sommets et tous les centres de chaque face sont occupés par un atome. Quatre atomes supplémentaires (gris) occupent les centres de sites tétraédriques définis par les liaisons noires (un atome lié à quatre autres). Droite : Maille diamant dans l'espace réciproque. Les coordonnées sont celles usitées pour décrire la première zone de Brillouin.

1. On peut également définir un quatrième état appelé plasma où les électrons ne sont plus liés aux noyaux atomiques et un cinquième état aux températures proches du zéro absolu appelé condensat de « Bose-Einstein ».

1.2 Propriétés spectrales

1.2.1 Relations de dispersion

Au sein du cristal, les atomes (ions) ne sont pas fixes. Ils vibrent, sous l'effet de l'excitation thermique, autour d'une position d'équilibre. Ces vibrations génèrent des ondes qui peuvent se propager dans la structure.

Dans le cadre de la théorie quantique, on peut associer à toute onde une particule et réciproquement. Un phonon est alors la particule associée à une onde engendrée par les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Afin de caractériser ces vibrations, on s'intéresse au modèle de la chaîne d'atomes élastiquement liés (cf. figure 1.2).

Approche harmonique 1D - Réseau monoatomique

On considère dans un premier temps une chaîne infinie d'atomes reliés les uns aux autres par des ressorts. Ce modèle à une dimension s'étend facilement au cas réel à trois dimensions. On définit a , la périodicité, la position de l'atome n est notée X_n et vaut, au repos, na . Le déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre est noté u_n si bien qu'on a la relation

$$X_n = u_n + na \quad (1.1)$$

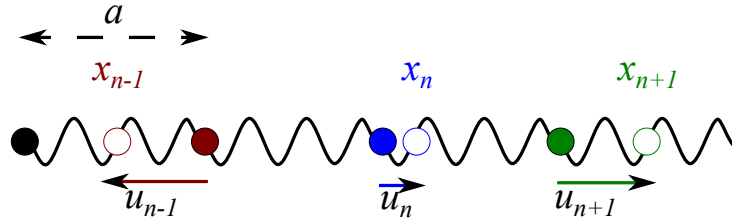


FIGURE 1.2: Représentation de la chaîne d'atomes élastiquement liés. Les cercles pleins représentent les positions d'équilibre au repos, les cercles creux les positions décalées de $x_n = na + u_n$, où a est la distance entre deux atomes au repos.

On fait l'hypothèse que les forces liant les atomes peuvent être décrites par un potentiel harmonique :

$$V(X_n) = V(na) + \frac{1}{2}m\omega_0^2 u_n^2 \quad (1.2)$$

où m est la masse d'un atome et ω_0 la fréquence de résonance de l'oscillateur $\omega_0 = \sqrt{C/m}$ avec C la raideur du ressort.

Prendre un potentiel harmonique pour décrire les interactions entre atomes suppose que l'on ne considère que des effets de ce type. Or, comme nous le verrons par la suite, les phonons peuvent subir des processus à trois phonons dits anharmoniques. Ce modèle reste cependant une approche utile pour établir de manière simple les propriétés de dispersion d'une structure atomique².

2. Un développement avec d'autres types de potentiels est possible. Cela fait l'objet, notamment, des méthodes numériques telles que la dynamique moléculaire et ab-initio.

Equation du mouvement : En se limitant aux deux plus proches voisins, on établit

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C (u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (1.3)$$

On cherche une solution sous forme d'onde plane progressive harmonique

$$u_n(x, t) = u_0 e^{i(Kx - \omega t)} \quad (1.4)$$

où $x = na$ et K le vecteur d'onde. On remarque que

$$u_n \left(K + \frac{2\pi}{a} \right) = u_n \quad (1.5)$$

Par conséquent, la connaissance des déplacements pour $K \in [-\pi/a; \pi/a]$ suffit. Cet intervalle s'appelle la première zone de Brillouin (figure 1.3). On se contente usuellement de représenter les phonons dans cette zone, voire dans la demi-zone $[0; \pi/a]$ puisque les relations de dispersion sont paires.

En insérant la forme de la solution dans l'équation du mouvement (1.3), on obtient les courbes de dispersion qui donnent la relation entre la pulsation, ω , et le vecteur d'onde, K :

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{Ka}{2} \right) \right| \quad (1.6)$$

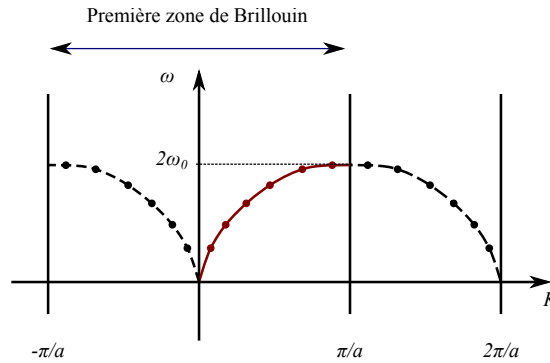


FIGURE 1.3: Représentation de la première zone de Brillouin pour une chaîne d'atomes. On obtient les parties en pointillés par symétrie des relations de dispersion calculées sur la moitié de la première zone de Brillouin (trait plein).

Le développement précédent est réalisé en considérant que la chaîne est infinie. Si la chaîne d'atomes contient un nombre fini d'atomes, N , alors le comportement aux extrémités doit être précisé. Considérer qu'ils ont un comportement spécifique conduit à une complexification du problème qui n'apporte pas d'information pertinente si le nombre d'atomes est très grand [8]. On peut imposer plus simplement que le déplacement u_n d'un atome n soit égal à celui de l'atome $n + N$. On introduit ainsi des conditions périodiques, dites de Born-von-Karman.

$$\forall n, u_n = u_{n+N} \Leftrightarrow u(na) = u((n+N)a) \quad (1.7)$$

Pour $n = 1$, en particulier,

$$\begin{aligned} u(a) = u(N+1)a &\Leftrightarrow u_0 e^{i(Ka - \omega t)} = u_0 e^{i(K(N+1)a - \omega t)} \\ &\Leftrightarrow 1 = e^{i(KNa)} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ainsi les vecteurs d'onde sont quantifiés et doivent respecter la relation

$$K_p = p \frac{2\pi}{a}, \quad p \in \mathbb{Z} \quad (1.9)$$

L'équation (1.6) prend alors la forme

$$\omega_p = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{K_p a}{2} \right) \right| \quad (1.10)$$

qui fait apparaître une quantification des pulsations. Cette relation de dispersion quantifiée correspond aux modes propres de vibration du réseau cristallin. On les appelle **phonons**.

Réseau contenant deux atomes par maille

Dans le cas des réseaux contenant plusieurs atomes par maille, de nouvelles caractéristiques apparaissent. On montre notamment que les modes de vibration diffèrent selon leur polarisation.

Intéressons-nous au cas d'un cristal cubique ayant des atomes de masse m_1 sur une famille de plans et m_2 sur les plans intercalés avec les premiers. Considérons, comme cela a été fait pour le réseau avec un atome par maille, que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins.

L'équation du mouvement est donnée par un système d'équations du type (1.3). Si les constantes d'interaction entre les plans sont identiques entre deux plans successifs, le système d'équations couplées à vérifier est

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ m_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_n + u_{n-1} - 2v_n) \end{cases} \quad (1.11)$$

où u_n et v_n sont les déplacements dans chacun des deux plans.

Le silicium cristallise selon un réseau ayant deux atomes par mailles. Quand on regarde le cristal selon une direction, on compte effectivement un motif périodique de deux atomes. Ceci est représenté sur la figure 1.4.

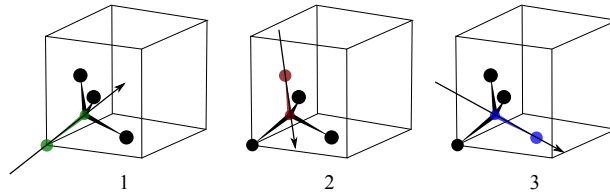


FIGURE 1.4: Selon qu'on regarde dans la direction 1, 2 ou 3, le motif périodique est constitué de deux atomes.

Comme précédemment, nous cherchons des solutions sous la forme d'ondes propagatives. Si les deux atomes ont la même masse, m , deux solutions existent

$$\begin{cases} \omega_{ac}^2 = \frac{2C}{m} \left(1 - \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right) \\ \omega_{opt}^2 = \frac{2C}{m} \left(1 + \cos \left(\frac{ka}{2} \right) \right) \end{cases} \quad (1.12)$$

Chacune de ces solutions correspond à une polarisation différente : optique pour les niveaux d'énergies les plus élevés et acoustique pour ceux passant par 0 en $K = 0$. Lorsque les atomes vibrent en phase, on parle de mode acoustique (A). Ce sont les modes de plus basse fréquence et qui correspondent aux ondes sonores. A l'inverse, on parle de mode optique (O). Cette terminologie provient du moment dipolaire que ces vibrations engendrent dans les cristaux ioniques où des ions de charges opposées vibrent en opposition de phase.

De plus, quand les atomes vibrent selon l'axe de leur liaison, la polarisation est dite longitudinale (L). Lorsqu'ils vibrent dans un plan perpendiculaire, on la qualifie de transverse (T).

On distingue ainsi quatre polarisations : TA , LA , TO , LO. Le nombre de branches par polarisation dépend de la maille cristalline. Soit p le nombre d'atomes décrivant le motif. Il y a alors $3p$ modes de vibration, dont $3(p - 1)$ sont optiques [9]. Il n'y a donc toujours qu'au plus 3 modes acoustiques selon une direction cristalline donnée. Les structures qui nous intéressent dans ce travail ont 2 atomes par maille. Par conséquent, on compte 6 branches :

- 1 branche LA
- 2 branches TA
- 1 branche LO
- 2 branches TO.

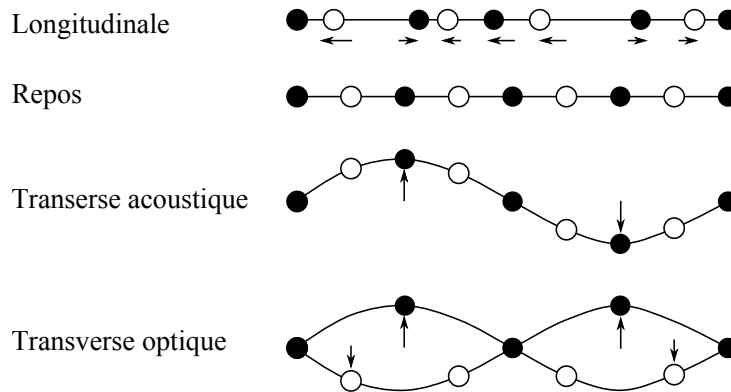


FIGURE 1.5: Représentation des différents modes de vibration. Aucune phase n'est privilégiée sur la polarisation longitudinale. Les vibrations en phase (acoustique) et opposition de phase (optique) sont représentées pour la polarisation transverse.

Le système d'équations (1.12) met en évidence qu'il n'y a pas de bandes interdites pour les phonons des matériaux isotropes contenant deux atomes identiques par maille. C'est-à-dire que toutes les fréquences comprises entre 0 et $\omega_{\max}$ sont accessibles. Ce résultat est confirmé par les courbes obtenues expérimentalement représentées sur la figure 1.6.

Il est possible de retrouver ces courbes à partir de mesures expérimentales, par diffusion des rayons X et par diffusion de neutrons. Les courbes représentées sur la figure 1.6 ont été obtenues par diffusion inélastique de neutrons [10]. Elles mettent en évidence un aspect des cristaux qui n'a jusque là pas été mentionné. La plupart des cristaux sont anisotropes. C'est-à-dire que l'agencement du réseau atomique n'est pas identique selon l'angle d'observation. Concrètement, dans le cas de la maille diamant, on distingue trois plans identifiés par les indices de Miller. Il s'agit des plans [100], [110] et [111].

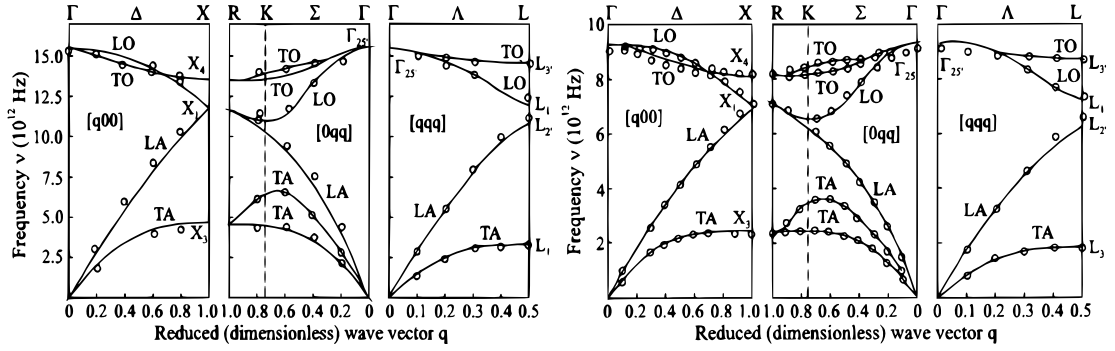


FIGURE 1.6: Courbes de dispersion expérimentales pour le silicium (gauche) et le germanium (droite) [10].

1.2.2 Vitesses des phonons

A partir des relations de dispersion, il est possible de définir deux vitesses caractéristiques, pour chacune des branches de polarisation, j . La **vitesse de groupe**, $v_{g,j}$, correspond à la vitesse moyenne statistique à laquelle se déplacent les phonons dans le milieu [11].

$$v_{g,j}(\omega) = \nabla_K \omega = \frac{d\omega_j}{dK} \quad (1.13)$$

La **vitesse de phase** $v_{\varphi,j}$ correspond à la vitesse à laquelle se déplace la phase de l'onde qui se propage dans le milieu.

$$v_{\varphi,j}(\omega) = \frac{\omega_j}{K} \quad (1.14)$$

Dans la suite de ce mémoire, la vitesse de groupe sera référencée sans l'indice g : $v_j(\omega)$. Il ne sera précisé que si une confusion est possible.

1.2.3 Répartition des phonons

Les relations de dispersion donnent les couples $(\mathbf{K}, \omega)$ autorisés pour les phonons dans un matériau. On cherche maintenant à connaître le nombre et la répartition spectrale des phonons au sein du matériau. On a pour cela recours d'une part à la notion de *densité d'états accessibles* $\mathcal{D}$ et d'autre part à la fonction de distribution, f .

Note : Le calcul suivant est mené pour une seule polarisation. Chacune des polarisations influe sur $\mathcal{D}$ qui dépend des relations de dispersion.

La densité d'états s'obtient en comptant le nombre de modes compris dans une calotte de sphère comprise entre les rayons K et $K + dK$ (figure 1.7). Etant donné le très grand nombre de modes, il est possible de considérer que la répartition est continue. La densité d'états qui en découle est donnée par³ :

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{K^2(\omega)}{2\pi^2 v(\omega)} \quad (1.15)$$

Les mesures expérimentales de $\mathcal{D}$ mettent en évidence des singularités correspondantes aux bords de zones de Brillouin et aux bandes interdites. Ces points sont appelés singularités de

3. Le détail des calculs permettant d'aboutir à cette relation est donné en annexe B.

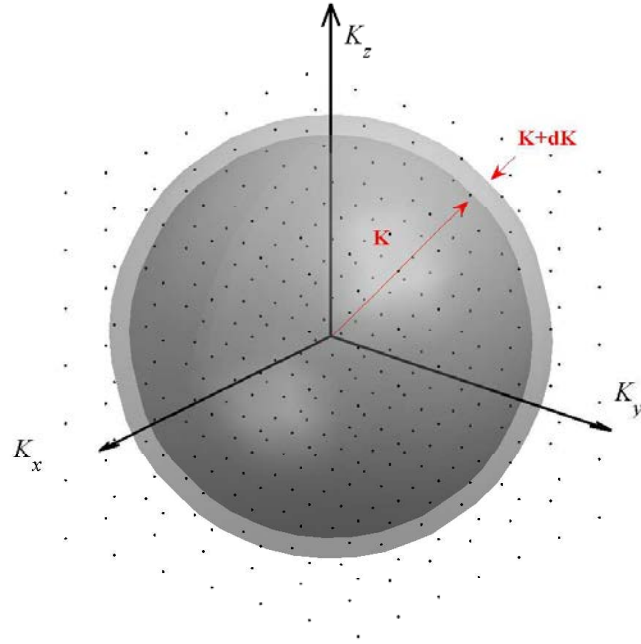


FIGURE 1.7: Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre K et $K + dK$.

Van Hove [9]. Ces singularités sont visibles sur la figure 1.8. La densité d'états peut également être calculée par des méthodes numériques de type méthode ab-initio ou dynamique moléculaire [12]. Ces données donnent de précieuses informations sur la façon dont les phonons peuplent un matériau. La figure 1.8 représente la densité d'états réelle du silicium, obtenue par Al Alam [13] à partir de la méthode de la fonctionnelle densité [14].

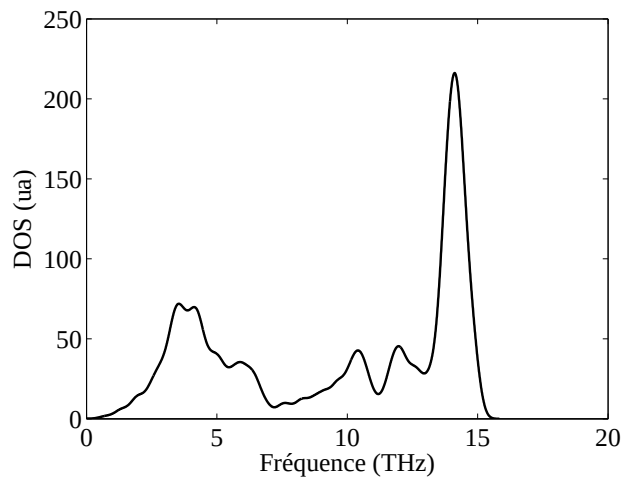


FIGURE 1.8: Représentation de l'allure de la densité d'états réelle. Les ruptures de pentes sont les singularités de Van Hove.

Les phonons sont des bosons⁴. Le nombre moyen de phonons par mode est donc donné par la statistique de Bose-Einstein :

$$f^0(\omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.16)$$

Le nombre de phonons par polarisation, j , par pulsation ω en fonction de la température T est alors donné par le produit

$$N_j(\omega, T) = f^0(\omega, T) \times \mathcal{D}_j(\omega) \quad (1.17)$$

La figure 1.9 donne une représentation normée de l'évolution des populations des phonons en fonction de la pulsation à plusieurs températures. A 10 K, les phonons sont répartis selon une distribution de Maxwell. Seuls les états de plus faibles énergies sont atteints. Lorsque la température augmente les niveaux de plus hautes énergies se peuplent. A partir d'environ 300 K et jusqu'à 1000 K l'évolution est négligeable. Seul le nombre total de phonons augmente sensiblement. Dans cet intervalle, les phonons les plus nombreux sont les phonons de bords de zone de Brillouin polarisés TA, avec une faible vitesse de groupe et, par conséquent, une densité d'états élevée.

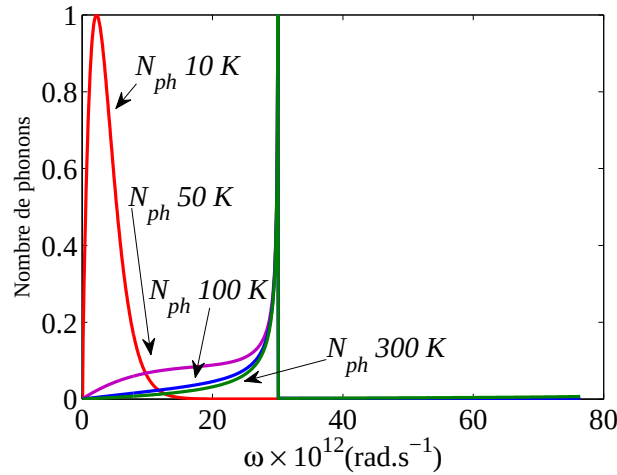


FIGURE 1.9: Comparaison des répartitions spectrales des phonons entre plusieurs températures pour le silicium. Les courbes sont toutes normées par leur valeur maximale.

4. Les particules de spin entier sont des bosons alors que les particules de spin demi-entier sont des fermions. Les articles de Levine [15] et de Minasyan [16] donnent des éléments de réflexion sur la valeur exacte du spin du phonon.

Synthèse

Les phonons transportent la chaleur dans les semi-conducteurs. Ils sont caractérisés par

- leur énergie $\hbar\omega$
- leur quantité de mouvement $\hbar K$
- et leur polarisation.

Ces grandeurs sont données par les relations de dispersion. Le nombre de phonons dans un volume de cristal donné dépend de la température.

1.2.4 Temps de relaxation

Les phonons sont soumis à des collisions qui ont pour résultat de modifier leurs propriétés. Ces modifications peuvent entraîner un changement d'énergie, de polarisation et de vecteur d'onde. L'intervalle de temps moyen entre chacun de ces événements de diffusion - aussi dénommés collisions - est appelé temps de relaxation, τ . De la même manière, on peut définir la distance moyenne entre deux collisions, appelée *libre parcours moyen* tel que $\Lambda = \tau \times v$. Dans un cristal de grande dimension, on distingue les processus de diffusion suivants :

- collision avec les frontières
- diffusion par les défauts (par exemple, en raison de dopages) de la structure cristalline
- processus anharmoniques à trois phonons (ou plus).

Collision avec les frontières

Les phonons évoluent à l'intérieur d'une structure. Si le volume est de grandes dimensions, les collisions entre un phonon et une des frontières du milieu est un événement rare. Ce phénomène n'est plus négligeable lorsqu'on s'intéresse à des structures dans lesquelles la dimension caractéristique L est inférieure ou du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen ($L \leq \Lambda$).

A la différence d'un photon, un phonon est confiné au milieu cristallin dans lequel il se propage. Il ne peut s'échapper d'un milieu solide. Une fois à la frontière, il est par conséquent réfléchi. Selon l'état de surface - et la fréquence du phonon - la réflexion sera soit spéculaire (miroir), soit diffuse (direction de propagation aléatoire dans l'espace cristallin). Si la longueur d'onde⁵ du phonon incident est inférieure à la taille moyenne des rugosités de surface, la réflexion est diffuse - spéculaire dans le cas inverse.

On caractérise cette réflexion par le paramètre de specularité p [17] :

$$p = \exp\left(-\frac{16\pi^3\delta^2}{\lambda^2}\right) \quad (1.18)$$

δ est la taille caractéristique des rugosités et λ la longueur d'onde d'un phonon. Si p vaut 1, alors la réflexion est spéculaire. Si au contraire p est proche de 0 alors elle est complètement diffuse. Les cas intermédiaires sont eux plus complexes à traiter. Une approche MC se prête bien à ce genre de considérations. Cependant, aux températures auxquelles nous travaillons, $p \sim 0$. En effet, à 300 K, la longueur d'onde caractéristique peut s'évaluer comme étant $\lambda = \hbar v_s / (k_B T)$ [18]

5. La longueur d'onde d'un phonon est définie dans la partie 3.3.5.

où h est la constante de Planck, v_s la vitesse du son et k_B la constante de Boltzmann. La vitesse du son dans le silicium peut être évaluée à partir des courbes de dispersion. On la définit alors comme la vitesse de groupe des phonons en centre de zone : 8480 m.s^{-1} pour les phonons LA et 5860 m.s^{-1} pour les phonons TA [19]. La longueur d'onde maximale est obtenue en prenant la vitesse de phonons LA. C'est donc cette valeur que nous considérons et qui conduit à une longueur d'onde $\lambda \sim 1,4$ nanomètres (4 nanomètres à 100 K). Si les rugosités sont de l'ordre du nanomètre - ce qui est un excellent état de surface -, le paramètre de spécularité est de l'ordre de 10^{-216} (10^{-54} à 100 K). Par conséquent, les réflexions avec les frontières du milieu sont toujours considérées comme étant diffuses, dans cette étude.

Les réflexions sur les frontières sont considérées élastiques (conservation de l'énergie), c'est-à-dire que le phonon conserve sa fréquence : $\omega = \omega'$. De plus, sa polarisation est supposée inchangée. Seul son vecteur d'onde (caractérisant la direction de propagation dans l'espace réciproque) est modifié.

Le temps de relaxation associé à ce processus pour un phonon est indépendant de la température du milieu. On l'exprime généralement sous la forme :

$$\tau_{F,j}^{-1}(\omega) = v_j(\omega)/L \times F \quad (1.19)$$

F est un paramètre qui permet de prendre en compte la géométrie du milieu. Il représente l'inverse du pourcentage de diffusion isotrope sur les frontières du milieu [20]. Ce paramètre est souvent délicat à estimer lorsque la géométrie de la structure est compliquée. Les collisions avec les frontières jouent un rôle particulièrement important lorsqu'on cherche à diminuer la conductivité d'un matériau. En effet, lorsque les dimensions sont faibles, la conductivité thermique n'est plus une propriété intrinsèque du matériau mais devient une fonction explicite de ses dimensions [21].

Diffusion par les impuretés

Un cristal est théoriquement un milieu périodique infini. En réalité, le milieu, d'une part, est fini, d'autre part présente des irrégularités. Des atomes peuvent manquer dans le motif, il s'agit de lacunes. Des atomes étrangers peuvent prendre la place d'atomes constituant normalement le réseau : il s'agit de substitutions. Ces deux irrégularités ponctuelles induisent des variations de masse et sont responsables d'un phénomène de diffusion.

D'autres types de défauts non ponctuels existent (dislocation, joint de grain), mais nous ne les considérons pas dans cette étude. A l'instar des réflexions par les frontières du milieu, cette diffusion est élastique - la polarisation est également conservée - et modifie seulement la direction de propagation du phonon. La dimension des impuretés est la taille de l'atome. La diffusion est de type Rayleigh puisque les diffuseurs sont petits par rapport à la longueur d'onde des phonons. Le temps de relaxation s'exprime

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

où B_I est un paramètre ajustable qui dépend de la concentration en impuretés du matériau, des contraintes induites par la présence d'atomes étrangers et des imperfections de la structure du cristal [22, 23]. La diffusion par les frontières et celle par les impuretés dominent la diffusion aux faibles températures, c'est-à-dire quand la température est inférieure à quelques dizaines de Kelvins.

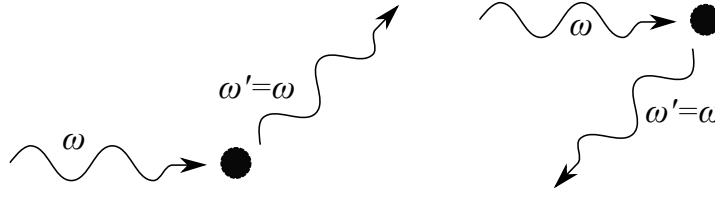


FIGURE 1.10: Diffusion d'un phonon par une impureté, vers l'avant (gauche), vers l'arrière (droite).

Diffusion entre phonons

Les mécanismes de diffusion avec les impuretés et les frontières de la structure ne changent pas l'énergie des phonons. Ils ne permettent donc pas d'établir l'équilibre thermique dans un cristal massif [9].

Les phonons interagissent entre eux. Les collisions entre phonons proviennent du fait que les forces interatomiques ne sont pas purement harmoniques [8]. Les forces anharmoniques ont pour conséquences d'engendrer des processus collisionnels à trois phonons (ou plus) qui vont modifier leurs caractéristiques. Si on considère un mécanisme ternaire, un phonon peut se combiner avec un autre phonon en un troisième. Inversement, un phonon peut se décomposer en deux autres phonons. On distingue deux types de processus ternaires : les processus dits normaux ou *processus-N*, et les processus dits umklapp ou *processus-U*⁶.

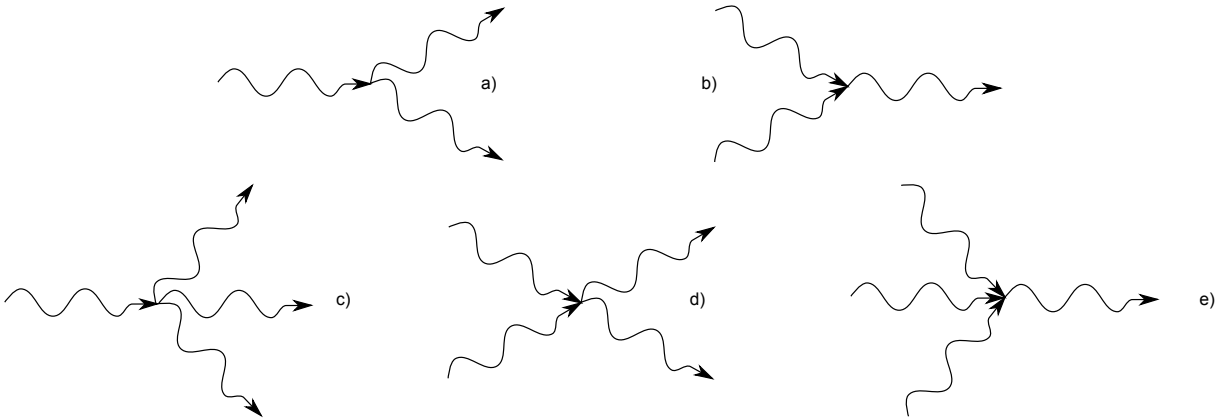


FIGURE 1.11: Effets anharmoniques à trois phonons a) un phonon se dissocie en deux et b) deux phonons se recombinent en un, et à quatre phonons c) à e).

Processus Normaux Les processus-N sont des mécanismes de collision conduisant à la dissociation ou la recombinaison entre phonons. L'impulsion et l'énergie sont conservées. Nous ne considérons que des processus d'ordre 3 comme cela est fait dans la plupart des études⁷. Les processus d'ordre supérieur doivent être pris en compte quand la température est très élevée.

6. Umklapp signifie retournement en allemand.

7. Afin de définir, mathématiquement, un état fondamental stable, c'est-à-dire un état où l'énergie est minimale, il est cependant nécessaire de considérer des processus d'ordre pair. Une étude de l'influence des processus d'ordre 4 permettrait de s'assurer que leur contribution est suffisamment faible pour être négligeable aux températures considérées dans notre étude. [8].

Plus la température augmente, plus les processus faisant intervenir plusieurs phonons peuvent avoir lieu. En effet, à haute température, une mesure du nombre d'états est donnée par l'équation (1.17). Son évolution avec la température est donnée par la fonction de Bose-Einstein qui à haute température est proportionnelle à T

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \sim \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (1.21)$$

Puisqu'un phonon a plus de chance d'être diffusé par un autre phonon si leur nombre augmente, l'occurrence des processus anharmonique croît avec la température.

La conservation de la fréquence et celle de l'impulsion se résument par

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 &= \mathbf{K}_3 \\ \omega_1 + \omega_2 &= \omega_3 \end{aligned} \quad (1.22)$$

Dans ce cas, la norme du vecteur $\mathbf{K}_3$ doit être inférieure à la valeur de $2K_{\max}$. Si tel n'est pas le cas, le processus est qualifié de umklapp. Comme les processus normaux conservent l'impulsion, ils ne contribuent pas à la limitation de la conductivité thermique qui est par nature un phénomène résistif.

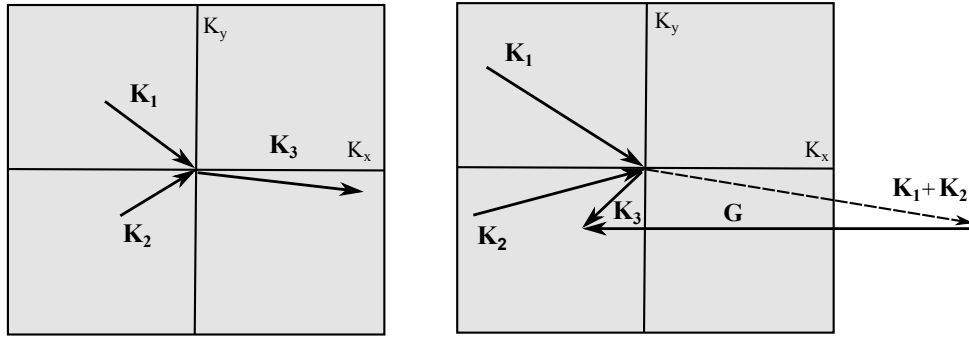


FIGURE 1.12: Processus-N (gauche) et processus-U (droite) dans un réseau carré à deux dimensions. La surface grisée représente la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque [9].

Processus Umklapp Lors d'un processus-U, la conservation de l'énergie est toujours respectée mais la conservation de l'impulsion ne l'est plus. Ces processus sont résistifs et sont à l'origine de la conductivité thermique à haute température. Ces processus ne conservent pas la quantité de mouvement et peuvent être décrits

•

par

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 &= \mathbf{K}_3 + \mathbf{G} \\ \omega_1 + \omega_2 &= \omega_3 \end{aligned} \quad (1.23)$$

où $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque de norme $2\pi/a$. Ainsi, tous les modes n'ont pas la possibilité de participer à un processus umklapp, puisque leur vecteur d'onde doit être suffisamment grand. A basse température, seuls les modes de faibles énergies, donc de faibles vecteurs

d'onde sont peuplés. A mesure que la température augmente, les niveaux d'énergie plus élevés se peuplent. La fréquence étant une fonction globalement croissante du vecteur d'onde, la probabilité d'avoir un processus umklapp augmente. Ainsi, la conductivité thermique diminue quand la température croît.

La figure 1.12 schématise la différence entre ces deux processus dans le cadre d'une collision à 3 phonons. Lors d'un processus-U, le phonon se trouve diffusé dans le demi-espace duquel il provient (il reste dans la même zone si le processus est normal). Il subit ainsi un retournement qui limite le transport de l'énergie dans le cristal est donc la conductivité du matériau.

Expressions analytiques des temps de relaxation : Puisque l'occurrence des processus anharmoniques dépend de la température, qui détermine la population des différents niveaux, et de la fréquence (vecteur d'onde) qui indique dans quelle mesure un mode peut subir un retournement, les temps de relaxation liés aux collisions entre phonons ont une dépendance spectrale autant que thermique. Le calcul des temps de relaxation peut s'avérer complexe sur le plan théorique [24, 25]. Selon les matériaux étudiés et les méthodes utilisées, différentes expressions peuvent être considérées [26, 27, 28, 29]. Dans le cadre de notre étude, nous choisissons de travailler avec le formalisme des temps de relaxation établis par Holland [19] qui donne une description précise et cohérente des mécanismes de diffusion.

$$\begin{aligned}
 \tau_{N_{LA}}^{-1} &= B_L \omega^2 T^3 \\
 \tau_{N_{TA}}^{-1} &= B_{TN} \omega T^4 \\
 \tau_{U_{LA}}^{-1} &= B_L \omega^2 T^3 \\
 \tau_{U_{TA}}^{-1} &= \begin{cases} 0 & \text{si } \omega < \omega_{12}, \\ B_{TU} \frac{\omega^2}{\sinh \frac{\hbar \omega}{k_B T}} & \text{sinon} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

où ω_{12} est la fréquence de la branche TA telle que $K = \frac{K_{\max}}{2}$.

Temps de relaxation total

Les processus de diffusion sont tous considérés comme étant indépendants. Par conséquent, on peut établir le temps de relaxation total à l'aide de la règle de Matthiesen [18] :

$$\tau(\omega, T, j)^{-1} = \tau_{F,j}(\omega)^{-1} \tau_I(\omega)^{-1} + \tau_N(\omega, T, j)^{-1} + \tau_U(\omega, T, j)^{-1} \tag{1.25}$$

Les figures 1.13 montrent que l'augmentation de la température induit une diminution du temps collisionnel. A 300 K, le plus petit temps de relaxation vaut approximativement 2,4 picosecondes ($2,4 \cdot 10^{-12}$ s). Plus le temps de relaxation est petit, plus les processus de diffusion sont fréquents.

En réalité, la conductivité thermique n'est pas une fonction monotone de la température. Elle passe par un maximum aux alentours de 100 K pour le Si et le Ge qui s'explique par la concurrence des mécanismes de diffusion par les impuretés et les frontières avec les processus ternaires. Pour un cristal massif à basse température, la conductivité est une fonction croissante proportionnelle à T^3 . Elle décroît ensuite selon une fonction en $1/T$ [8].

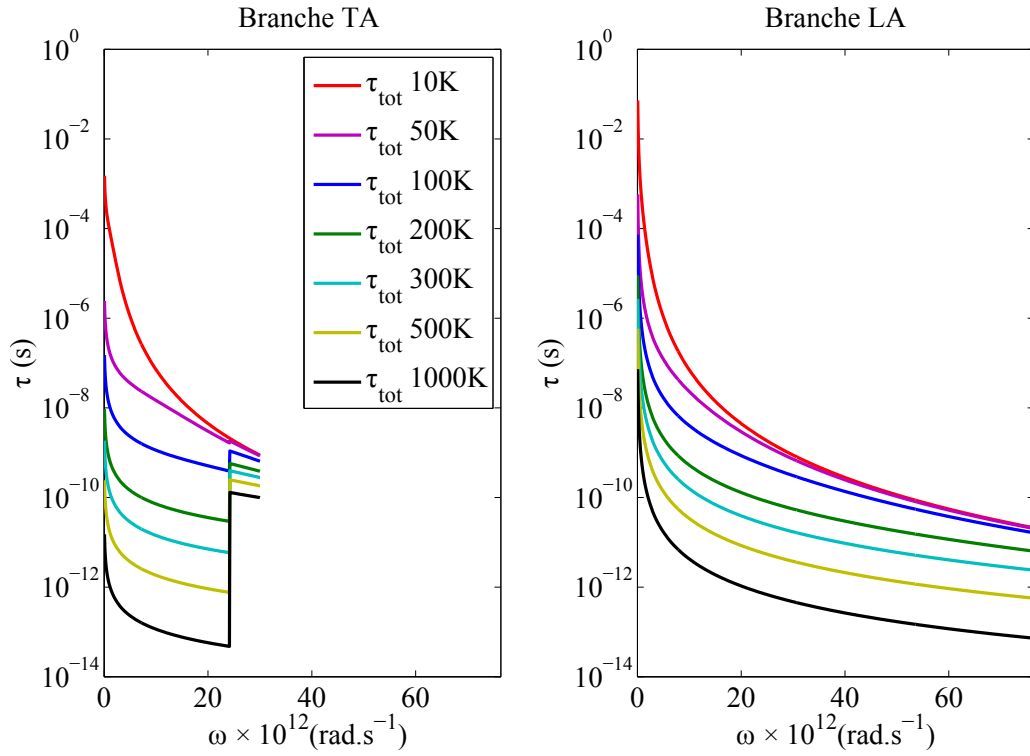


FIGURE 1.13: Temps de relaxation total pour les deux polarisations dans le silicium pour des températures comprises entre 10 K et 1000 K.

Synthèse

Quatre processus diffusent majoritairement les phonons et conduisent à l'établissement de la conductivité thermique dans les semi-conducteurs :

- diffusion par les **frontières**,
- par les **impuretés** et
- les processus **normaux** et **umklapp**.

Les processus de diffusion peuvent être exprimés à l'aide de temps de relaxation.

1.3 Propriétés thermiques

A partir de l'étude des propriétés microscopiques du matériau, il est possible de déterminer certaines de ses grandeurs macroscopiques mécaniques et thermiques. Ainsi, l'énergie d'un cristal est principalement constituée des énergies individuelles de ces quanta. A partir de ce point, il est aisé de définir à la fois la capacité thermique et la conductivité thermique.

1.3.1 Énergie

Un phonon de fréquence ω a une énergie $\hbar\omega$. Pour avoir accès à la totalité de l'énergie comprise dans un volume, il suffit de compter toutes les modes et de sommer leurs énergies individuellement.

$$E(T) = \sum_j \int_0^\infty \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) f^0(\omega, T) d\omega \quad (1.26)$$

La connaissance de la température implique la connaissance de l'énergie contenue dans le volume de cristal. Réciproquement, la connaissance de l'énergie permet d'accéder à la température. En effet, comme le montre la figure 1.14, la fonction donnée par l'équation (1.26) est une bijection sur $[0; +\infty[$.

1.3.2 Capacité thermique

La capacité thermique définit la propriété d'une matériau à céder - réciproquement emmagasiner - de la chaleur, sous l'effet d'une variation de sa température. On la définit comme la dérivée de l'énergie par rapport à la température à volume constant :

$$\begin{aligned} C(T) &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \\ &= \sum_j \int_0^\infty \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right) d\omega \\ &= \sum_j \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \mathcal{D}_j(\omega) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega \\ &= \sum_j \int_0^\infty \mathcal{C}_j(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) f^0(\omega, T) d\omega \end{aligned}$$

La capacité thermique est une fonction monotone croissante de la température. Sa valeur tend de façon asymptotique vers un maximum qui correspond à la valeur prédite par le modèle de Dulong et Petit ($C = 3R$ [30]). A basse température, la capacité thermique tend vers 0 selon une loi en T^3 . Ce résultat se retrouve en effectuant un développement limité au voisinage de 0. A haute température, le calcul de C nécessite de prendre en compte les branches acoustiques et surtout les branches optiques.

1.3.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique est une mesure de la capacité qu'a un matériau à conduire la chaleur lorsqu'il est soumis à une différence de température. Une conductivité nulle correspond à un matériau qui ne conduit pas du tout la chaleur. Les matériaux à faible conductivité thermique sont appelés isolants.

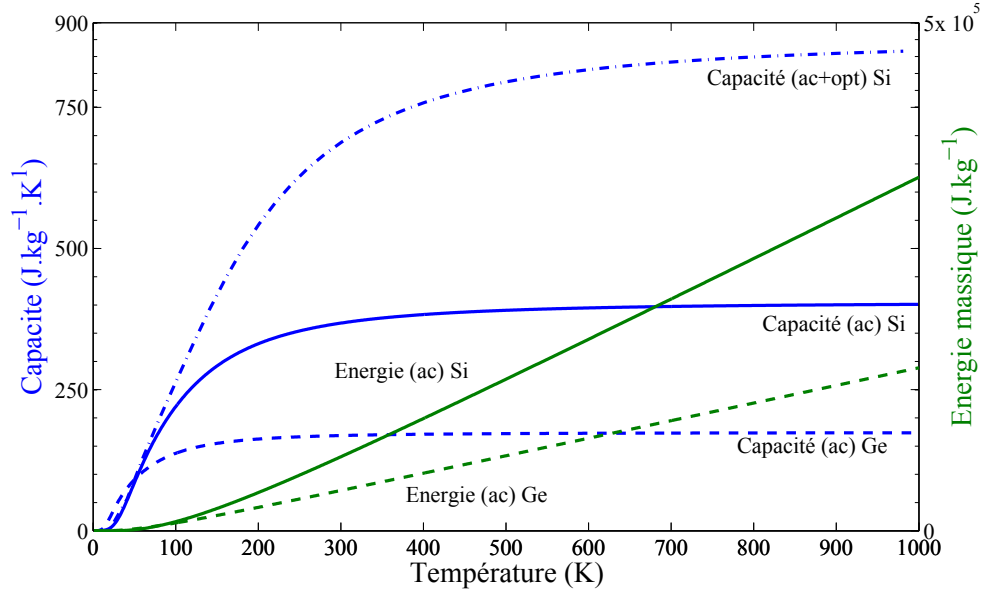


FIGURE 1.14: Evolution de l'énergie massique et de la capacité thermique du silicium et du germanium en fonction de la température. Les branches acoustiques (ac) ne suffisent pas pour retrouver les valeurs expérimentales de la capacité thermique, il faut ajouter les branches optiques (opt). L'énergie est rapportée à un kilogramme de chaque matériau.

Théorie cinétique

Du point de vue macroscopique, le transport de la chaleur est diffusif et on définit la densité de flux transporté par conduction à partir de l'équation de Fourier. La densité de flux étant directement proportionnelle à la conductivité thermique $k(T)$

$$\varphi = -k(T)\nabla T \quad (1.27)$$

Pour caractériser $k(T)$ il existe une théorie simple appelée « théorie cinétique » par analogie avec la théorie cinétique des gaz. L'idée principale est de suivre le déplacement des phonons considérés comme des particules ponctuelles, dans un milieu cristallin, afin d'établir une relation entre la conductivité, la capacité, la vitesse des porteurs et leur libre parcours moyen. La vitesse des phonons est considérée constante et peut être choisie comme étant la vitesse du son, v_s (cf paragraphe 1.3.4) :

$$k(T) = \frac{1}{3}C(T)v_s\Lambda(T) \quad (1.28)$$

ou encore

$$k(T) = \frac{1}{3}v_s^2\tau(T)C_V(T) \quad (1.29)$$

Une preuve de ce résultat est donnée à l'annexe A.

Ce modèle reste simple et ne prend en compte ni la variation de la vitesse avec le vecteur d'onde ni la polarisation. Néanmoins, il est possible d'en tirer quelques conclusions importantes.

La conductivité est proportionnelle à la vitesse de groupe. Par conséquent les phonons optiques qui se déplacent avec des vitesses de groupes très faibles, voire quasiment nulles, ne contribuent que très peu à la conductivité. Notre étude portant sur la conductivité thermique, les seuls phonons considérés dans la suite seront les phonons acoustiques. De plus, si l'on peut évaluer le

libre parcours moyen collisionnel des phonons, on obtient avec ce modèle une estimation de la conductivité thermique.

1.3.4 Vitesse moyenne

L'expression (1.29) suppose que l'on puisse définir une vitesse représentative des porteurs de chaleur en tenant compte de l'existence des différentes branches de polarisation. On utilise généralement la vitesse du son qui peut être définie de plusieurs façons.

- Vitesse maximale dans le massif, c'est-à-dire la vitesse en centre de zone des phonons LA, soit

$$v_s = v_{LA}(\omega = 0) \quad (1.30)$$

- ou comme le suggère les travaux d'Asheghi [23]

$$v_s = \frac{3}{2/v_{TA} + 1/v_{LA}} \quad (1.31)$$

où les vitesses v_{LA} et v_{TA} sont évaluées au centre de zone de Brillouin.

- En tenant compte de l'évolution de la répartition des phonons avec la température, on peut également définir une vitesse moyenne des phonons à l'aide de la relation

$$v_s(T) = \frac{\sum_j \int_0^\infty v_j(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) f^0(\omega, T) d\omega}{\sum_j \int_0^\infty \mathcal{D}_j(\omega) f^0(\omega, T) d\omega} \quad (1.32)$$

Cette façon de moyenner peut s'appliquer d'une manière générale à toute grandeur dépendant de la fréquence des porteurs de chaleur. La dépendance en température est issue de la prise en compte de la distribution de Bose-Einstein. Cette démarche est utilisée au paragraphe 1.3.6 pour déterminer les valeurs moyennes spectrales en fonction de la température pour le libre parcours moyen, le temps de relaxation et la longueur d'onde (au chapitre 3).

1.3.5 Conductivité thermique - Modèle de Holland

Le modèle présenté ici est celui élaboré par Holland [19] faisant suite aux travaux de Callaway [31]. Ce modèle semi-analytique décrit bien les phénomènes et permet de calculer avec des hypothèses simples la conductivité en fonction de la température pour les matériaux massifs dont les phonons sont les principaux porteurs de chaleur.

Les paramètres B_L , B_{TN} , B_{TU} et B_I des temps de relaxation sont ajustés à partir de la courbe empirique donnant la conductivité en fonction de la température. Cette méthode consiste à définir trois conductivités k_{TN} , k_{TU} et k_L dont la somme définit la conductivité thermique du matériau considéré. Ces trois conductivités prennent en compte les interactions avec les frontières et avec les impuretés en plus d'être sélectives par rapport à la polarisation et aux processus- N et U mis en jeu.

Présentation de la méthode

En sommant sur les polarisations et l'ensemble des vecteurs d'onde, la relation (1.29) donnant la conductivité thermique prend la forme générale :

$$k = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{\mathbf{K}} v_j^2 \tau_j(\mathbf{K}) C_j(\mathbf{K}) f(\mathbf{K}) d\mathbf{K} \quad (1.33)$$

où f est une fonction de distribution des phonons indépendante de la direction. Callaway en 1959 propose une formulation qui prend en compte les temps de relaxation des différents processus de diffusion et non plus un temps de relaxation global [31].

Holland [32] reprend les travaux de Callaway mais considère en plus les polarisations et les effets liés à la température. Il réécrit la conductivité comme la somme des contributions de chaque polarisation acoustique :

$$k = k_{TA} + k_{LA}$$

où

$$k_{TA} = \frac{2}{3} \int_0^{\theta_{TA}} \frac{C_T T^3 x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{\tau_{TA}^{-1}} dx \quad (1.34a)$$

$$k_{LA} = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_{LA}} \frac{C_L T^3 x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{\tau_{LA}^{-1}} dx \quad (1.34b)$$

avec $j = TA, LA$ les polarisations, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, $\theta_j = \frac{\hbar\omega_j}{k_B}$ et $C_i = \frac{k_B}{2\pi^2 v_i} (\frac{k_B}{\hbar})^3$. Les temps de relaxation sont pris en appliquant les expressions (1.24) du paragraphe précédent aux termes de frontière et d'impuretés utilisés par Callaway.

Il définit les conductivités par polarisation et par processus en séparant les intégrales (1.34a) et (1.34b) telles que

- k_{TN} est la conductivité des modes transverses due aux processus-N
- k_{TU} est la conductivité des modes transverses due aux processus-U
- k_L est la conductivité des modes longitudinaux due aux processus normaux et umklapp

et prennent alors les formes

$$k_{TN} = \frac{2CT^3}{3} \int_0^{x_1} \frac{f(x)}{\frac{V_b}{FL} + \alpha x^4 T^4 + \beta_{TN} x T^5} dx \quad (1.35)$$

$$k_{TU} = \frac{2CT^3}{3} \int_{x_1}^{x_2} \frac{f(x)}{\frac{V_b}{FL} + \alpha x^4 T^4 + \beta_{TU} \frac{x^2 T^2}{\sinh(x)}} dx \quad (1.36)$$

$$k_L = \frac{CT^3}{3} \int_0^{x_3} \frac{f(x)}{\frac{v_s}{FL} + \alpha x^4 T^4 + \beta_L x^2 T^5} dx \quad (1.37)$$

$$k = k_{TN} + k_{TU} + k_L \quad (1.38)$$

où

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad C = \frac{k_B^4}{2\pi^2 v_s \hbar^3} \quad f(x) = \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} \quad (1.39)$$

$$\alpha = B_I \frac{k_B^4}{\hbar^4}$$

$$\beta_{TN} = \frac{B_{TN} k_B}{\hbar} \quad \beta_{TU} = \frac{B_{TU} k_B^2}{\hbar^2} \quad \beta_L = \frac{B_L k_B^2}{\hbar^2}$$

Notons que puisque les temps de relaxation LN et LU sont égaux (équations 1.24), la conductivité longitudinale k_L n'est pas décomposée en $k_{LN} + k_{LU}$.

Dans chacune des intégrales définies ci-dessus, les termes $\frac{v_s}{FL}$ et $\alpha x T^4$ traduisent respectivement la diffusion due aux frontières et celle due aux impuretés. La figure 1.15 montre la contribution de chacune des conductivités « par processus » sur la conductivité totale pour le silicium.

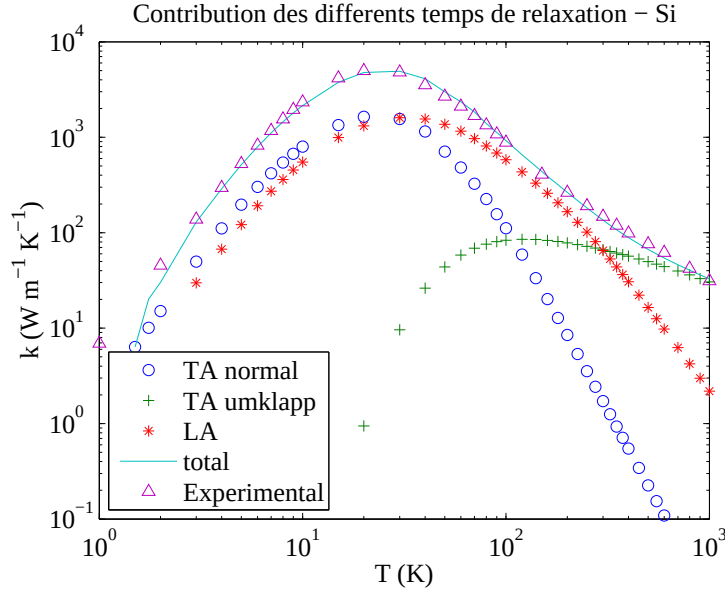


FIGURE 1.15: Contribution des différents temps de relaxation sur la conductivité du silicium d'après les données expérimentales [33].

La conductivité à basse température est dominée par les effets de bord et les impuretés. Ainsi, à basse température, environ 10 K, la courbe est ajustée en jouant sur les paramètres F , L étant la longueur du cristal utilisé pour la mesure ; puis jusqu'à une centaine de kelvins à l'aide de B_I . Quand la température augmente, entre environ 100 et 250 K on ajuste ensuite avec B_{TN} puis B_L . Enfin, à haute température, on ajuste avec le paramètre restant B_{TU} .

Note : Les valeurs des constantes utilisées pour réaliser cette courbes sont données au chapitre suivant.

1.3.6 Grandeurs moyennes

Les vitesses, libres parcours moyen et temps de relaxation permettent de caractériser le déplacement des phonons dans une structure. Chacune de ces grandeurs dépend de la fréquence, de la polarisation et de la température.

Afin de mieux se rendre compte des ordres de grandeurs en jeu, nous pouvons définir des valeurs moyennes en fonction de la température.

Soit X une grandeur quelconque dépendant de la fréquence ω , de la polarisation j , et suivant une distribution dépendant de la densité $\mathcal{D}$ et de la distribution de Bose-Einstein f^0 . On définit sa valeur moyenne en fonction de la température par polarisation à partir de l'intégrale :

$$\bar{X}_j(T) = \frac{\int_0^{\omega_{\max,j}} X_j(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max,j}} \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega} \quad (1.40)$$

On peut également définir une valeur moyenne totale sur les polarisations en sommant chaque branche⁸ :

$$\bar{X}(T) = \frac{\sum_j \int_0^{\omega_{\max,j}} X_j(\omega) \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega}{\sum_j \int_0^{\omega_{\max,j}} \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega} \quad (1.41)$$

La figure 1.16 donne l'évolution de ces moyennes pour le libre parcours moyen, le temps de relaxation et la vitesse de groupe pour le silicium et le germanium. Ces courbes sont tracées à partir des relations de dispersion présentées au chapitre suivant et dans l'hypothèse d'un milieu isotrope (courbe de dispersion du plan [100]).

Pour les deux semi-conducteurs, il est clair que les grandeurs moyennes n'évoluent plus au delà d'une certaine température. Cela est à mettre en relation avec la variation de la répartition de phonons en fonction de la température visible sur la figure 1.16. En effet, la distribution ne varie que peu au-delà de 300 K. De plus, il est intéressant de remarquer que le germanium est un matériau dans lequel d'une part, les phonons se propagent moins vite que dans le silicium (vitesse moyenne plus faible) et d'autre part que les phénomènes de collisions, y sont plus nombreux (libre parcours moyen plus petit). Un calcul rapide à l'aide de la relation de la conductivité établie dans le cadre de la théorie cinétique équation (1.28) nous informe donc immédiatement que la conductivité du germanium (environ 60 W.m⁻¹.K⁻¹) est bien plus faible que celle du silicium (environ 148 W.m⁻¹.K⁻¹)⁹.

Synthèse

La population des phonons dépendant de la température, de la fréquence et de la polarisation, toutes les grandeurs les caractérisant en dépendent aussi :

- population
- libre parcours moyen
- vitesse
- capacité thermique
- temps de relaxation
- conductivité.

Définir des grandeurs moyennes peut alors s'avérer délicat. De plus, si le milieu est soumis à des variations de température, l'ensemble des propriétés dépend de la position.

8. On prendra soin de compter les deux branches transverses acoustiques.

9. Notons qu'avec cette approche, les valeurs de libre parcours moyen sont très proches de celles données par Dhruv et al. [34] (270 nm pour le silicium ; 200 nm pour le germanium à 300 K).

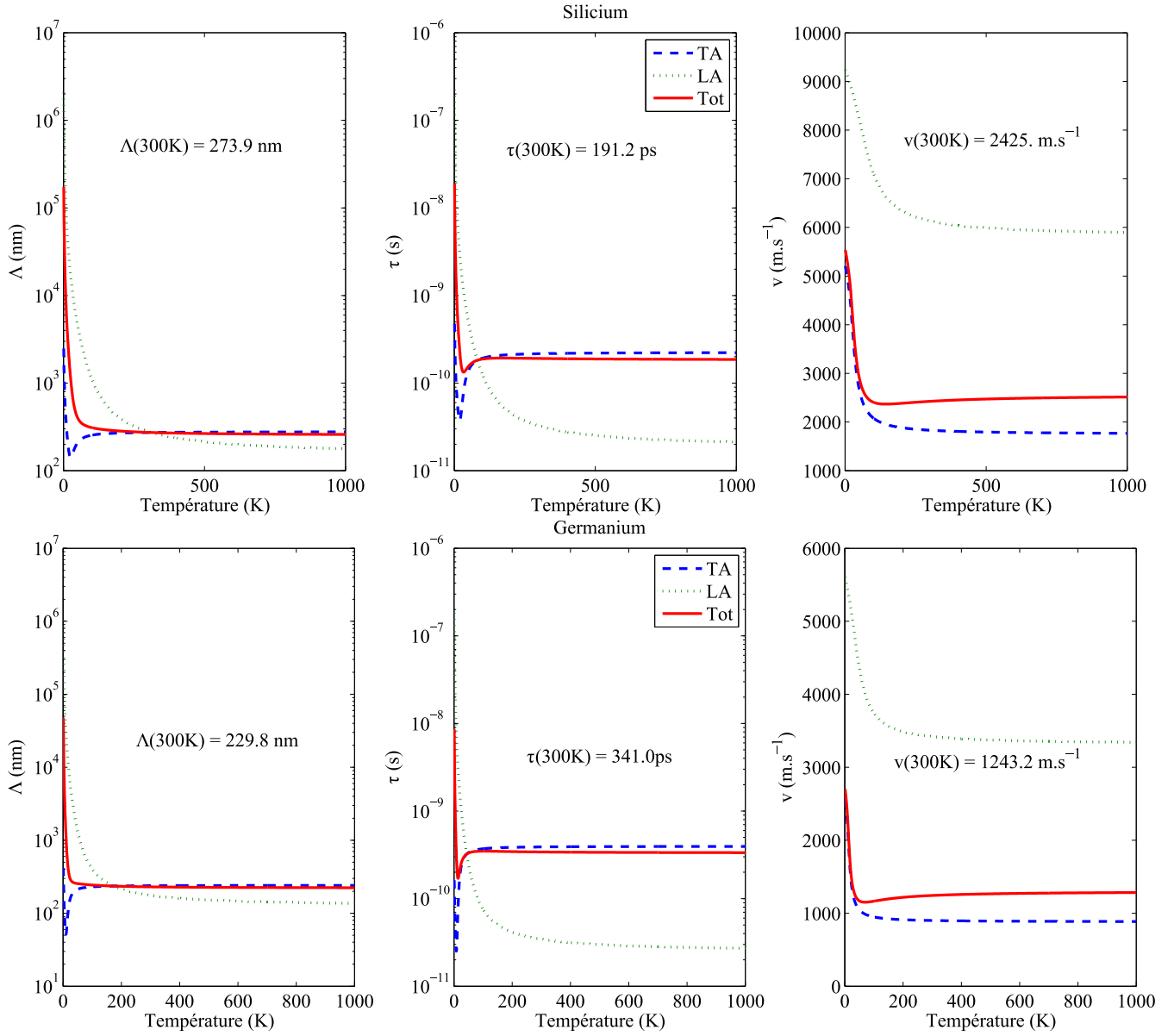


FIGURE 1.16: Evolution des grandeurs moyennes spectrales pour le silicium et le germanium.

1.4 Équation de Boltzmann

1.4.1 Du massif à la nanostructure

L'étude des transferts de chaleur par conduction constitue un domaine de recherche « vaste » et les équations la régissant à l'échelle macroscopique pour différentes géométries et conditions aux limites sont établies de longue date. Néanmoins, leur résolution n'est possible analytiquement que dans certains cas précis. Par ailleurs, si l'étude du régime stationnaire est globalement aisé, le régime transitoire est souvent plus complexe à décrire.

Au-delà de la difficulté purement mathématique de résolution de ces équations se pose également la question de leur domaine d'application. Cet avant-propos présente les limites des équations macroscopiques et pourquoi il est nécessaire, lorsque l'on réduit les échelles autant spatiales que temporelles, de les corriger, de les améliorer voire d'en établir de nouvelles.

L'approche classique macroscopique décrit les transferts thermique par un bilan d'énergie qui prend la forme de l'équation de la chaleur

$$\rho C \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \rho C \mathbf{v} \cdot \nabla T(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \varphi(\mathbf{r}, t) - \operatorname{div} \varphi_r(\mathbf{r}, t) + \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \quad (1.42)$$

où $\mathbf{v}$ est le vecteur vitesse d'un écoulement s'il y a de la convection ; ρ et C sont, respectivement la masse volumique et la capacité thermique ; le second membre est composé, dans l'ordre, des variations spatiales de la densité de flux conductif, de flux radiatif et de la puissance volumique produite (ou extraite) dans le milieu.

Fourier en 1822 [35] détermine expérimentalement la loi qui porte son nom qui relie la conductivité thermique à la densité de flux. Elle décrit des phénomènes diffusifs.

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = -k \nabla T \quad (1.43)$$

De façon générale, la conductivité thermique n'a pas la même valeur dans toutes les directions. On l'exprime sous la forme d'un tenseur $k = \underline{\underline{k}}$. C'est par exemple le cas des matériaux anisotropes, comme le graphite où l'écart de conductivité observé varie d'un rapport 4 entre deux directions.

Dans le cadre de notre étude, seuls les phénomènes de conduction sont considérés et aucune production de chaleur à l'intérieur du domaine n'est envisagée. En utilisant la loi de Fourier pour un matériau solide isotrope l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho C \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \varphi(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot k \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (1.44a)$$

Cette équation implique qu'une différence de température imposée entre deux points d'un matériau établit un flux. Autrement dit, les porteurs de chaleur se mettent en mouvement immédiatement. Or, physiquement, la réponse à toute contrainte ne peut pas être instantanée. Il convient d'apporter une correction pour les courtes échelles de temps.

Cattaneo [36]¹⁰ propose d'introduire un retard sous la forme d'un temps de relaxation τ entre le gradient et le flux :

$$\varphi(\mathbf{r}, t + \tau) = -k \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (1.45)$$

10. D'autres auteurs ont largement contribué à l'établissement de cette équation. Mentionnons par exemple Vernotte [37], Chester [38], Morse et Feshbach [39].

qui après un développement limité à l'ordre 1 conduit à

$$\varphi(\mathbf{r}, t + \tau) \simeq \varphi(\mathbf{r}, t) + \tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \dots \quad (1.46)$$

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \varphi = -k \nabla T \quad (1.47)$$

Le temps de relaxation τ correspond au temps moyen nécessaire à un porteur de chaleur avant d'être diffusé par un processus quelconque. Ceci revient à introduire un retard pour le déplacement des porteurs de chaleur, donc à admettre que les porteurs de chaleur ont une vitesse de propagation finie. On peut exprimer cette vitesse en combinant les équations (1.47) et (1.44a)

$$\begin{aligned} \rho C \frac{\partial T}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left(-k \nabla T - \tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \\ &= k \Delta T + \tau \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \varphi \\ &= k \Delta T + \tau \frac{\partial}{\partial t} \left(-\rho C \frac{\partial T}{\partial t} \right) \\ \frac{\tau \rho C}{k} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\rho C}{k} \frac{\partial T}{\partial t} - \Delta T &= 0 \end{aligned} \quad (1.48)$$

L'équation (1.48) est de la même forme que l'équation des télégraphistes. Elle est connue sous le nom de Equation Hyperbolique de la Conduction de la Chaleur (HHCE pour Hyperbolic Heat Conduction Equation, en anglais). Elle fait apparaître une vitesse de propagation, donnée par la racine carrée de l'inverse du terme devant la dérivée temporelle du second ordre. Soit $v = (k/(\rho C_p \tau))^{1/2}$. Cette vitesse ne doit pas être confondue avec celle du son. Elle correspond à celle d'une onde thermique [40] et on parle alors de « second son »¹¹

1.4.2 Formulation de l'ETB

L'équation de la chaleur s'établit à partir d'un bilan d'énergie à l'échelle macroscopique. Elle est construite sur l'idée que la chaleur diffuse à travers la matière. A l'échelle microscopique, on utilise l'équation de transport de Boltzmann (ETB) établie à partir de la théorie cinétique des gaz pour les phonons. Elle décrit les comportements physiques des systèmes dans lesquels des particules sont en mouvement et peuvent interagir les unes avec les autres via des processus de type collisionnel. Elle décrit aussi bien l'évolution des particules de gaz hors équilibre dans une enceinte fermée que le transport de photons et de phonons. Elle prend en compte à la fois les transferts diffus et les transferts balistiques.

On parle de transfert diffus lorsque la dimension caractéristique du domaine, L , est plus grande que le libre parcours moyen, Λ . Dans ce régime, les quanta (molécules de gaz, photons, phonons, électrons) peuvent subir plusieurs collisions, changements de fréquence, changements de direction avant d'avoir parcouru L . Ceci est typiquement le cas de la conduction thermique dans des matériaux de grandes dimensions.

A l'inverse, le transport est dit balistique lorsque L est plus petit que Λ . Le quantum rencontre les frontières du milieu avant d'avoir pu subir une quelconque interaction. Le rayonnement thermique dans les milieux transparents s'effectue de cette manière.

11. Dans le cas du silicium massif, à 300 K, le second son, d'après la formulation donnée, vaut environ 21 300 m.s⁻¹. Davantage de détails peuvent être trouvés à la référence suivante [41].

Ces deux cas limites interviennent dans le transport des phonons. A basse température, les processus anharmoniques sont quasiment inexistantes et le transport balistique domine. A plus haute température, la tendance s'inverse. Dans tous les autres cas, les deux phénomènes interviennent.

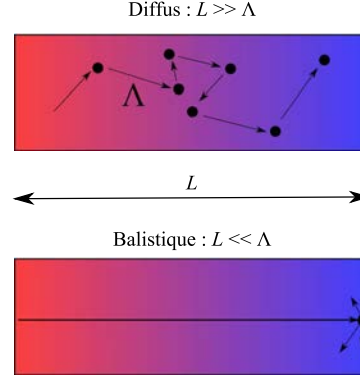


FIGURE 1.17: Illustration du transport diffusif et du transport balistique.

L'évolution temporelle du transport des phonons se propageant en partie de façon balistique et en partie diffusé au sein d'une structure peut se formaliser à l'aide de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_K \omega \cdot \nabla_r f + \mathbf{F} \cdot \nabla_j f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collision}} \quad (1.49)$$

Il s'agit d'une équation de transport qui décrit l'évolution de la fonction de distribution f au cours du temps t dans un volume de contrôle.

- $\frac{\partial f}{\partial t}$ décrit l'évolution temporelle de f
- $\nabla_K \omega \cdot \nabla_r f$ traduit le transport des phonons dans la structure, c'est un terme *advectif*
- $\mathbf{F} \cdot \nabla_j f$ représente l'action de forces extérieures sur les particules résultant d'un champ extérieur. Ce terme est donc nul dans notre étude.

Le second membre, dit « terme collisionnel », permet de prendre en compte l'ensemble des processus de diffusion/collision. Il est généralement difficile à exprimer. La résolution exacte de l'ETB fait partie à l'heure actuelle des sujets de recherches ouverts en mathématiques [42].

1.4.3 Approximation du temps de relaxation

Une des hypothèses les plus courantes pour résoudre l'ETB est de se placer dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation [43]. Cela revient à exprimer le second membre comme une déviation de la fonction de distribution par rapport à son équilibre durant un temps moyen qui correspond au temps de relaxation global du système. Cette hypothèse consiste à effectuer un développement de Taylor à l'ordre 1 du second membre. Ainsi, si la fonction distribution de phonons hors équilibre f est peu différente de la fonction de distribution à l'équilibre et si le temps de relaxation est suffisamment petit, on peut écrire le second membre sous la forme

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collision}} \simeq \frac{f^0 - f}{\tau(\omega, T)} \quad (1.50)$$

L'équation du transport des phonons a alors la forme finale suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_K \omega \cdot \nabla_r f = \frac{f^0 - f}{\tau(\omega, T)} \quad (1.51)$$

Le chapitre suivant présente une méthode numérique utilisée pour résoudre l'ETB pour les phonons dans l'approximation du temps de relaxation : il s'agit d'une méthode statistique du type Monte Carlo.

1.5 Action caractéristique des phonons

La physique nécessaire à l'étude des propriétés thermiques aux échelles sub-micrométriques se situe à la frontière entre mécanique classique et mécanique quantique. Un critère efficace pour déterminer si le problème relève ou non du traitement quantique est le « quantum d'action » [44]. Il permet de s'assurer de l'approche à adopter pour résoudre un problème : mécanique classique ou quantique.

Ce quantum d'action, A , est construit à partir des grandeurs caractéristiques du système. En le comparant à $\hbar \simeq 1,054.10^{-34}$ J.s, constante réduite de Planck, il est possible de savoir quelle physique utiliser.

$$\begin{aligned} \text{quantum d'action} &\gg \hbar \Rightarrow \text{Mécanique classique} \\ \text{quantum d'action} &\approx \hbar \Rightarrow \text{Mécanique quantique} \end{aligned}$$

On considère que la quantum d'action est très grand devant la constante réduite de Planck s'ils sont dans un rapport 100 : $A/\hbar \geq 100$. Le calcul du quantum d'action doit faire intervenir la température aussi bien que les dimensions du milieu. La température fixe l'ordre de grandeur de l'énergie : $E = k_B T$. Le temps étant homogène à une longueur sur une vitesse, on peut écrire

$$[A] = [\text{energie}] \times [\text{longueur}] / [\text{vitesse}]$$

Notre étude porte sur des matériaux ayant des dimensions minimales supérieures à la dizaine de nanomètres et fonctionnels à température ambiante (300 K). Dans ces conditions, la vitesse moyenne des phonons est d'environ 2 500 m.s⁻¹. Le quantum d'action vaut alors 157 $\hbar$. La mécanique classique convient donc pour décrire les phénomènes de transport des phonons aux températures et échelles considérées. La table 1.1 donne les longueurs minimales pour que l'approche classique soit valable. Les vitesses sont déterminées à partir des valeurs moyennes calculées au paragraphe 1.3.6. Les longueurs minimales sont calculées de sorte que le rapport $A/\hbar$ soit exactement égal à 100. Il n'est en aucun cas question d'apporter par ce calcul une validation par rapport aux relations de dispersion.

TABLE 1.1: Longueur caractéristique minimale pour que l'approche de la mécanique classique soit pertinente, en fonction de la température pour le silicium.

Température (K)	vitesse (m.s ⁻¹)	Longueur minimale (nm)	$A/\hbar$
10	5500	418	100
50	5000	76	100
100	2500	19	100
300	2500	6	100
1000	2500	2	100

Lorsqu'on a $A \simeq \hbar$, il est indispensable d'avoir recours au formalisme de la mécanique quantique qui tient compte des aspects ondulatoires - ce que ne fait pas l'ETB. Un tel traitement est évidemment possible, comme le montrent les travaux de Walczak et Yerkes [45] et ceux de Prasher

et al. [46] mais ne fait pas l'objet des travaux présentés ici. Le modèle de Landauer permet alors de définir une conductivité thermique quantique [47].

Résumé

Les modes propres de vibrations de la structure cristalline, appelés phonons, sont les principaux porteurs de chaleur dans les semi-conducteurs. Ils sont totalement définis par leur polarisation, pulsation et vecteur d'onde. Au cours de leur mouvement, ils sont diffusés, ce qui limite le transport d'énergie et permet d'établir un gradient thermique. L'équation de transport de Boltzmann est adaptée à la modélisation du transport des phonons. Dans le chapitre suivant, nous allons montrer comment il est possible de résoudre cette équation par une approche statistique (méthode de Monte Carlo) pour des micro et nanostructures.

2

APPROCHE NUMÉRIQUE

*« Les ordinateurs sont inutiles : ils ne donnent
que des réponses. »*

Pablo PICASSO

Sommaire

2.1	Résolution de l'ETB	34
2.1.1	Méthodes	34
2.1.2	La méthode de Monte Carlo	35
2.2	Description pas à pas du code	36
2.2.1	Présentation générale	36
2.2.2	Définition des paramètres de simulations	38
2.2.3	Initialisation	42
2.2.4	Dérive	46
2.2.5	Pseudo-température	47
2.2.6	Collisions	47
2.2.7	Calcul des grandeurs physiques observables	50
2.3	Validations sur les structures cristallines.	52
2.3.1	Evolution de la conductivité avec la température.	52
2.3.2	Evolution de la conductivité avec l'épaisseur : nanofilms	52
2.3.3	Evolution de la conductivité avec le diamètre : nanofils	54

Ce chapitre aborde la résolution de l'équation de Transport de Boltzmann (ETB) en détaillant le fonctionnement du code développé par D. Lacroix [6], utilisé et complété pour prendre en compte des géométries complexes et amélioré quant à la vitesse de convergence et la précision. Les méthodes numériques permettant de résoudre cette équation et développées par d'autres équipes de recherche sont tout d'abord présentées. Une description du code Monte Carlo (MC) est ensuite donnée. Enfin, sa validation est réalisée sur la base de calculs de conductivités sur des nanofilms et nanofils.

2.1 Résolution de l'ETB

L'équation de transport de Boltzmann n'admet de solutions analytiques que dans de très rares cas. Ainsi, de nombreuses méthodes numériques ont été proposées et améliorées au fil des années pour trouver les solutions adaptées au transport des phonons et pour remonter, après un traitement spécifique, aux propriétés thermiques des semi-conducteurs.

2.1.1 Méthodes

La méthode cinétique a été introduite au chapitre précédent. Ses débuts datent des années 50 avec les travaux, principalement, de Klemens [48], Herring [26], Callaway [31] et Holland [49, 19, 32]. Plus récemment, des travaux menés par Chantrenne [50] et Terris [51], Ezzahri et Joulain [52] ainsi que par Maldovan [28] ont étendu ce modèle. Ces méthodes sont essentiellement semi-analytiques et sont généralement plus difficiles à appliquer sur des géométries complexes.

D'autres méthodes exploitent pleinement les puissances de calculs croissantes des ordinateurs. L'ETB est une équation aux dérivées partielles. Les méthodes de résolution ne manquent pas, notamment celles développées par la communauté du rayonnement thermique. En effet, l'équation de transfert radiatif (ETR) n'est qu'une forme particulière de l'ETB où les porteurs de chaleurs sont les « photons ». Cette méthode repose sur un changement de variable pour passer de la résolution de la fonction de distribution à celle de l'intensité des phonons. En utilisant ce type de technique, Majumdar [53, 54, 55] résout l'ETB par la méthode des ordonnées discrètes en 1993 en considérant un milieu gris ; méthode également utilisée par Terris en 2009 [56] pour étudier l'influence des relations de dispersions sur la conductivité thermique, puis par Minnich [57] en 2011 pour résoudre les problématiques liées aux interfaces entre matériaux. Narumanchi [24] propose en 2004 une résolution par méthode des volumes finis en tenant compte des modes acoustiques autant qu'optiques, en considérant une vitesse de groupe nulle pour ces derniers. Wang [58] s'affranchit de cette hypothèse en 2007.

Brown et Hensel [59, 60] résolvent l'ETB à l'aide d'une méthode statistique qui prend en compte l'anisotropie de la première zone de Brillouin. Il s'agit d'une approche à la frontière entre la méthode des volumes finis et les méthodes de MC.

Les problématiques concernant la résolution par les méthodes de Monte Carlo portent autant sur les difficultés numériques (échantillonnage des phonons, discrétisations spectrales, temps de calcul) que sur les hypothèses de calculs (milieu gris ou dépendance spectrale [61], prise en compte de toute ou partie des polarisations).

Les premiers travaux résolvant l'ETB pour les phonons par des méthodes MC sont attribués à Peterson en 1994 [62] dans le cadre de l'approximation de Debye¹². En 2001, Mazumder et

12. Le modèle de Debye ne considère que les branches acoustiques. Il fait également l'hypothèse que toutes les branches ont la même vitesse, qui ne dépend pas du vecteur d'onde : ainsi les trois branches acoustiques sont des fonctions linéaires sur $[0; K_{\max}]$

Majumdar [63] prennent en compte les relations de dispersion complètes pour les branches acoustiques. De nombreuses améliorations ont été apportées depuis, notamment en ce qui concerne la prise en compte des temps collisionnel [6, 64]. Wong et al. [65] ont développé un outil calculant les propriétés thermiques de matériaux avec génération de chaleur interne et en ajoutant la prise en compte d'une température seuil afin d'optimiser l'échantillonnage. Les méthodes MC se prêtent bien à toute forme de géométrie : nanofilms [6], nanofils, [66], structures poreuses [67, 68] ou encore pour les couplages électron-phonon dans le silicium massif [69]. L'échantillonnage des phonons est principalement réalisé en fréquence [6] ou en énergie [29, 70] mais peut être réalisé en vecteur d'onde [71] ou en libre parcours moyen [72].

Les méthodes *ab-initio* [73, 74] et de dynamique moléculaire [75, 76], sur lesquelles nous ne nous étendons pas, permettent à partir de la description des interactions inter-atomiques de remonter aux propriétés thermiques. Elles ne nécessitent pas la connaissance préalable des temps de relaxation ni des courbes de dispersion et sont en mesure de les déterminer sous certaines conditions. Leur plus grand inconvénient est qu'elles ne permettent pas de modéliser des structures de grandes dimensions et restent cantonnées à quelques couches atomiques pour les méthodes *ab-initio*, et à quelques millions d'atomes pour la dynamique moléculaire.

2.1.2 La méthode de Monte Carlo

Nous résolvons l'ETB à l'aide d'une méthode de Monte Carlo. Il s'agit d'une méthode statistique basée sur le tirage de nombres aléatoires. Les nombres aléatoires permettent de déterminer toute ou partie des variables d'état d'un système après un grand nombre d'épreuves. Comme toute méthode statistique, la précision du résultat est liée au nombre de quantum modélisés. Pour un problème correctement posé, plus ce nombre est important, plus le résultat final sera précis mais plus le temps de calcul sera important. Les nombres aléatoires générés ne doivent pas être corrélés entre eux afin que la méthode soit fiable [77, 78].

Les méthodes de Monte Carlo permettent de résoudre différents types de problèmes : calcul d'aire, d'intégrale, inversion de matrice, entre autres. Outre leur précision, un des avantages majeur de ces méthodes, comparativement aux méthodes de type différences finies ou volumes finis, est la capacité à modéliser des géométries « compliquées » sans augmenter le temps de calcul par rapport à une géométrie « simple ». En revanche, dans le cadre de géométries simples, le temps de calcul nécessaire à la résolution d'un même problème est souvent plus important avec l'approche MC. En effet, à la différence des techniques numériques basées sur l'emploi d'une discrétisation spatiale (maillage), les méthodes de MC fonctionnent selon le suivi de grandeurs caractéristiques (dans notre cas, l'énergie) ce qui diminue les problèmes d'instabilités numériques liées aux maillages.

Vitesse de convergence : On peut évaluer une méthode numérique en mesurant sa vitesse de convergence. Pour un problème à d variables, discrétisées en un nombre égal de subdivisions, la vitesse de convergence d'une méthode de discrétisation (différence finies, volumes finis) contenant N subdivisions est proportionnelle à $1/N^{(4/d)}$. Le même problème résolu avec une méthode MC a une vitesse de convergence proportionnelle à $1/\sqrt{N}$ quel que soit la nombre de variables du problème [79]. Ainsi, plus le problème a un nombre important de variables, plus les méthodes de Monte Carlo deviennent avantageuses.

Le temps de calcul d'une méthode de Monte Carlo dépend du nombre de tirages à effectuer. Ce nombre est directement lié à la précision recherchée sur les variables à modéliser, donnée par leur écart-type. Plus l'écart-type de la grandeur qu'on cherche à décrire est grand, plus il faudra un nombre de tirages élevé pour en donner une représentation précise. Ceci se comprend

en raisonnant sur les cas limites. Si cet écart-type est nul, alors il n'y a qu'une valeur possible et le tirage d'un seul nombre aléatoire suffit. Si l'écart-type est infini (très grand) alors le nombre de valeurs à déterminer pour représenter correctement la grandeur l'est également. En ce qui nous concerne, la précision sur la température (ou l'énergie) est relativement simple à obtenir avec un nombre de tirages modéré. En revanche, le calcul du flux de chaleur (et donc de la conductivité thermique) nécessite d'échantillonner suffisamment de phonons pour réduire l'erreur statistique

Les variables que nous allons représenter par des nombres aléatoires dans le cadre de la résolution de l'ETB sont les suivantes :

- direction de propagation des phonons (2 tirages pour deux angles) : θ et ϕ ,
- position initiale des phonons (3 tirages pour trois coordonnées) : x_0 , y_0 , z_0 ,
- fréquence (2 tirages),
- polarisation des phonons (1 tirage),
- direction des réflexions diffuses (frontières et pores) (2 tirages) : θ et ϕ ,
- détermination du mécanisme collisionnel, s'il y a lieu (jusqu'à 3 tirages) : processus normaux, et umklapp et diffusion par les impuretés.

Note : Dans toute la suite, tous les nombres aléatoires seront uniformément répartis entre 0 et 1 et notés R_i .

2.2 Description pas à pas du code

La résolution de l'équation de transport de Boltzmann par la méthode MC passe par une série d'itérations. A chaque pas de temps,

1. les phonons se déplacent dans la structure. Ils peuvent
 - sortir du domaine,
 - être réfléchis par les frontières,
 - subir un processus de diffusion (défaut, normal, umklapp).
2. La température et le flux sont calculés dans un volume contenant un grand nombre de phonons
3. Les phonons situés dans les cellules à température imposée (température chaude T_c et froide T_f) sont thermalisés.

Les itérations prennent fin quand la valeur moyenne du flux dans la structure étudiée est constante.

2.2.1 Présentation générale

La version que nous appelons « originale » du code permet de calculer la conductivité d'un film d'épaisseur L_z soumis à une différence de température $\Delta T = T_c - T_f$. Un film est une structure pour laquelle deux dimensions sont très grandes devant la troisième, l'épaisseur, L_z ; tandis qu'un nanofil a deux dimensions très petites devant la troisième, la longueur, L_z .

Les nanofilms sont des films dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres (~ 10 nanomètres) à quelques microns. Du point de vue de la simulation ces dimensions limites sont imposées d'une part pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le matériau a les mêmes propriétés spectrales (relations de dispersion, temps de relaxation) que le « massif » et d'autre part du fait du « coût » en terme de temps de calcul.

La géométrie modélisée est représentée sur la figure 2.2. Il s'agit d'un parallélépipède rectangle. L'épaisseur L_z est selon la direction $\mathbf{e}_z$.

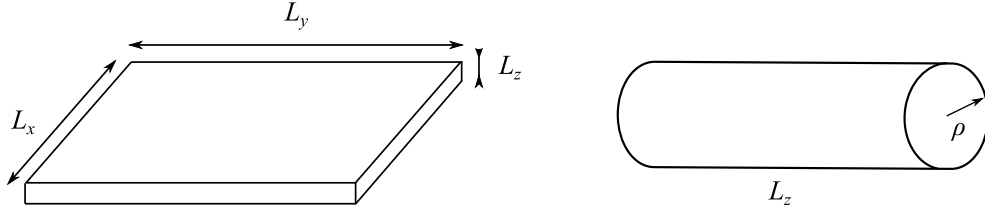


FIGURE 2.1: Représentation d'un film : $L_x \gg L_z$; $L_y \gg L_z$; $L_x \sim L_y$ (gauche) et d'un fil : si le fil est de section circulaire, alors $\rho \ll L_z$ (droite).

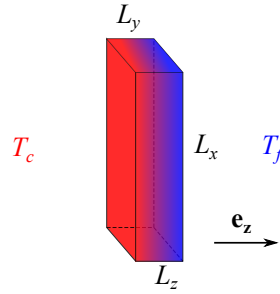


FIGURE 2.2: Représentation de la structure modélisée dans le code.

Cette géométrie peut être adaptée pour modéliser diverses autres structures. Ces modifications sont présentées par la suite. La description du programme est réalisée sur la base du calcul de la conductivité « cross-plane » (c'est-à-dire selon l'épaisseur L_z) d'un nanofilm.

Les principales modifications apportées à l'outil numérique présentées dans ce mémoire permettent de modéliser

- des structures poreuses,
- des structures à porosités variables,
- des nanofils
- et des nanofils modulés en diamètre.

Matériau massif : On considère qu'un matériau est massif lorsque ses dimensions sont suffisamment grandes pour que ses propriétés spectrales soient identiques quelle que soit sa taille. Un matériau massif peut ainsi être considéré comme infini au regard du déplacement des phonons dans le cadre du modèle des atomes élastiquement liés.

On fait l'hypothèse que les propriétés spectrales des phonons des structures étudiées sont identiques à celle d'un cristal de grandes dimensions tant qu'il y a suffisamment de couches atomiques pour supposer le milieu infini. Typiquement, il s'agit d'une centaine de couches. Le paramètre de maille du silicium vaut $a = 0,543$ nanomètres [80]. La limite inférieure de validité de notre approche se situe aux alentours de 25 nanomètres (épaisseur d'un nanofilm / diamètre d'un nanofil). En deçà de ces dimensions, les propriétés spectrales du matériau sont progressivement modifiées. Des recherches sur ces problématiques sont actuellement réalisables à l'aide d'outils tel que la dynamique moléculaire ou en recalculant les propriétés de dispersion à partir de la mécanique des solides élastiques [81].

Des nanofils plus épais et des nanofils de plus grandes longueurs caractéristiques n'ont que peu d'intérêt vis-à-vis de la réduction de conductivité. L'évolution de la conductivité en fonction de ces dimensions fait l'objet d'une validation de notre code à la fin de ce chapitre.

2.2.2 Définition des paramètres de simulations

Toute simulation commence par la définition du problème à résoudre. La géométrie, le matériau et les conditions limites (températures) doivent être définis autant que les paramètres numériques (discrétisations, nombre d'itérations).

Propriétés spectrales

La connaissance du matériau permet le calcul des fréquences et de la population des phonons en accord avec les propriétés spectrales. Elle détermine aussi, à une température donnée, les temps de relaxation.

Hypothèses : Les calculs sont faits en supposant un matériau **isotrope** (propriétés spectrales identiques dans toutes les directions). Les propriétés spectrales sont celles de la direction [100]. Cette hypothèse repose d'une part sur le haut niveau de symétrie de la structure cristalline du silicium. Cela engendre ainsi des relations de dispersions relativement proches dans les trois plans cristallins. D'autre part, pour des raisons de modélisation numérique, il est plus simple de considérer un seul plan : une seule fréquence par polarisation à un vecteur d'onde donné. Seuls sont pris en compte les **phonons acoustiques** car la vitesse de groupe des phonons optiques est faible. Par conséquent ils contribuent peu au transport de l'énergie et donc à la conductivité thermique aux températures considérées. Les courbes de dispersion sont celles du **massif**. Elles sont approchées par des polynômes du deuxième degré dont les coefficients sont précisés dans le tableau 2.1. Ils sont établis à partir d'une interpolation effectuée sur les mesures expérimentales afin de se rapprocher le plus possible du cas réel (cf. figure 1.6).

TABLE 2.1: Coefficients décrivant les relations de dispersion sous forme polynomiale du silicium et du germanium $\omega_j(K) = c_j K^2 + v_j K$ [82].

	Unité	Si	Ge
c_{TA}	$\times 10^{-7}(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	-2,28	-1,13
v_{TA}	$\times 10^3(\text{m}.\text{s}^{-1})$	5,24	2,60
c_{LA}	$\times 10^{-7}(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	-2,22	-1,50
v_{LA}	$\times 10^3(\text{m}.\text{s}^{-1})$	9,26	5,63

Le silicium a des niveaux d'énergie accessibles plus élevés que ceux du germanium mais le nombre total d'états accessibles est plus grand dans le germanium, pour un même volume de cristal. Les temps de relaxation sont définis en accord avec la théorie cinétique (cf. paragraphe 1.3.3). Le temps de relaxation pour les frontières est directement pris en compte lors de la procédure de dérive (déplacement des phonons) décrite au paragraphe 2.2.4.

Conditions aux limites

La conductivité peut être simplement estimée si une structure est soumise à une différence de température en appliquant la loi de Fourier. La méthode MC mise en œuvre est valable pour des températures moyennes de la structure comprises entre 10 et 600 K. Au-delà de cette température, les phonons optiques doivent être pris en compte, notamment du fait de leur interaction avec les phonons acoustiques. Ceci impose notamment l'implémentation de temps de relaxation supplémentaires. De plus, à haute température, les processus anharmoniques faisant intervenir

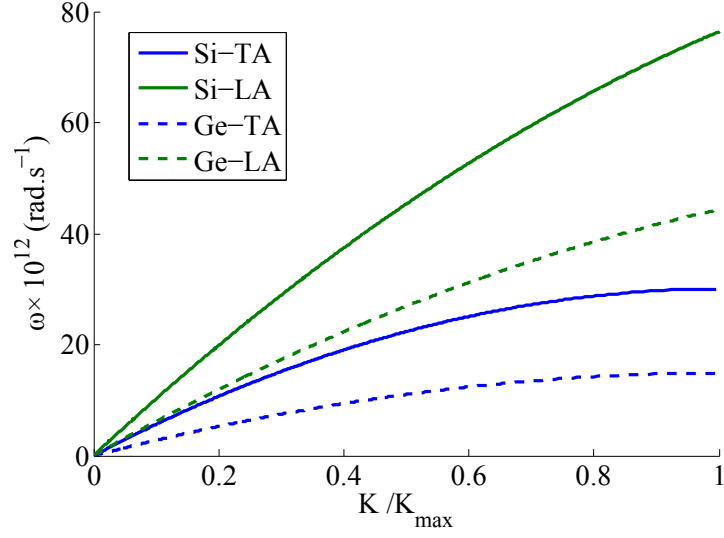


FIGURE 2.3: Courbes de dispersion « polynomiales » dans la direction $[100]$ du silicium et du germanium.

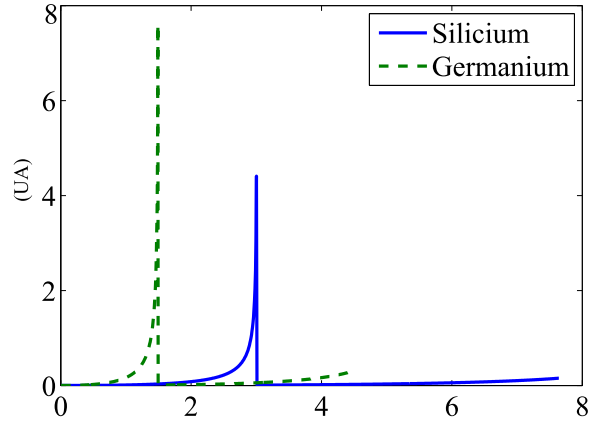


FIGURE 2.4: Densités d'état calculées à partir des branches acoustiques pour le silicium et le germanium à partir de la relation (1.15).

TABLE 2.2: Coefficients utilisés pour le calcul des temps de relaxation des processus anharmoniques, d'après les équations (1.20) et (1.24) ; valeurs interpolées à partir des relations de dispersion du tableau 2.1 et de la conductivité des matériaux massif [33].

	Unité	Si	Ge
B_I	$\times 10^{-45}(\text{s}^3)$	1,2	24,0
B_{TN}	$\times 10^{-13}(\text{s.K}^{-3})$	9,0	30,0
B_{TU}	$\times 10^{-18}(\text{s})$	1,9	1,5
B_L	$\times 10^{-24}(\text{K}^{-4})$	1,3	2,3
ω_{12}	$\times 10^{13}(\text{rad.s}^{-1})$	2,42	1,23

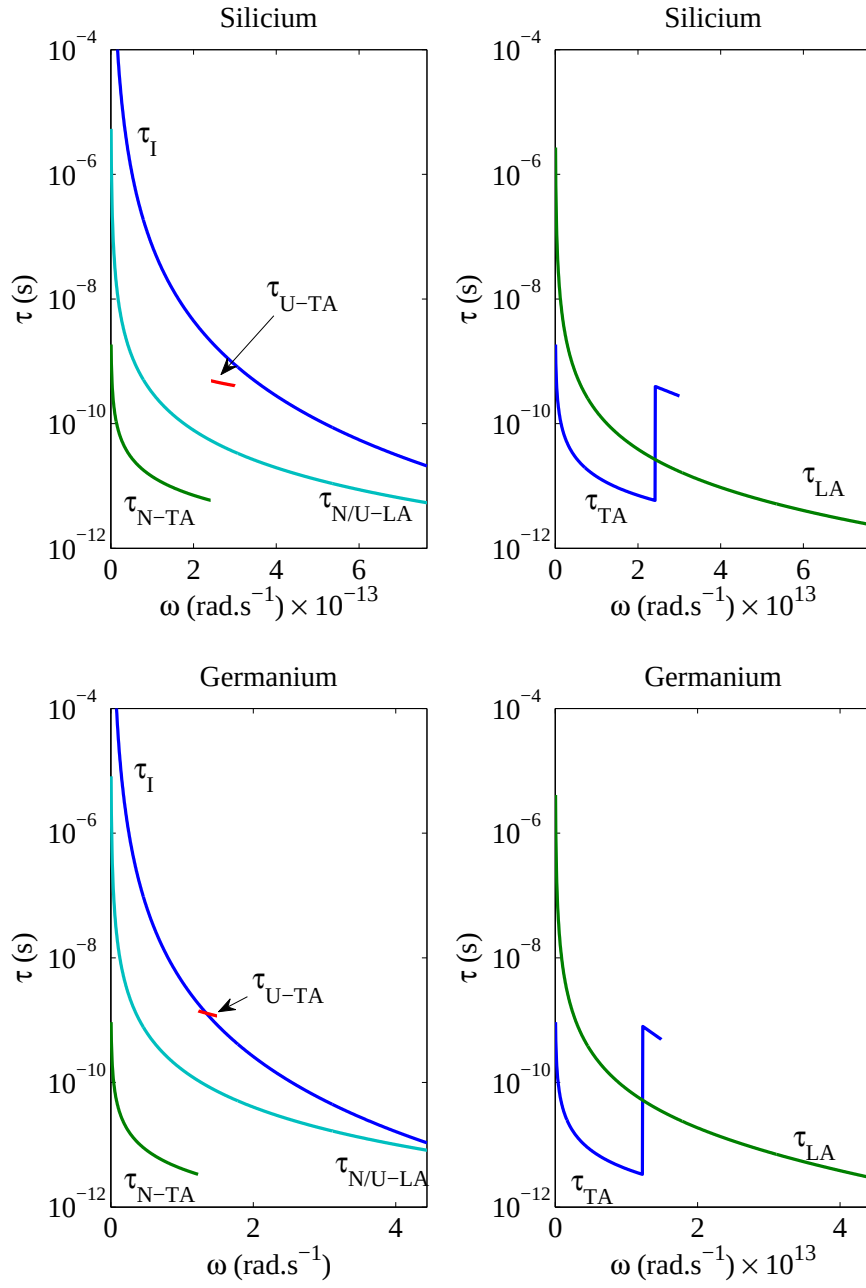


FIGURE 2.5: Evolutions spectrales des temps de relaxation à 300 K pour le silicium et le germanium.

plus de trois phonons ne peuvent plus être négligés [8]. Par ailleurs, on suppose généralement un gradient de quelques kelvins (entre 2 et 10 K) entre les faces chaude et froide du système. La conductivité évoluant avec la température, imposer un gradient plus important invaliderait le calcul de la conductivité thermique par cette approche¹³.

Les dimensions de la structure vont déterminer la valeur de la conductivité. Dans le cas d'un nanofilm, on fixe les dimensions de la section $S = L_x L_y$. L'épaisseur correspond à la dimension selon l'axe $\mathbf{e}_z$, soit L_z . La réflexion spéculaire des phonons sur les frontières assure que l'on impose des conditions aux limites adiabatiques sur les frontières latérales. A l'aide des conditions aux limites périodiques (voir détail au paragraphe 2.2.4), il est possible de choisir L_x et L_y plus petits que L_z . La géométrie a alors l'allure d'un parallélépipède dont la plus grande dimension est L_z . Pour un nanofil, L_z est la longueur et la section est calculée à partir du rayon.

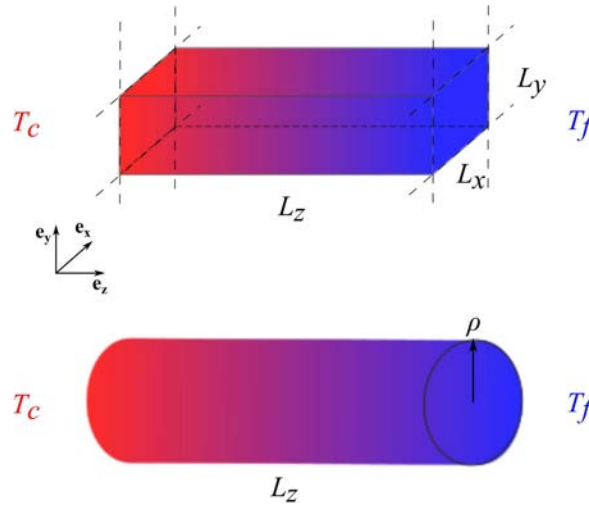


FIGURE 2.6: Représentation des géométries « simples » modélisées. L'épaisseur du nanofilm est L_z . Les dimensions selon $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$ sont considérées infinies. La longueur d'un nanofil est L_z .

Paramètres numériques

Le nombre de divisions spatiales, c'est-à-dire le nombre de cellules dans lesquelles la température et le flux seront calculés, est fixé en début de calcul. Il est à noter que ce maillage ne conditionne en rien le calcul, il sert uniquement à estimer des grandeurs moyennes utiles pour déterminer la température et le flux (voir paragraphe 2.2.7). On fixe également le nombre de bandes spectrales qui découpent de manière uniforme le domaine des fréquences accessibles pour les phonons. Elles sont comprises entre 0 et $\omega_{\max}$. Ces paramètres doivent être choisis judicieusement. Un trop grand nombre de cellules et de bandes spectrales augmente le temps de calcul sans nécessairement augmenter la précision de manière significative ; alors qu'un trop faible nombre ne permet pas au calcul de converger vers la bonne valeur de k .

Le pas de temps, Δt , détermine la distance que parcourt un phonon à chaque itération. Il doit être déterminé de façon à ne pas « forcer » le régime collisionnel. Ce point est détaillé au paragraphe 2.2.6.

Un dernier paramètre à régler est la valeur de la température seuil ; T_s . Cette température fixe

13. Selon la température, la dimension de la structure ne doit pas être inférieure aux valeurs calculées dans le chapitre précédent, tableau 1.1.

l'énergie minimale imposée dans chaque cellule. Ce paramètre permet d'augmenter la précision des calculs [65]. Davantage de détails la concernant sont donnés ci-après.

2.2.3 Initialisation

Pour définir complètement un phonon, il faut lui attribuer une fréquence ω_i , une polarisation, j_i , une direction de propagation donnée par deux angles ϕ_i et θ_i ainsi qu'une position dans l'espace $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Le module de la vitesse de groupe $\|\mathbf{v}_i\|$ est calculé à partir des relations de dispersion.

Energie

A température ambiante, dans un volume de 10 nm^3 de silicium, le nombre de phonons est d'environ $5,45 \cdot 10^5$ [6]. Les ressources numériques actuelles ne permettent pas de les modéliser individuellement. Pour palier ce problème sans perdre de précision, nous adoptons l'approche développée par Péraud et al. [29].

Les phonons sont regroupés par paquets de $n_{\text{ph}}(\omega)$ phonons ayant les mêmes propriétés spectrales (ω et polarisation) de sorte que tous les paquets aient la même énergie $E_{\text{ph}} = n_{\text{ph}}(\omega)\hbar\omega$ (cf. figure 2.7). Seul le nombre de phonons par paquet change. Le nombre de paquets simulés, N_{tot} , ayant l'énergie E_{ph} est donné par la relation $N_{\text{tot}}(T) \times E_{\text{ph}} = E_{\text{max}}(T)$, où $E_{\text{max}}(T)$ est calculée à partir de la relation (1.26). Ainsi, en fixant N_{tot} , on détermine le nombre de paquets de la simulation. Dans la version originale du code, cet échantillonnage était fait en nombre. Un poids fixait arbitrairement le nombre de phonons par paquets (toujours le même). Ceci conduisait à une moins bonne conservation de l'énergie totale.

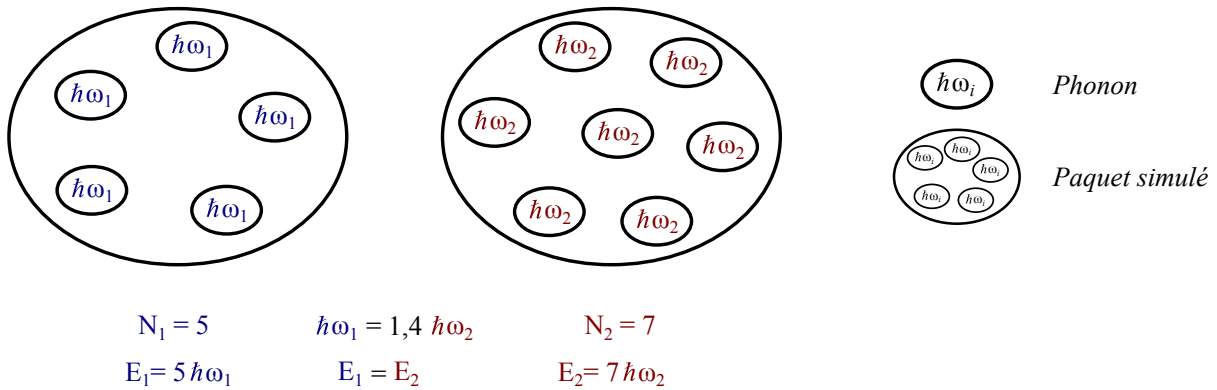


FIGURE 2.7: Représentation schématique du principe de l'échantillonnage en énergie

Un paquet regroupe plusieurs phonons. Dans la suite, la distinction ne sera plus faite et nous parlerons de façon indistincte de paquets ou de phonons.

Le volume de la cellule et la température de consigne imposent l'énergie contenue dans une cellule à l'état initial selon la relation (1.26). Le nombre de paquets N_{tot} impose quant à lui la précision sur la distribution en énergie. Plus ce nombre est grand, plus l'énergie d'un paquet de phonons est petite, plus la simulation est précise (et longue).

Il n'est pas nécessaire de modéliser tous les phonons depuis le niveau d'énergie fondamental. On ne modélise que les phonons au-dessus d'une certaine énergie, fixée par la température seuil T_s . Le nombre de paquets simulés $\tilde{N}_{\text{tot}}$ s'exprime alors [65] :

$$\begin{aligned}
 \tilde{N}_{\text{tot}}(T) &= N_{\text{tot}}(T) - N_{\text{tot}}(T_s) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} \int_{\omega} \sum_j \mathcal{D}_j(\omega) \left[f(\omega, T) - f(\omega, T_s) \right] d\omega d\mathcal{V}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Cette méthode d'échantillonnage en énergie a l'avantage de résoudre certains problèmes liés à la conservation de l'énergie par rapport à un échantillonnage en nombre [29]. En effet, avec la procédure d'échantillonnage en nombre, lors d'une collision, un paquet peut changer son énergie ce qui se traduit par une moins bonne conservation de cette grandeur à l'échelle de la structure complète. On échantillonne des phonons jusqu'à ce que la somme des énergies individuelles égale l'énergie correspondant à la température fixée par la consigne.

Détermination de la fréquence

L'intervalle des fréquences accessibles théorique est continu sur $[0; \omega_{\text{max}}]$. Pour modéliser l'ensemble des fréquences accessibles, une discrétisation de ce segment est indispensable. Nous subdivisons cet intervalle en N_b bandes spectrales, de longueur identique $\Delta\omega$, caractérisée par la valeur centrale ω_N .

Nous avons choisi de travailler en fréquence puisque les expressions des temps de relaxation sont données à partir de cette grandeur. Un échantillonnage en vecteur d'onde serait totalement équivalent à condition de réécrire les temps de relaxation.

Le produit de la densité d'état par la distribution de Bose-Einstein donne le nombre d'états accessibles entre 0 et une fréquence donnée, à la température T . La fonction cumulée normée en énergie, F , permet l'échantillonnage des fréquences à partir d'une loi de distribution croissante et monotone comprise entre 0 et 1.

$$F(X) = \frac{\sum_j \int_0^X \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega}{\sum_j \int_0^\infty \hbar\omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, T) d\omega} \tag{2.2}$$

F détermine la loi selon laquelle les nombres aléatoires doivent être tirés. Plus la pente de F est importante, plus le nombre de phonons à cette fréquence est grand. Ainsi, à basse température, les phonons de hautes énergies sont quasiment inexistantes. Deux nombres aléatoires sont tirés. Le premier, R_1 , permet d'identifier la bande spectrale du phonon. le second situe aléatoirement ce phonon sur cet intervalle de sorte que $\omega_i = \omega_N + (2R_2 - 1)\Delta\omega/2$. L'ensemble de ce processus est résumé sur la figure 2.8.

La polarisation est tirée aléatoirement en accord avec les propriétés du matériau définies par les courbes de dispersion et la température. On calcule le nombre d'états accessibles pour chaque polarisation à la fréquence ω_i , pondéré par son énergie $\hbar\omega_i$. Soit $p_{LA}(\omega_i)$ la probabilité pour un phonon de fréquence ω_i d'être polarisé LA :

$$p_{LA}(\omega_i, T) = \frac{\hbar\omega_i N_{LA}(\omega_i, T)}{\hbar\omega_i N_{LA}(\omega_i, T) + \hbar\omega_i N_{TA}(\omega_i, T)} = \frac{\mathcal{D}_{LA}(\omega_i)}{\mathcal{D}_{LA}(\omega_i) + 2\mathcal{D}_{TA}(\omega_i)} \tag{2.3}$$

Si le nombre aléatoire est inférieur à p_{LA} alors la polarisation est LA. Dans le cas inverse, le phonon aura une polarisation transverse.

$$(R_1, R_2) \rightarrow \omega_i; R_3 \rightarrow \text{polarisation}$$

La fréquence et la polarisation sont obtenues par tirage de trois nombres aléatoires.

$$R_3 < P_{LA} \Rightarrow \text{polarisation LA}$$

$$R_3 > P_{LA} \Rightarrow \text{polarisation TA}$$

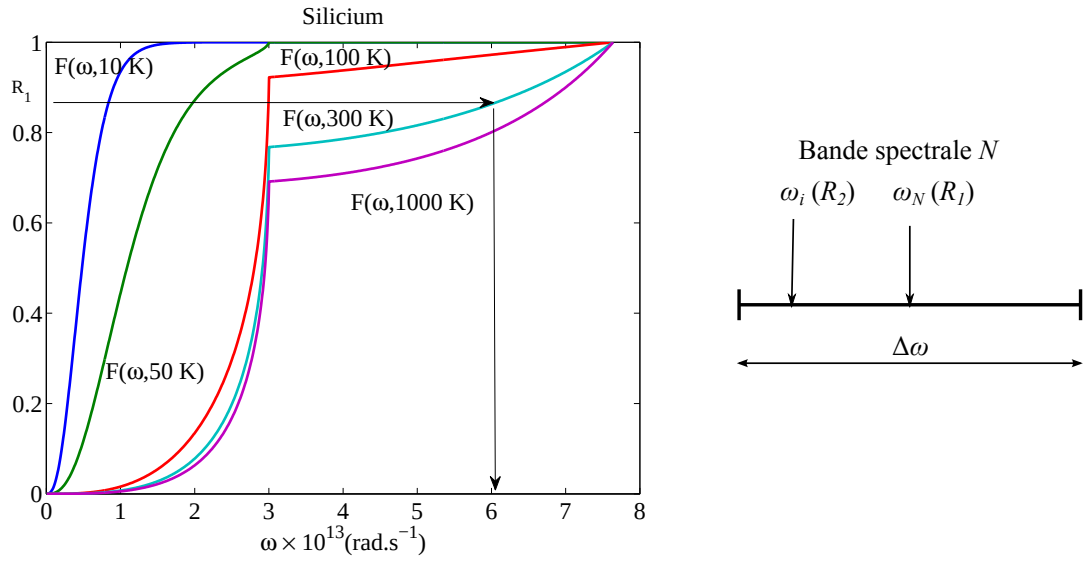


FIGURE 2.8: Tirage aléatoire d'un phonon à partir de la fonction cumulée normée en énergie. Le premier nombre aléatoire, R_1 , identifie la bande spectrale. Le tirage d'un second nombre aléatoire, R_2 , permet de définir une fréquence sur l'intervalle.

Vitesse et vecteur d'onde

À ce stade, le phonon est complètement caractérisé. Le couple pulsation/polarisation permet de déterminer les propriétés restantes, à savoir le vecteur d'onde et la vitesse de groupe (vitesse à laquelle se déplace un paquet dans la structure) à partir de la connaissance des relations de dispersion.

Par inversion et dérivation des relations de dispersion on remonte au module de la vitesse de groupe, soit v_i .

$$\omega_i = aK_i^2 + bK_i \Leftrightarrow K_i = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (2.4)$$

$$v_i = \frac{d\omega}{dK} = 2aK_i + b. \quad (2.5)$$

Le milieu est supposé isotrope. La probabilité pour un phonon d'aller dans une direction est la même quelle que soit la direction considérée, quel que soit le point de l'espace. Deux nombres

$$(R_4, R_5) \rightarrow \mathbf{v}_i$$

L'orientation du vecteur vitesse est déterminée par le tirage de deux nombres aléatoires.

aléatoires suffisent pour déterminer les coordonnées du vecteur vitesse dans le repère défini par la structure.

$$\begin{cases} v_x = v_i \sin \theta \cos \varphi \\ v_y = v_i \sin \theta \sin \varphi \\ v_z = v_i \cos \theta \end{cases} \quad (2.6)$$

L'angle polaire $\theta \in [0; \pi]$ doit être tel que $\cos \theta$ soit uniformément réparti dans $[0; 1]$. L'angle azimutal φ varie uniformément sur l'intervalle $[0; 2\pi]$. Le tirage d'un nombre aléatoire R_5 permet de déterminer cet angle. Sachant que $\sin^2 = 1 - \cos^2$, on détermine la direction de propagation du phonon de manière isotrope à l'aide de deux nombres aléatoires :

$$\begin{cases} v_x = v \sqrt{1 - (2R_4 - 1)^2} \times \cos(2\pi R_5) \\ v_y = v \sqrt{1 - (2R_4 - 1)^2} \times \sin(2\pi R_5) \\ v_z = v(2R_4 - 1) \end{cases} \quad (2.7)$$

Au fur et à mesure que les propriétés spectrales sont définies, les phonons sont positionnés aléatoirement dans la cellule.

Répartition spatiale

La position des phonons dans un volume $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$ (parallélépipède) à la température T est déterminée par les tirages successifs de trois nombres aléatoires :

$$\begin{cases} x_i = R_6 \times L_x \\ y_i = R_7 \times L_y \\ z_i = R_8 \times L_z \end{cases} \quad (2.8)$$

Si le volume est cylindrique, de rayon ρ , trois nombres sont toujours nécessaires mais les coordonnées sont données par

$$\begin{cases} x_i = \rho \sqrt{R_6} \times \cos(2\pi R_7) \\ y_i = \rho \sqrt{R_6} \times \sin(2\pi R_7) \\ z_i = R_8 \times L_z \end{cases} \quad (2.9)$$

Il est nécessaire de prendre la racine carrée de R_6 pour avoir une répartition homogène.

Preuve : Soit un cercle de rayon ρ . On cherche à échantillonner des phonons de façon isotrope dans la section. En tirant au hasard un angle et un rayon de manière directe, on observe une concentration de phonons au centre. Afin d'éviter cet écueil, le rayon, r , doit être tiré selon une distribution donnée par

$$D = \frac{2}{\rho^2} r \quad (2.10)$$

$$(R_6, R_7, R_8) \rightarrow \text{position} : \mathbf{r}_i$$

La position d'un phonon est déterminée par le tirage de trois nombres aléatoires.

D'où $r = \rho\sqrt{R}$, où R est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1.

On s'assure que la répartition est uniforme en représentant la distribution des positions selon les trois coordonnées spatiales. La distribution spatiale pour différents nombres de phonons échantillonnés est donnée en annexe à la fin de ce chapitre.

La position, l'énergie et la vitesse de chaque phonon sont désormais déterminées. Le nombre de paquets, répartis uniformément dans la structure pour obtenir l'énergie imposée, est atteint. Les phonons peuvent désormais i) se déplacer et ii) subir des processus collisionnels. Ces deux étapes sont effectuées à chaque pas de temps. La modélisation du déplacement correspond au terme advectif de l'ETB $\nabla_K \omega \cdot \nabla_r f$; alors que les processus collisionnels sont représentés par le second membre $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collision}}$.

L'équilibre est atteint une fois que les grandeurs macroscopiques sont stables. Cela revient à considérer que les profils de flux et de température n'évoluent plus dans le temps, en valeur moyenne.

2.2.4 Dérive

A chaque pas de temps tous les phonons échantillonnés avancent de la distance $d_i(\omega_i) = v_i(\omega_i) \times \Delta t$ dans la direction imposée par le vecteur vitesse selon la relation

$$\mathbf{r}_i(t_i + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_i) + \mathbf{v}_i \Delta t \quad (2.11)$$

Deux cas de figure peuvent se présenter. Durant un pas de temps

- le phonon ne rencontre aucun obstacle (trajectoire rectiligne) ou
- il rencontre un obstacle : frontière, interface.

Si un phonon rencontre un obstacle, il sera réfléchi selon les conditions aux limites. Ces choix sont imposés par les caractéristiques de la structure.

Nanofilm : La réflexion sur les frontières transverses des cellules est spéculaire. Ceci revient à implémenter des conditions de limites périodiques. De cette manière, la sortie d'un phonon à une frontière est équivalente à son entrée par la face opposée (cf figure 2.9). On modélise ainsi le fait que $L_x \gg L_z$ et $L_y \gg L_z$. Par conséquent, quelle que soit la section simulée, $S = L_x L_y$, K la conductivité n'est pas modifiée.

Nanofil : La réflexion est cette fois entièrement diffuse. L'état de surface des nanofils produits actuellement n'est pas suffisamment lisse pour que la réflexion soit spéculaire. Le calcul du paramètre de spécularité p selon la relation (1.18) permet de justifier ce type de réflexion. Si la rugosité de la surface ne vaut ne serait-ce que 0,1 nanomètres, la longueur d'onde des phonons à 300 K étant d'environ 1 nanomètre dans le silicium, le paramètre de spécularité vaut environ 10^{-22} . Cette valeur très proche de zéro correspond au cas purement diffus. A très basse température, quelques kelvins, la longueur d'onde est suffisamment grande pour qu'il puisse y avoir une partie de réflexion spéculaire.

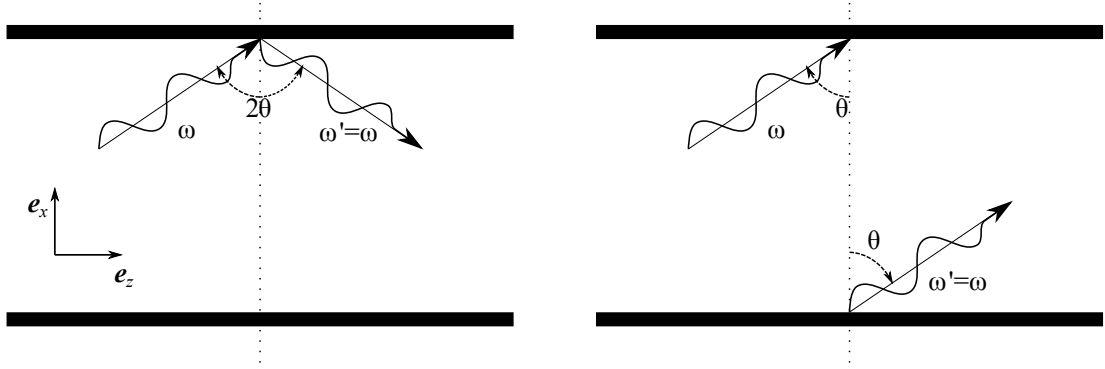


FIGURE 2.9: Conditions aux limites. La réflexion spéculaire permet de modéliser des dimensions infinies dans la direction définie par la normale au plan de réflexion.

Note : Lors de la procédure de dérive des phonons, les collisions avec les frontières du domaine sont prises en compte. Il n'est donc pas nécessaire d'inclure un temps collisionnel lié à la présence des frontières dans le temps de relaxation global défini plus loin, au paragraphe 2.2.6.

2.2.5 Pseudo-température

A l'issue de la dérive, afin d'évaluer les propriétés de diffusions (impuretés, processus normaux et umklapp), il convient de calculer la pseudo-température $\tilde{T}$ [62, 63]. La pseudo-température correspond à la « température hors-équilibre » du système. Les collisions permettent de restaurer l'équilibre thermodynamique : elles ont lieu à $\tilde{T}$ et conduisent à la température d'équilibre à la fin d'une itération.

En localisant les phonons selon leur position, on détermine $\tilde{T}$ pour la cellule dans laquelle ils se trouvent en inversant la relation (1.26).

On construit alors les fonctions cumulées normées à cette température pour chaque processus de diffusion. Afin de déterminer les fréquences possibles pour un phonon qui subirait un processus anharmonique, on construit la fonction cumulée normée $F_{\text{proc}}(\omega, \tilde{T})$.

$$F_{\text{proc}}(\omega_i, \tilde{T}) = \frac{\sum_{k=1}^i \hbar \omega_k N_k(\tilde{T}) \times P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T})}{\sum_{k=1}^{N_b} \hbar \omega_k N_k(\tilde{T}) \times P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T})} \quad (2.12)$$

où N_b est le nombre de bandes spectrales et i l'indice courant d'une subdivision. P_{proc} est la probabilité d'avoir un processus normal ou umklapp à la température $\tilde{T}$ pour le phonon de fréquence ω_i . Les fonctions cumulées normées correspondantes sont tracées sur la figure 2.11.

$$P_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T}) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{(N,U),j}(\omega, \tilde{T})}\right) \quad (2.13)$$

2.2.6 Collisions

La procédure de collisions modélise la diffusion des phonons par les impuretés ainsi que les processus anharmoniques à trois phonons. Selon le formalisme retenu dans notre modèle, cette procédure est associée au second membre de l'ETB et est nécessaire pour restaurer l'équilibre.

Modélisation

La diffusion par les **défauts** résulte des variations de masse locale (atomes étrangers substitués, lacunes). Elle peut être décrite par une diffusion de type Rayleigh, élastique. Seuls des défaut ponctuels sont considérés. Numériquement, les phonons qui subissent une telle diffusion conservent leur fréquence tandis que leur direction de propagation est modifiée. Le vecteur vitesse après diffusion est tiré aléatoirement, de façon uniforme dans tout l'espace, comme lors de la phase d'initialisation (2.6).

La modélisation des processus à 3 phonons ne peut pas être envisagée du point de vue mécanique selon lequel on peut observer et modéliser des collisions entre particules non ponctuelles. Pour décrire ce phénomène, nous utilisons une des caractéristiques de la modélisation MC qui veut que les événements observés sont statistiquement indépendants. Comme cela est fait pour le transport de photons, le tirage de probabilités de diffusion selon des lois appropriées permet de simuler précisément les processus ternaires. Le détail de ces lois de probabilité est défini ci-dessous.

Les **processus normaux**, n'étant pas résistifs, ne contribuent pas à la limitation de la conductivité thermique. Afin de préserver ce caractère, les phonons subissant un tel processus ne changent pas de direction de propagation. En revanche, les **processus umklapp** sont par nature résistifs. Par conséquent, leur modélisation fait intervenir une redistribution des vecteurs vitesses, que nous choisissons isotrope. Dans ces deux cas, le phonon change de fréquence et éventuellement de polarisation.

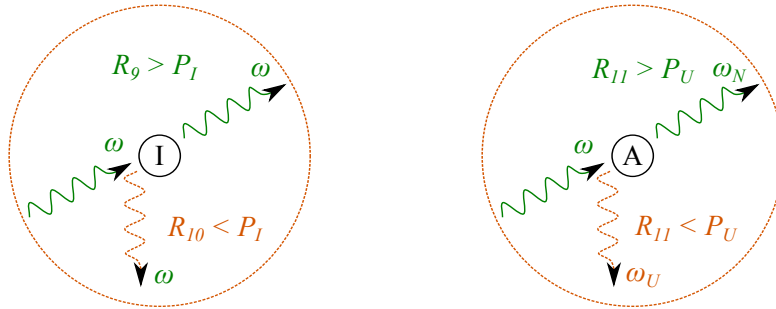


FIGURE 2.10: Gauche : Modélisation d'un diffusion par une **impureté** : la fréquence est conservée $\omega_i = \omega_f$; la direction de propagation est modifiée. Droite : Modélisation d'un processus **normal** (haut) et **umklapp** (bas). Dans les deux cas la fréquence est ré-échantillonnée : $\omega_i \neq \omega_f$. La direction de propagation est conservée pour les processus-N ; elle est tirée dans tout l'espace pour les processus-U.

Détermination du type de processus

Les temps de relaxation sont une mesure de la propension d'un phonon à subir un événement de diffusion. Ils permettent d'établir la probabilité qu'une diffusion ait lieu pendant un intervalle de temps Δt .

$$P_{\text{diff}}(\omega, j) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_j(\omega, T)}\right) \quad (2.14)$$

Le temps de relaxation total τ_j est donné par la règle de Matthiesen, équation (1.25) qui considère les événements indépendants. Au cours d'un pas de temps, nous considérons qu'un même phonon ne peut subir qu'un seul type de diffusion. Pour cela on s'assure que le pas de

$$(R_9, R_{10}, R_{11}) \rightarrow \text{Type de diffusion}$$

Trois nombres aléatoires permettent de déterminer le type de processus de diffusion que peut subir un phonon.

temps du calcul soit tel que la probabilité de diffusion soit inférieure ou égale à 10%. S'il y a diffusion, on discrimine ensuite les impuretés et les processus anharmoniques :

$$P_I(\omega, j) = \frac{\tau_{I,j}^{-1}(\omega, T)}{\tau_{N,j}^{-1}(\omega, T) + \tau_{U,j}^{-1}(\omega, T) + \tau_{I,j}^{-1}(\omega, T)} \quad (2.15)$$

S'il s'agit d'un processus anharmonique, on définit alors la probabilité (conditionnée par la non-réalisation d'une diffusion par une impureté) d'avoir un processus umklapp :

$$P_U(\omega, j) = \frac{\tau_{U,j}^{-1}(\omega, T)}{\tau_{N,j}^{-1}(\omega, T) + \tau_{U,j}^{-1}(\omega, T)} \quad (2.16)$$

A chaque probabilité de diffusion est associé le tirage d'un nouveau nombre aléatoire. Toutes les possibilités concernant le tirage des nombres aléatoires et des diffusions sont données dans le tableau 2.3.

TABLE 2.3: Détermination du type de diffusion en fonction du tirage successif d'au plus trois nombres aléatoires compris uniformément entre 0 et 1.

P	R_i	$R_i > P$	$R_i < P$
P_{diff}	R_9	Pas de diffusion	Diffusion
P_I	R_{10}	Processus anharmonique	Diffusion par une impureté
P_U	R_{11}	Processus-N	Processus-U

Changement de fréquence - processus anharmoniques

La modélisation des processus anharmoniques s'accompagne d'une modification de la fréquence. Cette fréquence est déterminée de la même manière que celle présentée dans la partie consacrée à l'initialisation du système. Afin de tenir compte des couples fréquence/polarisation mis en jeu par chacun des processus, la fonction cumulée prend en compte la probabilité d'avoir un processus donné durant Δt .

$$F_{\text{proc}}(\omega, \tilde{T}) = \sum_j \int_0^\omega \hbar \omega \mathcal{D}_j(\omega) f(\omega, \tilde{T}) \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta t}{\tau_{\text{proc},j}(\omega, \tilde{T})} \right) \right) d\omega \quad (2.17)$$

La figure 2.11 montre que les fréquences accessibles pour les phonons sont différentes selon le processus considéré. Plus la température augmente, plus les phonons LA participeront aux processus anharmoniques.

La méthode de résolution décrite permet de rendre compte du transport et des collisions des phonons. A aucun moment, l'ETB n'est explicitement écrite. Les dérivées ne sont pas discrétisées

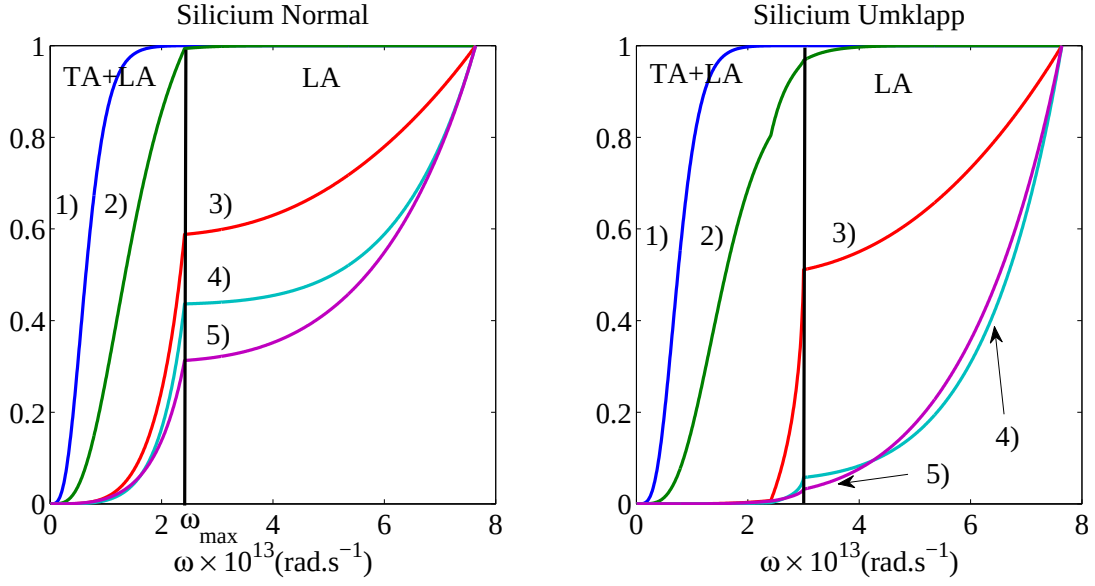


FIGURE 2.11: Fonctions cumulées normées pour processus anharmoniques dans le silicium : 1) à 10 K ; 2) à 20 K ; 3) à 100 K ; 4) à 300 K ; 5) à 1 000 K.

comme cela est fait dans les méthodes de type différences finies. Le maillage spatial n'est lui non plus pas associé aux variations de la fonction de distribution. Ainsi, la méthode de MC employée s'éloigne des méthodes du type différences et volumes finis. Chacun des termes de l'ETB est décrit par une modélisation statistique. L'échantillonnage en accord avec les propriétés spectrales du matériau permet de définir une fonction de distribution à l'équilibre à une température donnée. La procédure de *Dérive* modélise le terme d'advection $\nabla_K \omega \cdot \nabla_r f$. Enfin, les processus collisionnels correspondant au second membre de l'ETB sont modélisés lors de la procédure de *Collision*.

2.2.7 Calcul des grandeurs physiques observables

Chaque itération se termine par le calcul de la température et du flux. Ces valeurs sont stockées afin de pouvoir suivre l'établissement du régime permanent. Ces grandeurs ne sont pas évaluées dans les cellules situées aux extrémités du domaine. En effet, ces cellules permettent de fixer les conditions aux limites et sont toujours aux températures de consigne, T_c et T_f . Ainsi, les températures y sont constantes dans le temps et le flux y est toujours nul. Thermaliser ces cellules permet de les modéliser comme s'il s'agissait de corps noirs.

Calcul de la température

La température est liée à l'énergie par la relation (1.26). En calculant l'énergie dans chaque cellule

$$E = \sum_{p=1}^{N_{tot}} \hbar \omega_p \quad (2.18)$$

on retrouve la température de la cellule contenant les phonons « sommés ».

Calcul du flux

On s'intéresse à la conductivité selon la direction $\mathbf{e}_z$. On la détermine à partir de la densité de flux φ définie comme la somme des énergies transportées dans la direction $\mathbf{e}_z$.

$$\varphi = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{p=1}^{N_{tot}} \hbar \omega \mathbf{v}_p \cdot \mathbf{e}_z \quad (2.19)$$

$\mathcal{V}$ est le volume dans lequel on somme les phonons.

À l'issue d'une simulation, nous sommes donc en mesure d'avoir les profils de température et de flux en régime stationnaire. Les températures et la densité de flux par cellule étant enregistrées à chaque pas de temps, les évolutions de flux et de température dans le temps sont également connues. La figure 2.12 présente ces données.

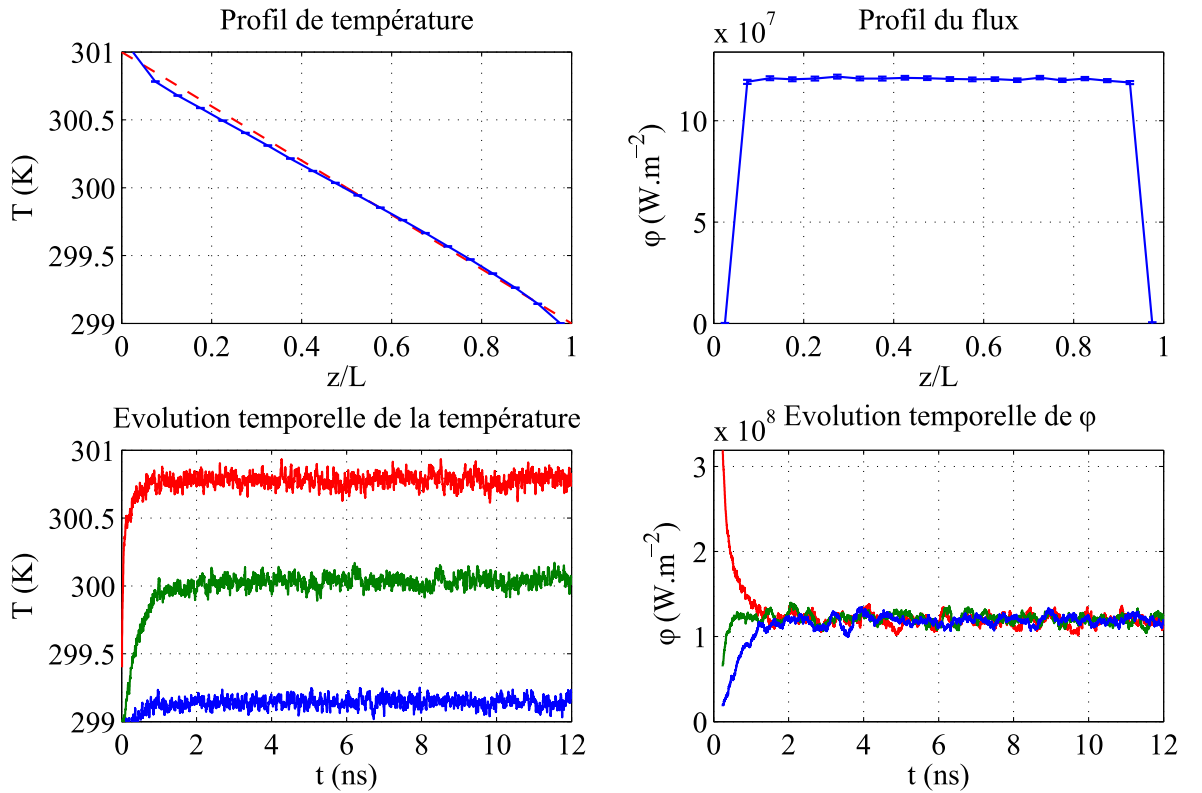


FIGURE 2.12: Ensemble de données brutes accessibles par le code. Profils de température et de flux. Evolution temporelle de la température et du flux en début de structure (bleu), au milieu (vert) et à la fin (rouge).

La méthode étant statistique, la température et le flux sont sujets à d'infimes variations entre deux pas de temps. Ces variations oscillent autour d'une valeur moyenne. Une fois l'équilibre atteint, on peut évaluer cette valeur moyenne. Elle correspond alors au résultat recherché. Les fluctuations permettent le calcul de l'incertitude. En moyennant sur un grand nombre d'itérations, celle-ci est logiquement réduite. Une autre solution consiste à moyennner le calcul via une parallélisation du code qui permet de multiplier les expériences.

On a enfin accès à la conductivité thermique à partir de la connaissance du flux.

$$k = -\varphi \frac{L_z}{\Delta T} \quad (2.20)$$

On ne peut en toute rigueur pas justifier que l'équation (2.20) définie bien la conductivité thermique. Mais elle est homogène à une conductivité et tend vers la conductivité du matériau à la température considérée lorsque les dimensions deviennent macroscopiques. Pour les nanofilms et les nanofils c'est la « conductivité équivalente » de la structure.

Synthèse

La température impose le nombre de phonons par unité de volume à modéliser. Ils sont répartis aléatoirement en accord avec les propriétés spectrales du matériau. Lors de leur déplacement, ils subissent des collisions avec les frontières de la nanostructure ainsi que des processus d'interaction à trois phonons. L'équilibre est atteint quand les grandeurs physiques n'évoluent plus dans le temps. Il est alors possible de déterminer une conductivité thermique.

2.3 Validations sur les structures cristallines.

De nombreuses études se sont penchées sur l'évolution de la conductivité des structures cristallines en fonction de leurs dimensions, sur des gammes de température plus ou moins importantes. Nous réalisons une étude similaire pour comparer nos résultats avec la littérature existante.

2.3.1 Evolution de la conductivité avec la température.

La conductivité thermique de la plupart des matériaux varie avec la température. Ceci est un fait largement établi et les mesures expérimentales ne manquent pas pour les semiconducteurs usuels (voir figure 2.13).

Cette dépendance est calculée pour le silicium et le germanium à l'aide de l'outil présenté précédemment. Puisque la conductivité dépend de l'épaisseur, les simulations sont menées sur des dimensions telles qu'on retrouve la conductivité du massif. En outre, cela signifie que les simulations réalisées à basse température doivent l'être sur des échantillons plus épais, car le libre parcours moyen des phonons augmente quand la température diminue (voir figure 1.16).

2.3.2 Evolution de la conductivité avec l'épaisseur : nanofilms

Dans un matériau de grandes dimensions, les phonons sont peu diffusés par les frontières car ils ne les rencontrent que très peu. Les processus anharmoniques et la diffusion par les impuretés sont les plus fréquents. En diminuant la taille des structures, les phonons ont de plus en plus de chance de rencontrer des frontières. Il s'en suit une diminution de la conductivité.

Le libre parcours moyen dépend de la fréquence et de la température. Pour le silicium, à 300 K, il évolue entre 10 μm et 0,1 nm en fonction de la fréquence. Ses variations sont représentées sur la figure 2.14.

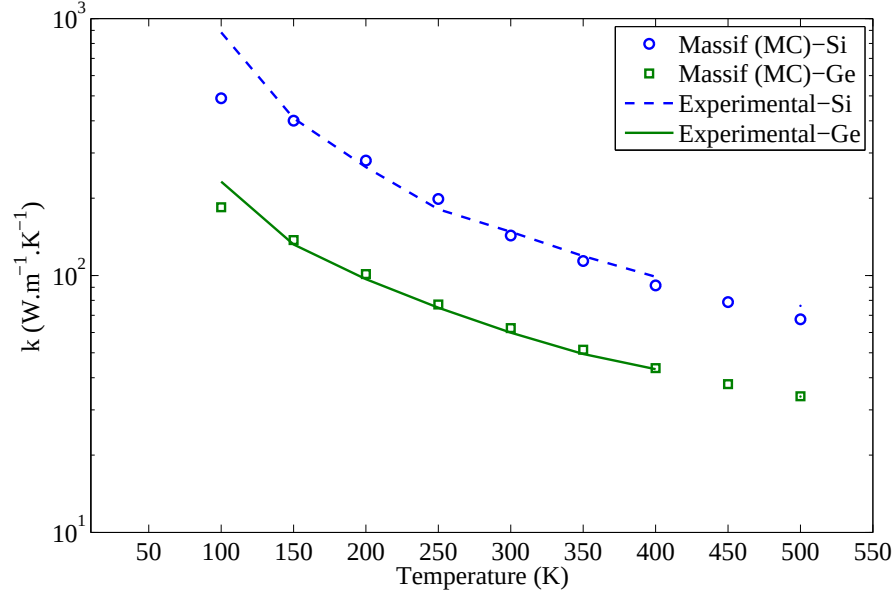


FIGURE 2.13: Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des nanofilms de silicium et de germanium. Comparaison avec les mesures expérimentales [33]. Les barres d'erreurs ne sont pas représentées par souci de lisibilité. Elles sont toujours inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

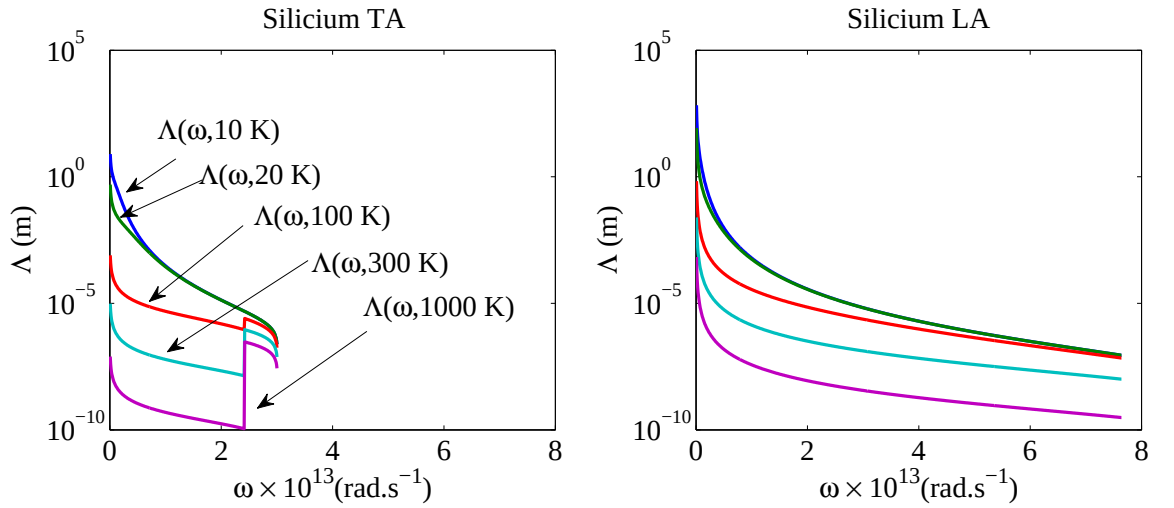


FIGURE 2.14: Libre parcours moyen en fonction de la fréquence pour les branches TA et LA du silicium à 300 K.

Dans la littérature, le libre parcours moyen du silicium massif est de l'ordre de 300 nanomètres indépendamment de la fréquence. Si on se base sur cette valeur, on ne devrait observer une diminution de k que pour des films d'épaisseur proche de cette valeur. Pourtant, des mesures expérimentales ont relevé une réduction de k pour des épaisseurs moindres. Par exemple, pour $L_z = 2\mu\text{m}$, la conductivité vaut $128\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ (au lieu de $148\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$), soit une réduction d'environ 13%. L'origine de cette diminution de k est l'existence de phonons peu nombreux, qui contribuent à la conductivité thermique et qui ont un libre parcours moyen supérieur au micron. Ainsi, à partir du moment où des phonons ont plus de chances d'être diffusés par une frontière que par un processus anharmonique ou par une impureté, on peut s'attendre à observer une réduction de la conductivité thermique. Les travaux menés par Dames [83, 84] vont dans ce sens.

$$\forall \omega \forall j \forall T \quad \Lambda_{\text{frontières}} \lesssim \Lambda_{N,U,I}(\omega, j, T) \Rightarrow \text{réduction de la conductivité}$$

La figure 2.15 donne l'évolution de la conductivité du silicium à 300 K pour des épaisseurs comprises entre 100 nanomètres et 20 μm .

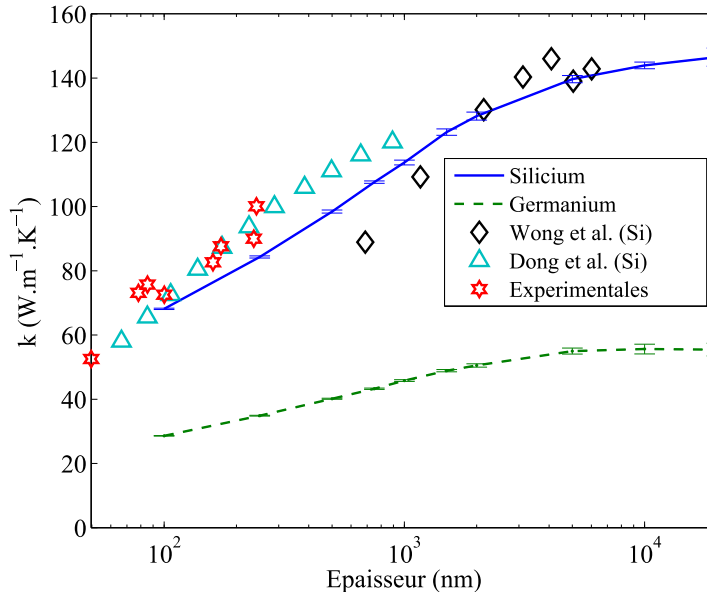


FIGURE 2.15: Evolution de la conductivité en fonction de l'épaisseur pour des nanofilms de silicium et de germanium à 300 K. Comparaison avec les valeurs des modèles numériques de Wong et al (ordonnées discrètes) [65] et de Dong et al. (gaz de phonons) [85] et les mesures expérimentales extraites de [86, 87, 88] pour le silicium.

Lorsque l'épaisseur est suffisamment grande, on tend vers la conductivité du massif. Cette épaisseur « critique » dépend de la température. On retrouve un régime diffusif à des épaisseurs d'autant plus faibles que la température est élevée.

2.3.3 Evolution de la conductivité avec le diamètre : nanofils

Le même comportement est visible lorsqu'on s'intéresse à l'évolution de la conductivité en fonction du diamètre d'un nanofil. La réduction est plus marquée car seule une dimension est réduite dans un nanofil, alors que deux le sont pour les nanofils. Les phonons subissent une perturbation de leur transport dans deux directions (azimutale et radiale), et non pas dans une seule. Ainsi, la probabilité qu'un phonon d'être diffusé par les frontières du système est plus

grande, conduisant à une réduction plus importante de la conductivité. Les résultats présentés sur la figure 2.16 ont été obtenus avec un nanofil de longueur 2 microns. Ainsi, pour les grandes valeurs de rayon, la structure s'éloigne de la description d'un fil. D'autre part, on ne retrouve pas non plus la conductivité d'un nanofil de 2 microns d'épaisseur car la réflexion diffuse sur les frontières du fil conduit à une diminution de k .

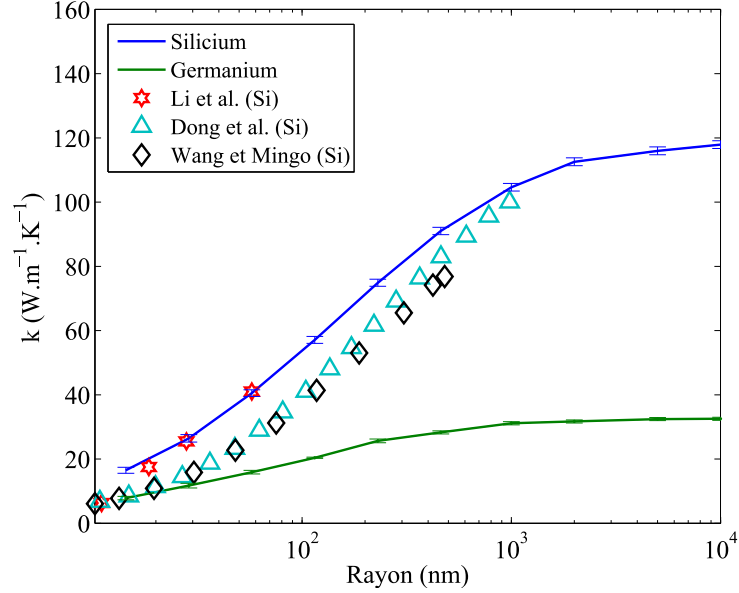


FIGURE 2.16: Evolution de la conductivité en fonction du rayon pour des nanofils de silicium et de germanium à 300 K. Comparaison avec les valeurs expérimentales de Li et al. [89] et les valeurs prédites par Dong et al. à l'aide du modèle de gaz de phonons [85] pour le silicium.

Résumé

La conductivité thermique de semi-conducteurs a été calculée à l'aide d'une méthode statistique. Le modèle suit le déplacement des phonons dans une structure soumise à une différence de température en accord avec l'équation de transport de Boltzmann. La méthode s'avère efficace pour déterminer l'évolution de la conductivité thermique du silicium et du germanium en fonction de la température, de l'épaisseur des nanofils et du diamètre des nanofils. Les résultats de simulations ont été obtenus sur des matériaux cristallins. Au chapitre suivant, nous traitons le cas des matériaux poreux.

NANOSTRUCTURES POREUSES

Sommaire

3.1	Résolution de l'ETB pour les phonons dans les matériaux poreux .	58
3.1.1	Analyse théorique de la conductivité dans les matériaux poreux	59
3.1.2	Méthodes de résolution numérique	60
3.1.3	Modélisation Monte Carlo	60
3.2	Simulations numériques	63
3.2.1	Influence de la distribution spatiale des pores	63
3.2.2	Influence de la taille des pores	65
3.2.3	Influence de la porosité	65
3.3	Milieux poreux équivalent	67
3.3.1	Libre parcours moyen poreux	67
3.3.2	Calcul de la conductivité thermique	70
3.3.3	Régime de Fourier	72
3.3.4	Nanofils poreux	73
3.3.5	Contribution spectrale à la conductivité	75

Le code tel qu'il a été présenté dans la partie précédente permet de calculer la conductivité de nanofilms et de nanofils semi-conducteurs à partir des propriétés spectrales des matériaux. Dans ce chapitre, nous traitons le cas des matériaux poreux. Nous prenons comme définition de la porosité ϕ l'équation suivante :

$$\phi = \frac{1}{V_{\text{tot}}} N_p V_p \quad (3.1)$$

pour un volume modélisé V_{tot} comprenant N_p pores de volume V_p .

Dans l'état actuel de la recherche, il est délicat d'avoir accès autant expérimentalement que numériquement à l'évolution des courbes de dispersion, temps de relaxation et densités d'états pour les structures poreuses. Bien qu'il soit très probable que les propriétés spectrales de phonons subissent des modifications dues à la présence de pores, nous conservons les hypothèses utilisées dans la partie précédente. Cette approche se justifie pour les faibles porosités, c'est-à-dire lorsqu'il y a suffisamment de matière entre chaque pores (plusieurs dizaines de couches atomiques). Pour des porosités élevées, la désorganisation de la structure cristalline doit modifier les propriétés de dispersion et de ce fait les temps de relaxation des processus ternaires. Toutefois, quand la porosité croît, le mécanisme collisionnel dominant est celui dû aux interactions avec les frontières et les pores. Les simulations Monte Carlo peuvent encore être réalisées, même s'il convient de rester prudent quant aux interprétations qui peuvent en découler quand la porosité devient très grande.

3.1 Résolution de l'ETB pour les phonons dans les matériaux poreux

Dans les semi-conducteurs poreux nanostructurés, les pores sont généralement de forme cylindrique et sphérique [90, 91, 92]. Le diamètre est alors utilisé comme critère pour définir trois catégories de matériaux [91].

- Les matériaux nanoporeux ont des diamètres de pores entre 1 et 3 nm.
- Lorsque le diamètre est inférieur à 50 nm, on les qualifie de mésoporeux.
- Enfin, les matériaux avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm sont dits macroporeux.

Les structures que nous étudions appartiennent à la seconde catégorie : ce sont des matériaux mésoporeux.

Les domaines d'application du silicium mésoporeux sont variés. Les premiers travaux de Canham en 1990 [93] portent sur ses propriétés de photo-luminescence. Depuis, ses propriétés opto-électroniques et photoniques ont fait l'objet de nombreuses recherches [94, 95]. Les applications dans le domaine médical sont également nombreuses [96], en tant que senseur chimique [97], en radiothérapie [98] et plus généralement dans les domaines liés à la biotechnologie [99]. Le contrôle thermique avec ce genre de structures fait également l'objet de nombreuses recherches depuis une dizaine d'années [100].

Le contrôle précis des interfaces de diffusion laisse présager que ces matériaux sont de bons candidats pour la réalisation de cristaux phononiques [101], de diodes thermiques ou encore de guides d'onde thermique [102].

Les matériaux poreux peuvent être obtenus expérimentalement par le biais de différentes techniques telles l'irradiation ionique [103], par érosion électrochimique [104] ou encore par recuits [92]. Gesele réalise, en 1997, une étude sur des films de silicium poreux dopés p d'épaisseur comprise entre 21 et 46 μm , obtenus par gravure électrochimique. Le diamètre des pores cylindriques varie entre 21 et 46 μm [90]. Des matériaux identiques avec des diamètres plus faibles

(1,9 à 10,9 μm) sont mentionnées par Song [105] pour des films d'épaisseur compris entre 4,45 et 7,42 μm en 2004 conduisant à des porosités entre 17 et 26%. Hopkins et al. en 2011 [101] mesurent une grande réduction de la conductivité pour des cristaux phononiques de silicium d'épaisseur 500 nanomètres lorsque les diamètres des pores sont inférieurs à 300-400 nanomètres pour des porosités équivalentes. La plupart des matériaux élaborés sont caractérisés par des pores de formes cylindriques. Néanmoins, des structures ayant des pores sphériques ont pu être obtenues. Les structures dendritiques étudiées par Randrianalisoa et al. [67] peuvent être vues comme des empilements de sphères selon des structures ramifiées ayant des diamètres de l'ordre de la dizaine de nanomètres, pour des porosités inférieures à 50%. De plus, récemment il a été possible de produire du germanium nanoporeux où le diamètre des pores sphériques se situe entre 4 et 7 nanomètres [92].

Des mesures de la conductivité thermique du silicium mésoporeux (de porosité 64-89%) en 1997 par méthode $3-\omega$ [90] ont montré une forte réduction de k par rapport au matériau cristallin, allant de 3 à 5 ordres de grandeur.

Tutashkonko et al. enregistrent en 2014 [106] des conductivités inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur du germanium nanoporeux : soit une réduction de près de deux ordres de grandeur, pour des porosités proches de 50%. De telles réductions permettent d'envisager l'utilisation du silicium nanoporeux comme matériau thermoélectrique. Ceci est confirmé par les mesures de Hochbaum et al. [107] qui relèvent un facteur de mérite ZT proche de 0,6 à température ambiante dans des nanofils poreux. Boukai et al. [108], quant à eux, mesurent un facteur de mérite proche de 1 pour des structures similaires, à 200 K.

3.1.1 Analyse théorique de la conductivité dans les matériaux poreux

Les premières recherches traitant de la conduction dans les matériaux composites macroscopiques remontent à la fin du XIX^{ème} siècle [109]. En 1997, Nan [110] propose un modèle très complet qui établit que la conductivité équivalente, k_e , du matériau comprenant des inclusions dispersées dans une phase *hôte* s'exprime à partir des conductivités de chacune des phases, k_p et k_h :

$$k_e = k_h \frac{k_p(1 + 2\alpha) + 2k_h + 2\phi[k_p(1 - \alpha) - k_h]}{k_p(1 + 2\alpha) + 2k_h - \phi[k_p(1 - \alpha) - k_h]} \quad (3.2)$$

où ϕ est la fraction volumique associée aux inclusions et α un paramètre qui caractérise la barrière thermique à l'interface entre le matériau hôte et les pores, caractérisé par la résistance de Kapitza. Dans le cas où les pores sont vides, $k_p = 0$ et la conductivité équivalente se réduit à la formule d'Eucken [111].

$$k_e = k_h \frac{2 - 2\phi}{2 + \phi} \quad (3.3)$$

où ϕ correspond désormais à la porosité. Cette approche rend compte des mécanismes à l'échelle macroscopique. Il a été montré qu'elle ne permet pas de décrire avec fiabilité les mécanismes de transport à l'échelle sub-micrométrique, notamment lorsque les pores ont une taille proche de celle du libre parcours moyen des phonons [112].

Minnich en 2007 [113] propose un modèle pour évaluer l'influence des pores de dimensions nanométriques. Il considère un libre parcours moyen caractéristique de la porosité qu'il utilise avec l'approche cinétique.

Tarkhanyan et Niarchos [114] proposent en 2013 un modèle qui dérive du précédent pour déterminer la conductivité équivalente d'un milieu poreux ayant une distribution de pores sphériques. En tenant compte du libre parcours moyen des phonons, des dimensions des pores et de

la porosité, ils établissent

$$k_e = k_h \left[(1 - \phi) / \left(1 + \frac{3\phi\Lambda_B}{2d} \right) \right] \quad (3.4)$$

où d est le diamètre des pores et Λ_B le libre parcours moyen des phonons dans le matériau cristallin massif.

3.1.2 Méthodes de résolution numérique

En 2000, Chung et al. proposent une des premières méthodes numériques permettant de résoudre l'ETB dans le silicium dopé poreux, par la méthode de ordonnées discrètes [115]. En 2008, Randrianaliosa résout le même problème par une méthode de Monte Carlo. Prasher développe en 2006 un modèle analytique pour le silicium non dopé [116, 117]. Hao et al. [118] résolvent en 2009 l'ETB par une méthode de MC en modélisant des pores cylindriques à base carrée, puis Romano et al. en 2012 [119] par la méthode des ordonnées discrètes.

Dans le cas de pores de très petite taille (diamètres compris entre 0,5 et 2,5 nanomètres) Lee et al. [120], proposent une résolution par dynamique moléculaire. Les pores sont cylindriques à base circulaire tandis que Şopu et al. considèrent des pores sphériques dans une matrice de germanium [121]. La principale limitation de ces méthodes concernent la taille des systèmes modélisés. La dynamique moléculaire est actuellement limitée par la puissance des ordinateurs qui ne permet pas de modéliser des structures mésoporeuses avec des pores de grande taille.

Hopkins et al. [122] ainsi que Jain et al. [123] proposent des approches basées sur le modèle cinétique de Holland pour tenir compte de la diffusion des phonons due à la présence de pores dans le milieu.

Bien que la littérature ne manque pas sur le sujet, peu de modèles parviennent à prédire le comportement thermique pour des matériaux poreux composés de pores dont les dimensions sont comprises entre 10 et 100 nm. De plus, la plupart des études modélisent des pores cylindriques et rarement des volumes cubiques ou sphériques. La répartition des pores est souvent homogène en taille et répartie selon des motifs périodiques.

Les méthodes de Monte Carlo s'adaptent bien aux géométries complexes. Par conséquent, nous nous proposons d'étudier des structures poreuses constituées de pores sphériques, de diamètre compris entre 5 et 30 nm, selon une distribution homogène ou non, où les pores peuvent être arrangés aléatoirement ou non.

3.1.3 Modélisation Monte Carlo

Nous modélisons des matériaux poreux en implémentant des volumes vides (pores) dans une matrice composée d'un semi-conducteur. Ceux-ci induisent un nouveau processus de diffusion pour les phonons.

Les tenants théoriques sont abordés dans un premier temps puis la modélisation de la diffusion est discutée. Finalement, les modifications apportées au code sont présentées. Les résultats des simulations sont détaillés au paragraphe 3.2.

Si les dimensions d'un pore sont suffisamment grandes devant la longueur d'onde du phonon, on peut modéliser l'interaction entre un pore et un phonon comme une collision avec une interface : le phonon est réfléchi en conservant ses caractéristiques. En revanche, si la longueur d'un phonon est grande devant celle du pore, des effets ondulatoires sont à considérer [46].

Il existe plusieurs manières de définir une longueur d'onde pour les phonons. L'approche

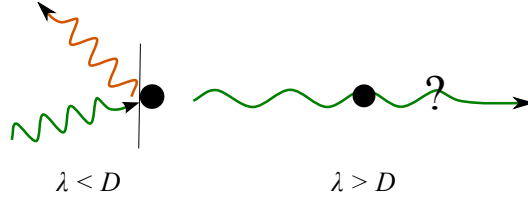


FIGURE 3.1: Illustration des comparaisons entre longueur d'onde et taille du pore

présentée au paragraphe 1.2.4 l'évalue en fonction de la température telle que [18]

$$\lambda(T) = \frac{h v_s}{k_B T} \quad (3.5)$$

en considérant une vitesse moyenne, v_s , pour l'ensemble des phonons. Une autre formulation, proche, est donnée en considérant la pulsation dominante des phonons [124, 125]

$$\lambda = \frac{h v_s}{4,25 k_B T} \quad (3.6)$$

Ces deux approches permettent d'obtenir des ordres de grandeur pour la longueur d'onde en se basant uniquement sur la température et la vitesse du son. Pour avoir une description tenant compte des propriétés spectrales des phonons, on revient à la définition donnée pour les photons : $\lambda = c/\nu$ où c est la célérité de l'onde et ν sa fréquence. On établit donc

$$\lambda_j(\omega) = 2\pi \frac{v_j(\omega)}{\omega} \quad (3.7)$$

Comme pour les autres grandeurs spectrales, on définit une longueur d'onde moyenne par polarisation, λ_j , de la même manière que présentée au chapitre 1 (equation (1.40))

$$\bar{\lambda}_j(T) = \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \lambda_j(\omega) f^0(\omega, T) \mathcal{D}_j(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} f^0(\omega, T) \mathcal{D}_j(\omega) d\omega} \quad (3.8)$$

La figure 3.2 donne les représentations graphiques, d'une part de la longueur d'onde en fonction de la fréquence pour les deux branches de polarisation acoustique ; d'autre part, l'évolution de la longueur d'onde pondérée par le nombre de phonons à 300 K - $\lambda_j(\omega) f^0(\omega, 300) \mathcal{D}_j(\omega)$. La longueur d'onde diminue quand la fréquence augmente. Elle est plus faible pour la branche TA. Les courbes de droite indiquent de manière particulièrement évidente le poids prépondérant des phonons TA dans le calcul de la longueur d'onde moyenne. Ceci explique pourquoi, la longueur d'onde moyenne est proche de celle des modes transverses acoustiques situés en bord de zone de Brillouin, à 300 K.

La longueur d'onde dépend de la vitesse de groupe. D'après les travaux d'Asheghi [23] la valeur moyenne est obtenue par l'inverse de la somme des inverses pondérés par le nombre de branches (1.31). Le même procédé peut être appliqué pour déterminer une longueur d'onde moyenne. La longueur d'onde « totale » est calculée en faisant la moyenne des inverses des branches :

$$\lambda(T) = \frac{3}{2/\bar{\lambda}^{TA}(T) + 1/\bar{\lambda}^{LA}(T)} \quad (3.9)$$

Le tableau 3.1 donne la valeur moyenne de la longueur d'onde calculée avec cette hypothèse ainsi que celle calculée à partir de l'équation (1.41). Ces longueurs d'onde sont petites et largement

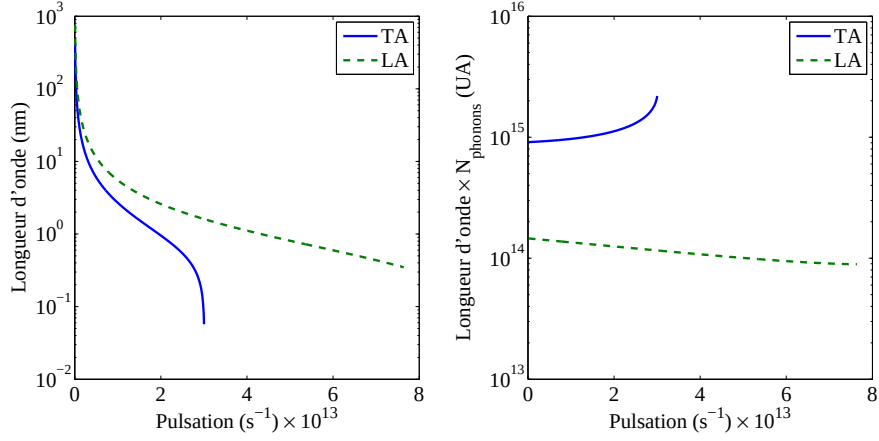


FIGURE 3.2: Gauche : Variation de la longueur d'onde en fonction de la fréquence pour les deux branches du silicium à 300 K de $\lambda_j(\omega)$. Droite : Longueur d'onde pondérée par le nombre de phonon à 300 K.

TABLE 3.1: Longueur d'onde en nanomètres moyenne à différentes températures pour le silicium et le germanium en nanomètres.

100 K				
Branche	TA Eq.(3.8)	LA Eq.(3.8)	Eq (1.41)	Eq (3.9)
Silicium	0,90	2,22	1,00	1,12
Germanium	0,73	1,38	0,80	0,86
300 K				
Silicium	0,67	1,10	0,74	0,77
Germanium	0,64	0,96	0,70	0,72
500 K				
Silicium	0,64	0,99	0,71	0,72
Germanium	0,63	0,90	0,69	0,70

inférieures à la longueur caractéristique du milieu étudié (diamètre des pores supérieur à 7 nanomètres). De plus, les phonons de grandes longueur d'onde sont d'une part les phonons LA, peu nombreux aux températures considérées (voir figure 3.2, graphe de droite) et les phonons TA de centre de zone, donc de faible énergie. De ce fait, les effets ondulatoires sont négligés dans notre étude. Du point de vue numérique, à chaque pas de temps et pour chaque phonon se déplaçant dans la structure, les points d'intersection avec l'ensemble des pores sont calculés. Si l'intersection se produit pendant le pas temps, $t_{\text{intersection}} \leq \Delta t$, alors le phonon est réfléchi. Que la réflexion soit spéculaire ou diffuse n'a pas d'importance puisqu'à l'échelle d'une cellule les phonons arrivent de toutes les directions de manière isotrope. Nous avons choisi une réflexion diffuse par simplicité de programmation. La réflexion se produit dans le demi-espace défini par le plan tangent au pore passant par le point d'intersection 3.1. D'un point de vue numérique, la prise en compte des pores dans un matériau par la méthode de MC revient à ajouter une étape supplémentaire dans la procédure de dérive des phonons. Il est important de noter que ce mécanisme collisionnel ne restaure pas l'équilibre et est indépendant de la procédure impliquant le calcul des temps de relaxation.

3.2 Simulations numériques

Il est possible de caractériser les milieux poreux, en s'intéressant à la forme, la taille, le nombre et la distribution spatiale des pores. C'est à partir de ces paramètres que nous basons notre étude.

Même si différentes géométries de pores ont été étudiées, dans ce mémoire, nous considérons des pores sphériques identiques (forme proche de la réalité, comme illustré sur la figure 3.3). Le matériau mésoporeux est principalement étudiée à une température proche de 300 K (température de fonctionnement des systèmes usuels).

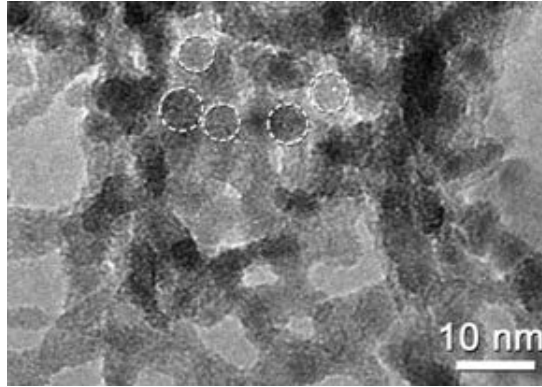


FIGURE 3.3: Visualisation SEM des pores dans du germanium nanoporeux [106].

Nous commençons par étudier l'impact de la taille des pores (à une porosité donnée) sur la conductivité thermique. L'influence de la porosité est présentée au paragraphe suivant. Enfin, nous présentons un modèle de porosité équivalente qui permet de modéliser simplement un matériau mésoporeux en s'affranchissant de la présence de pores dans la structure.

3.2.1 Influence de la distribution spatiale des pores

Les études réalisées par Jeng et al. [126] tendent à montrer que l'organisation spatiale des pores n'a pas d'impact significatif sur la conductivité thermique. Afin de retrouver ce résultat,

nous modélisons un matériau de porosité $\phi = 5\%$ où les pores sont alignés, en quinconce ou encore distribués aléatoirement (figure 3.4) pour des températures comprises entre 100 et 500 K.

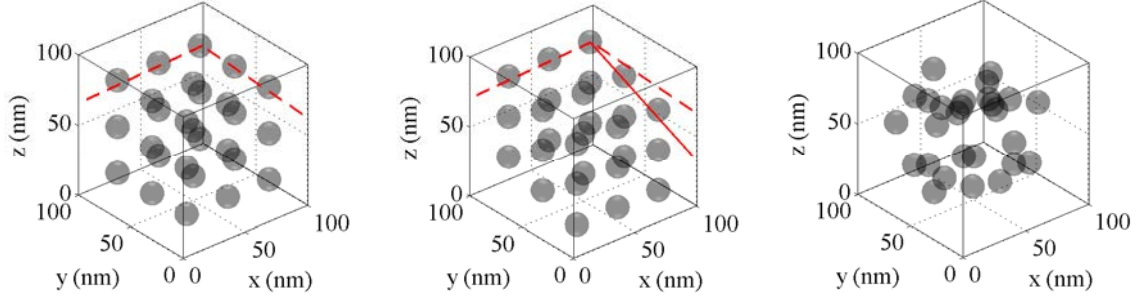


FIGURE 3.4: Organisation des pores. De gauche à droite : aligné, quinconce et aléatoire.

Les conductivités relatives, k/k_B calculées sont reportées sur la figure 3.5. Les barres d'erreur sont approximativement les mêmes pour chaque arrangement de pores. Seules celles pour la configuration « alignés » sont reportées par soucis de lisibilité. Les réductions de conductivité sont identiques quelle que soit la configuration. Ainsi, dans la suite de ce mémoire, nous nous contentons de modéliser des structures où les pores sont alignés.

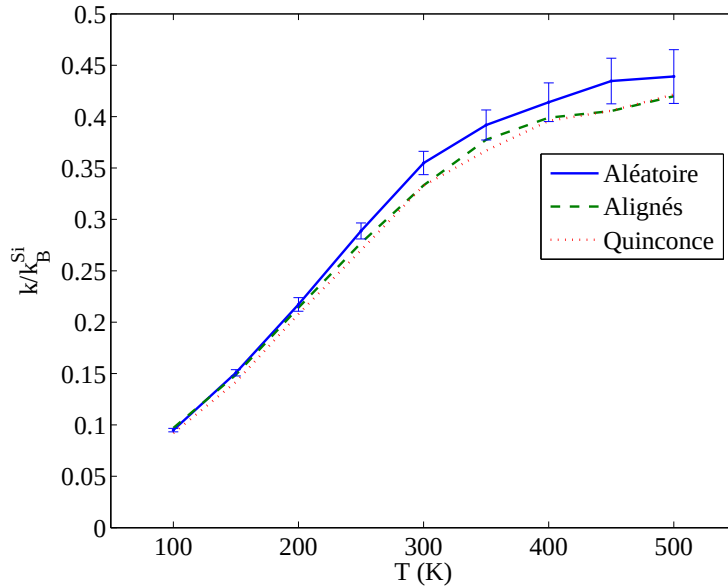


FIGURE 3.5: Conductivité thermique relative du silicium pour une porosité de 5% en fonction de la température pour différents arrangements (alignés, quinconce et aléatoire).

Ces courbes révèlent une autre information. La réduction de conductivité est d'autant plus importante que la température est faible. Le transport des phonons à faible température est essentiellement balistique alors qu'il devient de plus en plus diffus quand la température augmente (voir le raisonnement donné au paragraphe 1.2.4). L'introduction de pores dans le milieu force le régime diffus et conduit alors à réduire la conductivité. Plus le transport est balistique, plus l'impact des pores sur le transport est marqué, plus la conductivité est réduite. Cet aspect est abordé plus en détail au paragraphe 3.3.

3.2.2 Influence de la taille des pores

La figure 3.6 représente l'évolution de la conductivité en fonction du rayon des pores pour une porosité constante de 5%. On observe que la conductivité thermique est d'autant plus faible que la surface de diffusion est grande (pore de petites dimensions).

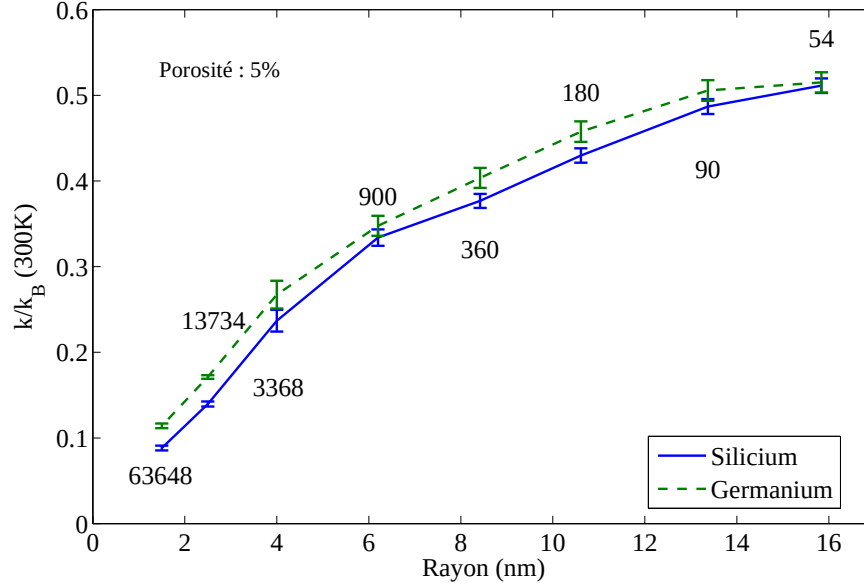


FIGURE 3.6: Conductivité thermique relative du silicium en fonction de la dimension des pores, à porosité constante. Plus les pores sont petits, plus la réduction est importante. Les nombres correspondent aux nombres de pores modélisés.

Cela se comprend aisément si on considère une approche probabiliste. En effet, la probabilité qu'un phonon soit diffusé dépend de la nature du matériau et de sa morphologie. Par conséquent, plus la surface de diffusion augmente, plus la probabilité pour un phonon de rencontrer un pore augmente. La présence des pores limite le transport des phonons - porteur de l'énergie - la conductivité thermique chute. Le calcul de cette probabilité fait l'objet du paragraphe 3.3.

En outre, si l'on adimensionne la conductivité thermique du matériau mésoporeux par celle du matériau massif, on observe que la réduction de conductivité suit la même tendance, pour le silicium et le germanium. C'est une observation importante qui tend à généraliser l'importance du mécanisme de diffusion par les pores indépendamment de la nature du matériau étudié.

3.2.3 Influence de la porosité

Pour des raisons de simplicité de programmation, le milieu poreux simulé est arrangé de manière périodique avec des pores sphériques. Le nombre de pores est gardé constant. Les positions des centres des pores sont identiques pour chaque simulation (valeur de porosité différente). Les pores sont alignés selon le schéma présenté à la figure 3.4. Ainsi l'augmentation de porosité est provoquée par l'augmentation de la taille des pores. La porosité est donc directement fonction du rayon des pores.

Paramètres de la simulation : Les cellules sont des cubes de 100 nm^3 ; 27 pores sont modélisés par cellule. Le film a une épaisseur de 2 microns et est divisé en 20 cellules. 18 cellules

contiennent des pores pour un total de 486 pores. Le rayon des pores varie entre 3 et 15 nanomètres.

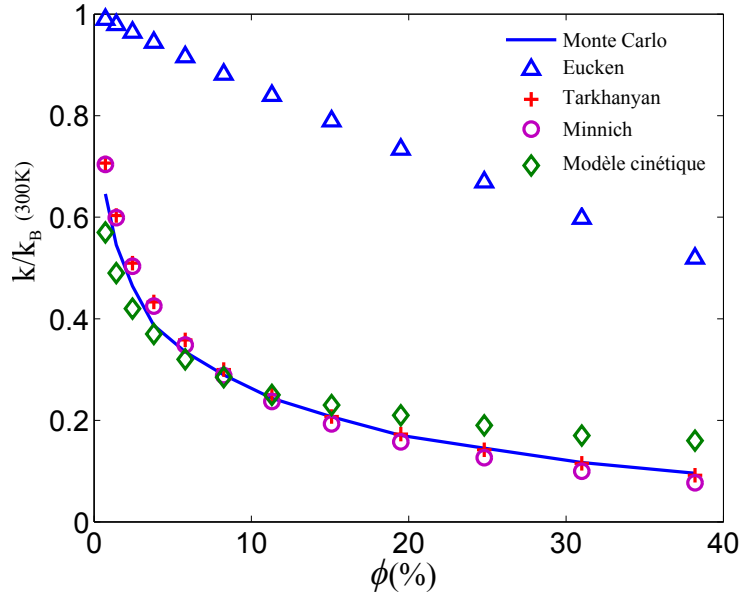


FIGURE 3.7: Conductivité thermique relative du silicium en fonction de la porosité. Comparaison entre différents modèles [57, 114].

Même à faible porosité, la réduction de la conductivité thermique se révèle non négligeable. La réduction est d'autant plus importante que la porosité augmente. Nos résultats sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes. Il faut toutefois garder à l'esprit que l'influence de la surface de diffusion est importante et par conséquent, des conductivités pour une même porosité peuvent être très différentes. L'approche classique, valable pour les matériaux massifs caractérisée par le modèle de Eucken, se révèle en revanche, incapable de décrire les effets que nous observons.

Note : La comparaison entre les différents modèles peut s'avérer délicate car il n'est pas toujours évident de tenir compte de tous les paramètres : température, porosité, taille des pores, organisation et géométrie des pores. De plus, la valeur du libre parcours moyen du massif cristallin du silicium utilisé pour calculer la conductivité thermique relative n'a pas toujours la même valeur selon les auteurs (entre 170 et 350 nanomètres).

Synthèse

La conductivité thermique diminue quand le diamètre des pores diminue pour une porosité donnée $d \searrow \Rightarrow k \searrow$ et quand la porosité augmente $\phi \nearrow \Rightarrow k \searrow$. Dans les deux cas, la réduction passe par une augmentation de la surface de diffusion.

3.3 Milieux poreux équivalent

Modéliser la réflexion de phonons sur des sphères est couteux en terme de temps de calcul. En effet, à chaque pas de temps, il faut déterminer pour chaque phonon s'il entrera en collision ou avec un pore durant Δt . Ainsi, il est délicat de modéliser avec cette démarche des situations avec un grand nombre de pores de petite taille. Afin de pouvoir étudier dans des délais de simulation raisonnable de telles situations, nous avons élaboré un modèle de milieu poreux équivalent pour calculer la conductivité thermique de ces structures. Dans ce modèle, les pores ne sont plus modélisés et chaque phonon a une probabilité d'être rétro-diffusé.

Dans la suite de ce mémoire, nous appelons cette méthode EMC pour « Equivalent Monte Carlo ».

3.3.1 Libre parcours moyen poreux

Introduire des pores dans le milieu revient à ajouter un phénomène de diffusion des phonons. Celui-ci peut être interprété en terme de temps de relaxation, soit τ_{np} . Dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation et en supposant que chacun des processus est indépendant des autres, on détermine le temps de relaxation total

$$\tau_{tot,j}(\omega, T)^{-1} = \tau_{B,j}(\omega, T)^{-1} + \tau_{np,j}(\omega, T, d, \phi)^{-1} \quad (3.10)$$

où, du point de vue de la modélisation, τ_B est le temps de relaxation du massif prenant en compte les processus anharmoniques et la diffusion par les impuretés. Le temps de relaxation total est alors plus faible que le temps de relaxation du massif. D'après la relation donnant la conductivité en fonction du temps de relaxation établi par la théorie cinétique (1.29), une diminution du temps de relaxation induit une diminution de k .

$$k = \frac{1}{3} C v \Lambda_{tot} = \frac{1}{3} C v^2 \tau_{tot}$$

On retrouve le résultat général observé au paragraphes précédent : l'introduction de porosité dans le milieu fait chuter la conductivité thermique.

Le temps de relaxation n'est pas une grandeur toujours simple à déterminer. En revanche, il est possible, dans certains cas, de déterminer le libre parcours moyen en évaluant la distance moyenne entre les pores et en tenant compte de leur surface. Dans le cas de pores sphériques, les travaux de Minnich [113] et de Liu et Huang [127] ont permis de déterminer cette grandeur. Soit Λ_{np} ce libre parcours moyen.

$$\Lambda_{np}(d, \phi) = \frac{2}{3} \frac{d}{\phi} (1 - \phi) \quad (3.11)$$

Une démonstration complète de l'équation (3.11) est donnée dans l'annexe à la fin de ce chapitre. Λ_{np} ne dépend ni de la pulsation, ni de la polarisation, ni de la température, ni des dimensions de la structure mais uniquement de la présence plus ou moins importante des pores sans considération d'arrangement ¹⁴.

14. L'introduction d'une périodicité spatiale relative à la distribution des pores devrait avoir un impact non pas directement sur la conductivité thermique mais sur les courbes dispersions. Cet effet n'est pas modélisé dans notre étude.

Note : La porosité dépendant du diamètre des pores, le libre parcours moyen définit par l'expression (3.11) peut être réécrit en utilisant la relation (3.1). Une définition équivalente et plus simple à implémenter dans le code fait intervenir le nombre de pores dans le milieu. Ainsi, Λ_{np} s'exprime

$$\Lambda_{np}(d, \mathcal{N}) = \frac{4}{\mathcal{N}\pi d^2} \left(1 - \frac{\mathcal{N}\pi d^3}{6} \right) \quad (3.12)$$

où $\mathcal{N} = N_p/V_{tot}$ est la densité volumique de pores. Cette formulation est simple à mettre en œuvre dans l'outil numérique. En revanche, la porosité demeure la grandeur physique utile pour interpréter les résultats. Pour cette raison, nous utilisons dans la suite de ce mémoire l'expression (3.11) pour les commentaires.

La relation (3.11) nous permet de retrouver les tendances observées dans les calculs discutés précédemment. Si le diamètre diminue, à porosité fixée, le libre parcours moyen aussi, donc la conductivité décroît. La fonction $\phi \mapsto (1 - \phi)/\phi$ est une fonction décroissante de la porosité sur $[0; 1]$. Ainsi, Λ_{np} diminue quand la porosité augmente.

Il est possible de calculer Λ_{np} par une méthode de type *lancé de rayons*. Pour cela, on simule un milieu dans lequel des pores sont présents. Leur nombre et leur taille sont connus. On compte ensuite le nombre de phonons par polarisation et par bande de fréquence qui entrent en collision avec un pore : $N_{coll,j}(\omega)$. Ce nombre divisé par le nombre total de phonons ayant les mêmes propriétés spectrales, $N_{phonons,j}(\omega)$, n'est autre que la probabilité qu'un tel phonon entre en collision avec un pore. Cette probabilité est définie d'autre part par la relation

$$P_{pore,j}(\omega, T) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{np,j}(\omega, T)}\right) \quad (3.13)$$

$$= \frac{N_{coll,j}(\omega)}{N_{phonons,j}(\omega)} \quad (3.14)$$

Sachant que le temps de relaxation, la vitesse de groupe et le libre parcours moyen sont reliés par la relation $\Lambda = v \times \tau$, on obtient :

$$\Lambda_{np,j}(\omega, T, d, \phi) = \frac{v_j(\omega)\Delta t}{\ln\left(\frac{N_{phonons,j}(\omega)}{N_{phonons,j}(\omega) - N_{coll,j}(\omega)}\right)} \quad (3.15)$$

Pour avoir une bonne précision sur ce calcul, un très grand nombre de phonons doit être échantillonné et ce pour chaque bande spectrale. Numériquement, la prise en compte d'un facteur d'échelle basé sur un échantillonnage en nombre [6] dépendant de la fréquence et de la polarisation tel qu'il y ait autant de phonons par bande spectrale a été nécessaire.

Le nombre de phonons simulés varie, en fonction du nombre de pores et de la porosité entre 20 et 80 millions pour des durées de simulations variant entre 15 min et 3 heures. Nous vérifions que chaque phonon ne rencontre qu'un seul pore durant un pas de temps. Autrement dit, nous ne comptons pas les événements de diffusion multiple. Par conséquent, le pas de temps doit être suffisamment petit. Un pas de temps trop grand conduirait à une sous-estimation de Λ_{np} . La figure 3.8 représente le résultat d'une simulation type.

On retrouve un des résultats mis en évidence par la formule (3.11), à savoir que Λ_{np} ne dépend ni de la pulsation ni de la polarisation. Des simulations à d'autres températures ont également confirmé que cette grandeur n'est fonction que de d et ϕ . Le fait que la réduction de conductivité ne dépend pas de l'organisation des pores a pu être confirmé par cette méthode en déterminant Λ_{np} pour trois configurations différentes (aléatoire, alignés, quinconce). Le tableau 3.2 présente

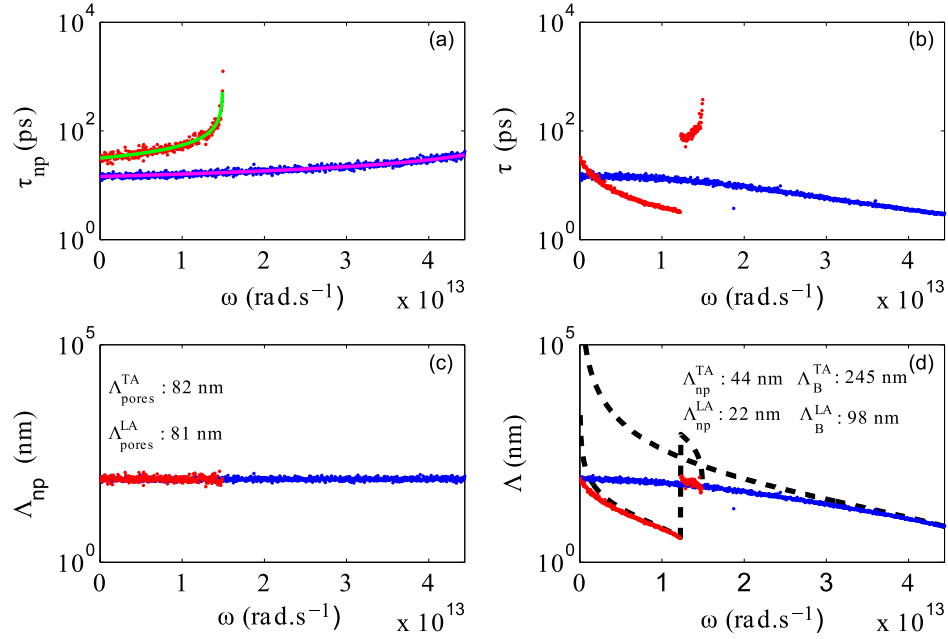


FIGURE 3.8: Calcul de Λ_{np} par lancé de phonons et comparaison avec les caractéristiques du massif.

les résultats pour différentes valeurs de porosités. La correspondance avec le modèle proposé par Minnich [113] est relativement bonne si la porosité est faible. Elle est parfaite par rapport à la relation (3.11).

Cette méthode est simple à mettre en place et peut être appliquée à des géométries plus complexes telles que des distributions hétérogènes des dimensions de pores, des pores cubiques ou ellipsoïdaux. Un début d'analyse concernant ces systèmes est donnée en annexe G.

TABLE 3.2: Comparaison entre la relation développée par Minich [113], la relation (3.11) et le lancé de phonons pour le calcul de Λ_{np} .

$d=6$ nm	ϕ (%)									
	3,14	5,50	7,63	10,18	15,27	20,36	28,27	30,54	33,08	38,17
Λ_{np} (nm) [113]	127,4	72,3	52,4	39,3	26,2	19,6	14,1	13,1	12,1	10,5
Λ_{np} (nm) - Eq. (3.11)	123,4	68,7	48,4	35,3	22,2	15,6	10,1	9,1	8,1	6,5
Λ_{np} (nm) - MCRT	125,1	67,3	48,97	35,5	22,2	15,6	10,1	9,2	8,3	6,6
$\Delta\Lambda_{MCRT}$ (nm)	1,0	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

$\phi=5$ %	d (nm)							
	3,00	5,00	8,00	12,40	16,84	21,22	26,74	31,70
Λ_{np} (nm) [113]	40,0	66,7	106,7	165,3	224,5	282,9	356,5	422,7
Λ_{np} (nm) Eq. (3.11)	38,0	63,4	101,4	157,0	216,0	268,8	338,7	401,6
Λ_{np} (nm) - MCRT	37,5	61,4	99,9	157,0	216,0	271,5	337,1	400,5
$\Delta\Lambda_{MCRT}$ (nm)	0,6	0,7	0,7	1,7	1,9	1,0	0,1	0,7

Synthèse

La distance moyenne de collision (libre parcours moyen) due à la porosité peut être calculée par une méthode statistique. Elle ne dépend pas de la distribution spatiale des pores.

Ce libre parcours moyen ne dépend que du nombre de pores par unité de volume et de leur diamètre $\Lambda_{np,j}(\omega, d, \mathcal{N}, T) = \Lambda_{np}(d, \mathcal{N})$. Ceci permet de modéliser la porosité à l'aide d'un temps de relaxation.

3.3.2 Calcul de la conductivité thermique

La diffusion par les pores peut donc être modélisée dans notre outil numérique selon les mêmes principes que ceux régissant la diffusion par les processus anharmoniques et les impuretés.

Afin de s'assurer de la possibilité de calculer la conductivité thermique à partir de cette approche, nous traçons les conductivités thermiques relatives calculées au paragraphe précédent en fonction de Λ_{np} . Les points décrivent une fonction monotone croissante. Ainsi, connaissant Λ_{np} et la conductivité de la structure cristalline, on peut déduire la conductivité de la structure poreuse, sans avoir à implémenter de pores. La suite de ce paragraphe décrit une méthode permettant de calculer la conductivité thermique d'une structure mésoporeuse à partir de Λ_{np} .

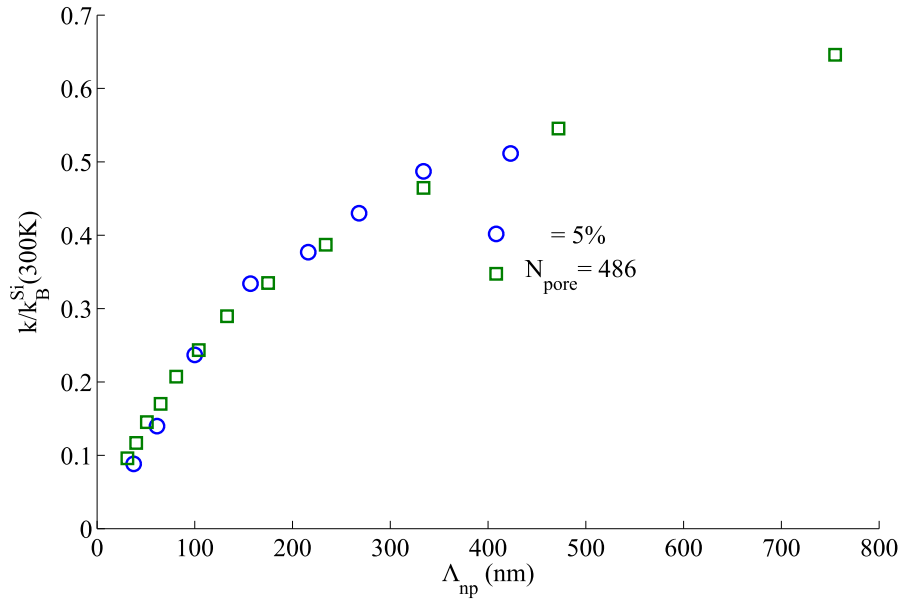


FIGURE 3.9: Conductivité thermique relative du silicium à 300 K en fonction de Λ_{np} pour différentes configurations.

Hypothèses et modélisation

Lors de la procédure de dérive des phonons implémentée dans notre outil numérique, nous ajoutons le tirage d'un nouveau nombre aléatoire, R , qui détermine si un phonon rencontre

un pore et est rétro-diffusé dans le demi-espace arrière par rapport à direction de propagation initiale. Ce procédé, schématisé sur la figure 3.10 a vocation à modéliser la diffusion d'un phonon par un pore.

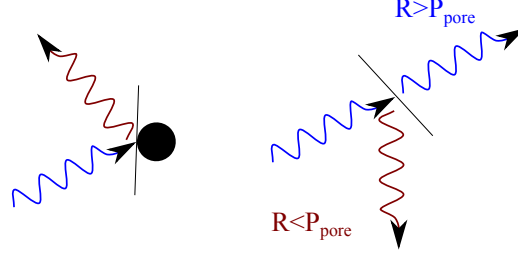


FIGURE 3.10: Représentations des deux méthodes. Gauche : si les pores sont numériquement modélisés, la diffusion ne se produit que s'il y a rencontre avec un pore ; Droite : Si la diffusion par les pores est modélisée par un temps collisionnel, les phonons sont diffusés à partir du tirage d'un nombre aléatoire comparé à une probabilité de diffusion.

Quelle valeur de Λ_{np} choisir ?

La longueur d'onde doit être plus petite que la taille caractéristique des pores afin de ne pas avoir d'effets de nature ondulatoire. Ceci impose, dans la gamme de température considérée, d'avoir des diamètres de pores supérieurs ou égaux à 5 nanomètres. Une autre limitation concerne la valeur de la porosité. Ainsi, les valeurs pour Λ_{np} cohérentes avec notre approche doivent être supérieures à environ 3 nanomètres :

$$\Lambda_{np}(2 \text{ nm}, 50\%) = \frac{2}{3} \times \frac{5}{0,5} (1 - 0,5) \sim 3,33 \text{ nanomètres} \quad (3.16)$$

A l'inverse, il n'y a pas de limite supérieure. Une valeur infinie traduit l'absence totale de pores. La règle de Matthiessen appliquée au libre parcours moyen donne une idée du processus dominant. Pour le silicium, le libre parcours moyen massif est d'environ 279 nanomètres à 300 K (cf. figure 1.16). Si Λ_{np} vaut 1 millimètre, l'effet de la porosité est nul. Nous prenons cette valeur comme limite supérieure et considérons alors que le milieu est cristallin.

$$\Lambda_{tot} = (\Lambda_B^{-1} + \Lambda_{np}^{-1})^{-1} = \left(\frac{1}{279,10^{-9}} + \frac{1}{10^{-3}} \right)^{-1} \sim 279,9 \text{ nanomètres} \quad (3.17)$$

TABLE 3.3: Limite supérieure de Λ_{np}

Λ_{np} (m)	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Λ_{tot} (nm)	218,7	272,2	279,1	279,9

Enfin, le pas de temps doit être adapté pour prendre en compte ce nouveau processus de diffusion. En particulier lorsque la probabilité de diffusion par un pore est élevée (faible valeur de Λ_{np}). Il faut s'assurer que la probabilité ne dépasse pas 10%. Un rapide calcul permet d'évaluer le pas de temps limite à considérer.

$$P_{col} = 1 - \exp \left(- \frac{v_{max}}{\Lambda_{np,min}} \Delta t \right) \quad (3.18)$$

Le tableau 3.4 donne les valeurs de cette probabilité en fonction du pas de temps pour un Λ_{np} de 2 nanomètres. La vitesse maximale des phonons est prise à $8\,500\text{ m.s}^{-1}$ afin d'évaluer la borne supérieure. Le calcul indique que même avec un pas de 0,1 picosecondes (plus petit pas de temps envisagé pour que les simulations soient réalisables dans un délai correct), la probabilité est trop élevée, environ 22%. Par conséquent, nous fixons la valeur minimale de Λ_{np} à 10 nanomètres. Le tableau 3.4 donne les résultats de ces calculs.

TABLE 3.4: Probabilité de diffusion par un pore en fonction du pas de temps.

Δt (s)	1.10^{-12}	5.10^{-13}	2.10^{-13}	1.10^{-13}
$P_{col}(\Lambda_{np} = 3, 3\text{nm})$	0,92	0,72	0,40	0,22
$P_{col}(\Lambda_{np} = 10, 0\text{nm})$	0,57	0,35	0,16	0,08

3.3.3 Régime de Fourier

Le nombre de Knudsen, Kn , permet d'évaluer la nature du transport des phonons en distinguant le transport diffus du transport balistique. Lorsque $Kn \ll 1$ le transport est essentiellement diffus (régime de Fourier). Il est défini comme le rapport du libre parcours moyen des porteurs de chaleur sur la dimension caractéristique du milieu. Nous pouvons ainsi définir Kn comme le rapport de Λ_{np} sur l'épaisseur du film L_z .

$$Kn = \frac{\Lambda_{np}}{L_z} \quad (3.19)$$

Intéressons-nous donc à la conductivité en fonction de l'épaisseur pour différentes valeurs de Λ_{np} .

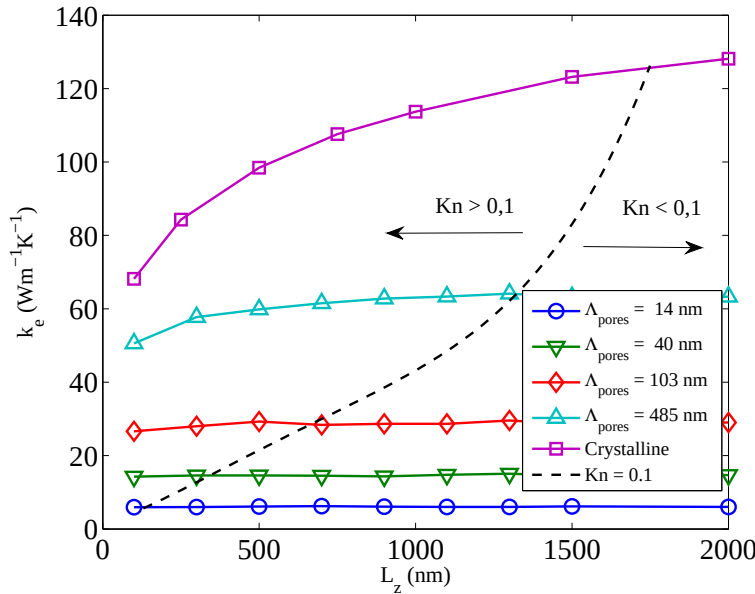


FIGURE 3.11: Conductivité thermique en fonction de l'épaisseur du nanofil. Les valeurs à droite de la courbe pointillée ont des nombres de Knudsen inférieurs à 0,1.

La figure 3.11 met en évidence que pour des faibles valeurs de Λ_{np} (donc, incidemment, des fortes porosités) la conductivité ne dépend plus de l'épaisseur du nanofil. En traçant la courbe

sur laquelle le nombre de Knudsen vaut 0,1 on remarque que la diminution de la conductivité en fonction de l'épaisseur n'apparaissent que quand Kn est comparable ou supérieur à 1. La conductivité thermique ne dépend de l'épaisseur du film que si celle-ci est très faible : c'est-à-dire lorsque le nombre de Knudsen est largement inférieur à 1. Il est donc possible de retrouver un régime de Fourier même dans des nanofils de faibles épaisseurs. Ceci met en évidence que la réduction de la conductivité thermique induite par réduction des échelles ne se produit que lorsque le libre parcours moyen des phonons est plus grand que les dimensions caractéristiques du domaine considéré. Notons encore que l'introduction de pores dans le milieu affecte de façon égale tous les phonons, quelque soit leur fréquence et leur polarisation. Ainsi, les phonons de centre de zone qui ont un grand libre parcours moyen sont rapidement affectés. Ces mêmes phonons sont les premiers à être sensibles à la réduction des structures dans un matériau cristallin. Ainsi l'introduction de porosité dans le milieu modifie la contribution au transport thermique de chaque phonon. Ce phénomène est étudié au paragraphe 3.3.5.

Synthèse

$Kn \ll 1 \Rightarrow$ transport essentiellement diffus $\Rightarrow$ régime de Fourier valable : la conductivité ne dépend pas de l'épaisseur du film.

$Kn \sim 1 \Rightarrow$ transport diffus et balistique $\Rightarrow$ la conductivité peut dépendre de l'épaisseur du film.

3.3.4 Nanofils poreux

Chen et al. [128] ont montré que le maximum de conductivité thermique en fonction de la température d'un nanofil se décale lorsqu'on diminue le diamètre. Ceci s'explique par la prépondérance des mécanismes de diffusion par les frontières.

Nous nous proposons donc d'étudier l'évolution de k en fonction de T en considérant trois valeurs de Λ_{np} différentes et un nanofil de diamètre 115 nanomètres. La température est comprise entre 20 et 500 K¹⁵. Les résultats des simulations sont reportés sur la figure 3.12.

Dans un premier temps, on s'assure que notre outil permet bien de retrouver les mesures effectuées par Li et al.[89]. Les barres d'erreur sont systématiquement inférieures à 5% de la valeur calculée mais ne sont pas tracées pour des raisons de lisibilité.

A partir des courbes relatives au nanofils mésoporeux ($\phi = 5\%$, $\phi = 15\%$ et $\phi = 25\%$), trois points majeurs peuvent être appréhendés. Premièrement, la porosité réduit la conductivité des nanofils. Ce résultat est attendu dans la mesure où les valeurs de Λ_{np} implémentées sont de l'ordre de grandeur ou inférieures au diamètre du nanofil, induisant un phénomène de diffusion non négligeable supplémentaire.

Rappelons ensuite que la diffusion par les frontières et les impuretés est indépendante de la température. Ainsi, à basse température, typiquement inférieure à la dizaine de Kelvin, la conductivité décroît selon une loi en T^3 [9]. Ce comportement peut être observé pour des nanofils cristallins [89]. Ce phénomène disparaît lorsque les processus anharmoniques ne peuvent plus être négligés. La compétition entre ces phénomènes explique l'apparition d'un pic de conductivité thermique en fonction de la température. Le graphe de droite de la figure 3.12 donne en

15. A 20 K, le quantum d'action correspondant à cette géométrie pour le silicium vaut environ $120\hbar$.

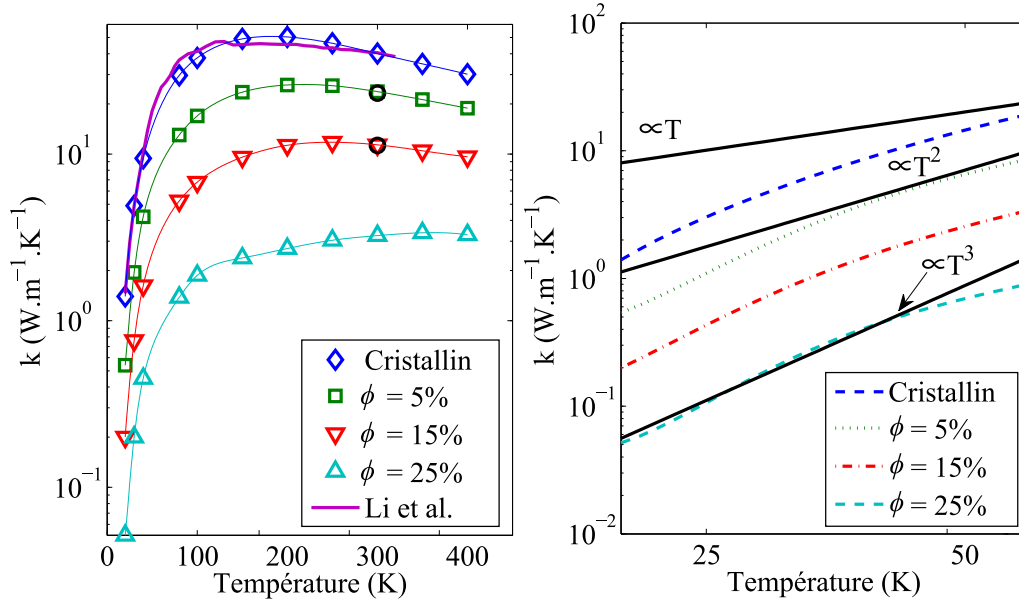


FIGURE 3.12: Gauche : Conductivité des nanofils poreux et cristallins en fonction de la température. Les cercles noirs correspondent aux conductivités calculées lorsque des pores sont implémentés dans la structure. Droite : Conductivité thermique en fonction de la température sur l'intervalle [20;60] K. Les lignes noires correspondent aux lois puissance : $k \propto T^N$.

échelle logarithmique l'évolution des conductivités thermiques en fonction de la température sur l'intervalle [20;60] K ainsi que des courbes évoluant selon des lois en puissance de T . On constate alors que la loi en T^3 est respectée sur un intervalle de température d'autant plus important que les nanofils sont soumis à une diffusion « poreuse ». Ceci indique la prédominance de ce mécanisme de diffusion sur les processus anharmoniques. Au delà de 60 K ce comportement n'est plus observé signifiant que d'autres processus de diffusion sont en jeu.

Le troisième point remarquable concerne le décalage de la température pour laquelle la conductivité est maximale. Cette température augmente avec la porosité (voir tableau 3.5). La température du pic de conductivité du silicium est à environ 25 K [33]. Ce pic se situe à 183 K pour un nanofil de 115 nanomètres de diamètre et continue de se décaler quand on réduit les dimensions de la structure [128]. Ceci traduit également la prépondérance de la diffusion par les pores sur les autres processus dépendant de la température. Ce même phénomène apparaît lorsqu'on augmente la porosité d'un nanofil. Ainsi, diminution de rayon et augmentation de rayon modifie le transport thermique dans ces structures de façon similaire. Le décalage de ce pic laisse, en outre, penser qu'il puisse y avoir une saturation de la conductivité pour des hautes valeurs de conductivité.

TABLE 3.5: Température du maximum de conductivité pour les nanofils poreux modélisés. Le maximum de conductivité du silicium massif est à environ 25 K [33].

Λ_{np} (nm)	d (nm)	ϕ (%)	$T(k_{max})$ (K)
∞	0	0	183
126,7	10	5	218
37,8	10	15	248
12,0	6	25	362

3.3.5 Contribution spectrale à la conductivité

La contribution à l'établissement de la conductivité thermique n'est pas la même pour chaque mode. Ainsi, les phonons optiques contribuent peu aux transport dans les semi-conducteurs massifs. Afin de caractériser l'apport de chaque mode acoustique il est possible de calculer la fonction de conductivité cumulée, α , en fonction d'une part de la fréquence et d'autre part du libre parcours moyen. Une telle approche a notamment été proposée par Yang et Dames [129].

On définit la conductivité d'un film d'épaisseur L_z à une température donnée par l'intégrale

$$\begin{aligned} k(L_z) &= \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{\omega_{\max,j}} C_j(\omega) v_j(\omega) \Lambda_j(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{\omega_{\max,j}} k_j(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (3.20)$$

ou en effectuant un changement de variable de ω à Λ [129]

$$\begin{aligned} k(L_z) &= -\frac{1}{3} \sum_j \int_0^\infty C_j(\omega) v_j(\omega) \Lambda(\omega) \left(\frac{d\Lambda}{d\omega} \right)^{-1} d\Lambda \\ &= -\frac{1}{3} \sum_j \int_0^\infty k_j(\Lambda) d\Lambda \end{aligned} \quad (3.21)$$

On peut alors exprimer la fonction de conductivité cumulée α en fréquence et en libre parcours moyen de sorte que

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{k(L_z)} \sum_j \int_0^{\omega_{\max,j}} k_j(\omega) dz \quad (3.22)$$

$$\alpha(\Lambda) = \frac{1}{k(L_z)} \sum_j \int_0^{\Lambda_{\max,j}} k_j(\Lambda) dz \quad (3.23)$$

Ces fonctions sont tracées sur la figure 3.13 pour des nanofilms mésoporeux de 2 microns d'épaisseur. Les simulations ont été réalisées à partir de la modélisation EMC. Les porosités sont donc indiquées à titre purement indicatif et correspondent à la valeur obtenue en considérant des pores de 10 nanomètres de diamètre dans l'expressions (3.11).

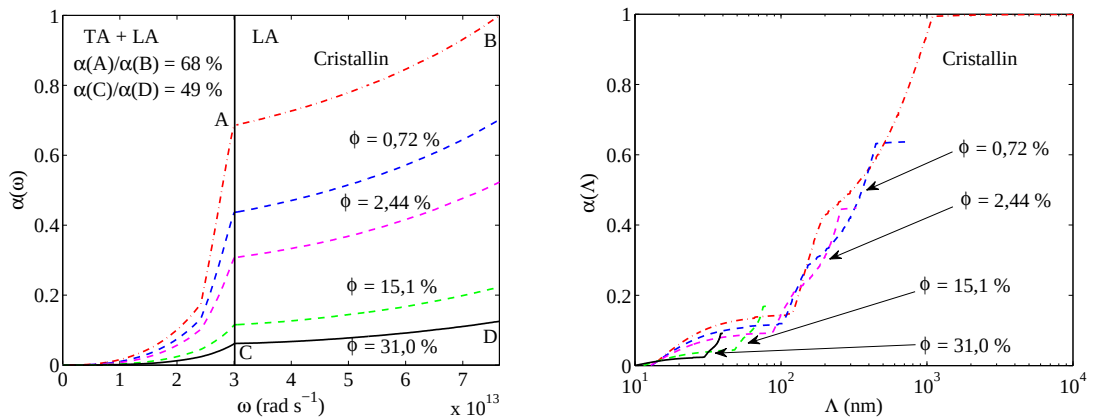


FIGURE 3.13: Fonctions d'accumulation normées en fréquence et en libre parcours moyen

Dans le matériau cristallin, la part des phonons TA contribuant à la conductivité est environ de 68%, d'après le rapport $\alpha(A)/\alpha(B)$ (figure 3.13 donnant $\alpha(\omega)$). Lorsque la porosité atteint 31%, ce rapport n'est plus que de 49%. Ainsi, la présence de pores dans le milieu modifie le transport des phonons telle que la contribution des phonons LA devient prépondérante.

Le libre parcours moyen maximal de la structure cristalline est de l'ordre de grandeur du mètre. Au fur et à mesure qu'on augmente la porosité, cette valeur maximale, qui correspond à Λ_{np} , diminue. La conductivité n'est plus portée que par des phonons ayant des libres parcours moyens faibles et chute dramatiquement. Ce processus ne permet pas de réaliser à proprement parlé du filtrage de fréquence. En revanche, on peut décrire les effets de la porosité en terme de confinement. Ainsi, le spectre des phonons n'est pas modifié - toutes les fréquences sont peuplées en accord avec les propriétés décrite au chapitre 1. Cependant, on tend à limiter la contribution des modes prépondérants de sorte que le libre parcours moyen des phonons tend vers une valeur unique imposé par Λ_{np} .

Ces résultats ouvrent la voix aux recherches menées sur les cristaux phononiques où on recherche à filtrer les fréquences transportant la chaleur, comme le suggèrent les travaux menées par Maldovan [28] et Hopkins [101].

Résumé

Le calcul de la conductivité thermique a été effectué en résolvant l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons à l'aide de deux méthodes de Monte Carlo. La première se base sur la modélisation de volumes de vide fixes sur lesquels les phonons se réfléchissent au cours de leur déplacement. La seconde méthode modélise ce processus de diffusion en considérant un temps relaxation supplémentaire défini à partir du libre parcours moyen nanoporeux, Λ_{np} . La conductivité de nanofilms et nanofils poreux a été étudiée. Le comportement général est une réduction de la conductivité thermique des nanostructures lorsque Λ_{np} diminue. De plus, la dépendance de la conductivité thermique des nanofilms avec l'épaisseur diminue quand Λ_{np} diminue (i.e. la porosité augmente). De même, pour les nanofils, la dépendance de k par rapport à la température tend à disparaître lorsque Λ_{np} est faible.

Nous avons jusque là considéré des matériaux à porosité homogène. Le chapitre suivant s'intéresse au cas où la porosité est hétérogène.

STRUCTURES À CONDUCTIVITÉ VARIABLE

« Tu as un très bon code. Pourquoi tu joues pas avec ? »

Pascal BOULET

Sommaire

4.1	Approche théorique	79
4.1.1	Profil de température en régime permanent	79
4.1.2	Établissement de la fonction $k(z)$	80
4.1.3	Profils de température : exemples	80
4.2	Implémentation numérique	84
4.3	Simulations numériques	85
4.3.1	Influence de Λ_0	85
4.3.2	Influence de Λ_L	86
4.3.3	Influence de L	87

Nous avons établis dans le chapitre précédent un modèle permettant de modéliser la présence de pores à l'aide d'un libre parcours moyen nanoporeux : Λ_{np} . Cette grandeur caractérise la diffusion des phonons par les pores au sein du milieu. Plus cette valeur est petite, plus la distance entre deux événements de diffusion par des pores sera petite. Par conséquent, la propagation des phonons de la position chaude à la position froide est ralentie et la conductivité thermique est plus faible. Nous avons établi, également, que cette grandeur était indépendante d'une part de la polarisation et d'autre part de la fréquence. L'effet sur la conductivité thermique est d'autant plus important que le libre parcours moyen du matériau homogène massif correspondant est important.

Jusqu'à présent, nous avons considéré la porosité comme une grandeur constante dans le matériau. Dès lors, on peut se poser la question de savoir comment évoluent les grandeurs thermiques dans le cas où la porosité varie spatialement. En faisant varier le libre parcours moyen nanoporeux en fonction de l'épaisseur du nanofilm, il est possible de simuler de telles structures. Les réalisations pratiques de ce type de nanostructures [92] montrent que les porosités induites par les différentes techniques sont hétérogènes en terme de taille et de localisation. Ces effets sont notamment dus aux étapes de recuits qui permettent de recristalliser la structure (cf. figure 4.1).

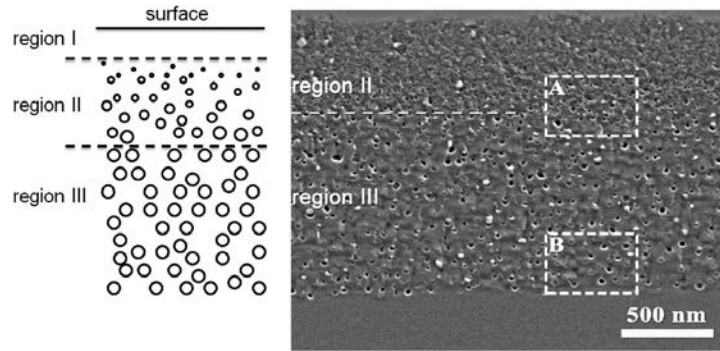


FIGURE 4.1: *Film mince de germanium nanoporeux. Trois régions sont identifiables en fonction du diamètre des pores [92].*

Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à l'impact d'une variation spatiale de la porosité sur la conductivité thermique de films minces. Pour cela, nous allons dans un premier temps présenter un modèle théorique simple basé sur l'approche cinétique et la théorie de Fourier. Dans un second temps, nous discutons des modifications numériques implémentées dans le code et commentons les résultats de simulations obtenus.

Synthèse

Le libre parcours moyen poreux ne dépendant que de la présence des pores : $\Lambda_{np}(p, \omega, T) = \Lambda_{np}$.

Plus il est faible, plus la conductivité thermique l'est : $\Lambda_{np} \searrow \Rightarrow k \searrow$

Plus le libre parcours moyen des phonons du massif est élevé, plus la porosité réduit la conductivité : $\Lambda_B \nearrow \Rightarrow$ impact de la porosité $\nearrow$.

Les nanostructures réelles n'ont pas une porosité homogène.

Quel est l'impact sur la conductivité ?

4.1 Approche théorique

On s'intéresse à un film d'épaisseur L selon l'axe $\mathbf{e}_z$ soumis à une différence de température $\Delta T = T_c - T_f$ telle que $T(0) = T_c$ et $T(L) = T_f$. On considère que la conductivité ne dépend que de la variable z , soit $k = k(z)$. On suppose une gamme de différence de température telle que la conductivité du matériau massif associé est constante¹⁶.

Nous avons montré au chapitre précédent que lorsque la porosité est importante il est possible de retrouver un régime de Fourier. Par conséquent, nous prenons comme point de départ la résolution de l'équation de la chaleur. Cette approximation nous permet de prédire des tendances, cependant toute interprétation des valeurs numériques obtenues doit être faite avec prudence. Le problème est ici à une seule dimension $T(x, y, z, t) = T(z, t)$. Par conséquent, l'équation de la chaleur sans terme source volumique s'écrit :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k(z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.1)$$

4.1.1 Profil de température en régime permanent

Dans la mesure où la conductivité thermique est estimée à partir du régime stationnaire, l'équation (4.1) se simplifie :

$$\frac{dk}{dz} \frac{dT}{dz} + k(z) \frac{d^2 T}{dz^2} = 0 \quad (4.2)$$

dont l'intégration est immédiate en remarquant, d'une part que l'équation est de la forme

$$\frac{u'}{u} = -\frac{v'}{v} \quad (4.3)$$

où u est la dérivée de la température par rapport à z et v la conductivité ; et d'autre part en supposant que la conductivité est strictement positive. L'équation (4.2) peut se mettre sous la forme

$$d \ln (T'(z)) = -d \ln (k(z))$$

16. La conductivité dépendant de la température, le traitement mathématique de ce problème est plus complexe si la différence entre T_c et T_f est importante.

qui par intégration donne

$$\ln(T'(z)) = -\ln(k(z)) + C$$

La solution est alors :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A}{k(z)} \quad (4.4)$$

$$T(z) = A \int_0^z \frac{1}{k(\xi)} d\xi + B \quad (4.5)$$

Notons que d'après l'équation (4.1) le flux $\varphi = -k(z) \partial T(z)/\partial z$ est constant quelle que soit la conductivité. Le profil de température dépend, quant à lui, des variations de k .

4.1.2 Établissement de la fonction $k(z)$

La variation de la conductivité n'est a priori pas connue ni aisément mesurable. A notre connaissance, aucune loi d'évolution n'a été établie. En effet, les études sur ce type de problèmes sont rares et souvent sont attachées à d'autres domaines. Par conséquent, nous postulons une loi de variation de Λ_{np} que nous définissons par la suite. Dans le cadre de la théorie cinétique, la conductivité thermique s'écrit sous la forme :

$$k = \frac{1}{3} C v \Lambda_B$$

où Λ_B est le libre parcours moyen du matériau massif. Afin d'établir une relation simple entre la conductivité et la position, nous considérons que la capacité C et la vitesse moyenne des phonons v sont constantes et correspondent aux valeurs du matériau massif à 300 K. De même, le libre parcours moyen du massif, Λ_B est constant.

Soit Λ le libre parcours moyen total. D'après la règle de Matthiesen

$$\Lambda(z)^{-1} = \Lambda_B^{-1} + \Lambda_{np}(z)^{-1} \quad (4.6)$$

En exprimant la conductivité thermique établit par le modèle cinétique en fonction du libre parcours moyen donnée par l'équation (4.6), on aboutit à l'expression

$$k(z) = k_B \frac{\Lambda_{np}(z)}{\Lambda_B + \Lambda_{np}(z)} \quad (4.7)$$

Dans le cas d'un matériau totalement cristallin, $\Lambda_{np} \rightarrow \infty$, on retrouve bien la conductivité donnée par le modèle cinétique. Il convient alors de fixer la fonction $z \mapsto \Lambda_{np}(z)$ pour avoir l'allure des profils de température et de flux.

4.1.3 Profils de température : exemples

En reprenant l'équation (4.5), le profil de température peut se mettre sous la forme :

$$T(z) = A \int_0^z \frac{\Lambda_B + \Lambda_{np}(\xi)}{\Lambda_{np}(\xi)} d\xi + B \quad (4.8)$$

Nous choisissons de nous intéresser à une variation selon une loi exponentielle du libre parcours moyen qu'on exprime sous la forme

$$\Lambda_{np}(z) = \Lambda_0 e^{\zeta z} \quad (4.9)$$

où Λ_0 est la valeur du libre parcours moyen en $z = 0$. De plus, nous choisissons de fixer le libre parcours moyen en $z = L$, soit Λ_L . Le paramètre ζ s'écrit alors

$$\zeta = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{\Lambda_L}{\Lambda_0} \right) \quad (4.10)$$

Le tableau 4.1 donne les expressions analytiques de la conductivité et du profil de température pour l'évolution du libre parcours moyen choisie.

TABLE 4.1: Expressions analytiques de la conductivité et de la température dans le cas d'une variation exponentielle du libre parcours moyen nanoporeux. Les constantes A et B sont déterminées par les conditions limites.

$\Lambda_{np}(z)$	$k(z)$	$T(z)$
$\Lambda_0 \exp(\zeta z)$	$k_B \Lambda_0 \frac{\exp(\zeta z)}{\Lambda_B + \Lambda_0 \exp(\zeta z)}$	$A \left(z - \frac{\Lambda_B}{\zeta \Lambda_0} \exp(-\zeta z) \right) + B$

Trois paramètres vont piloter le transport thermique dans les structures étudiées :

- $\Lambda_0 = \Lambda(z = 0)$
- $\Lambda_L = \Lambda(z = L)$
- L : épaisseur

Les figures 4.2 et 4.3 montrent l'impact sur la variation de conductivité et les profils de température du choix des paramètres Λ_0 et Λ_L .

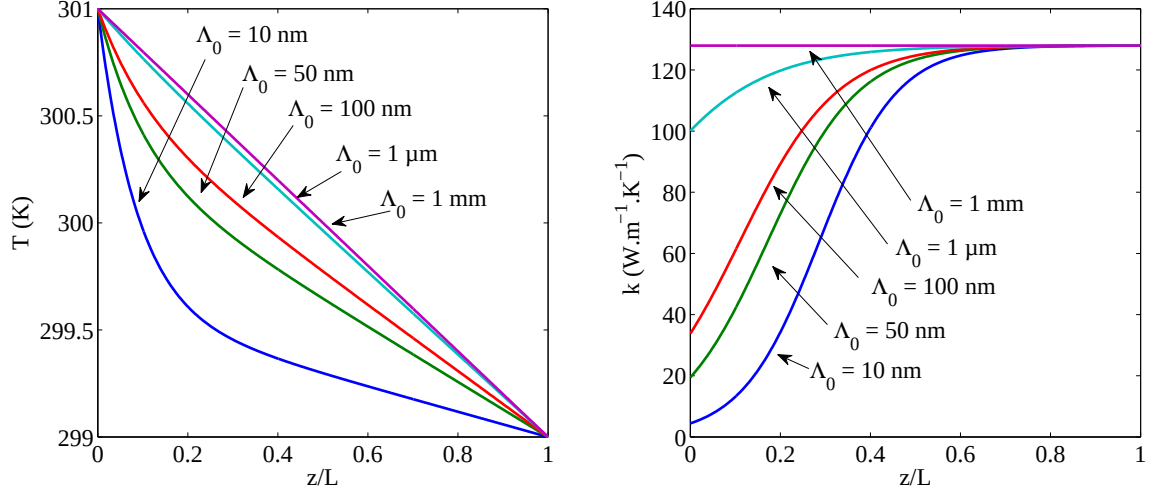


FIGURE 4.2: Profils de température et évolution locale de la conductivité lorsque Λ_{np} évolue selon une loi exponentielle. $\Lambda_L = 1 \text{ mm}$, $\Lambda_0 \in \{10 \text{ nm}; 50 \text{ nm}; 100 \text{ nm}; 1 \mu\text{m}; 1 \text{ mm}\}$

Dans cette étude, le milieu est plus « diffusif » en $z = 0$ (forte densité de pores en $z = 0$, $k(z = 0)$ faible). En permutant les températures aux limites, ou plus simplement en permutant les valeurs limites de Λ_{np} , on modélise une situation dans laquelle la « diffusion » augmente avec l'épaisseur. Une telle évolution est donnée sur la figure 4.4 dans le cas de variations de Λ_0 . Dans ces circonstances, les profils de température sont symétriques par rapport au profil diffusif dans un matériau homogène : les variations de conductivités sont symétriques par rapport à la droite d'équation $z = L/2$ et les flux égaux. Ce dernier point est remarquable car sans cette symétrie

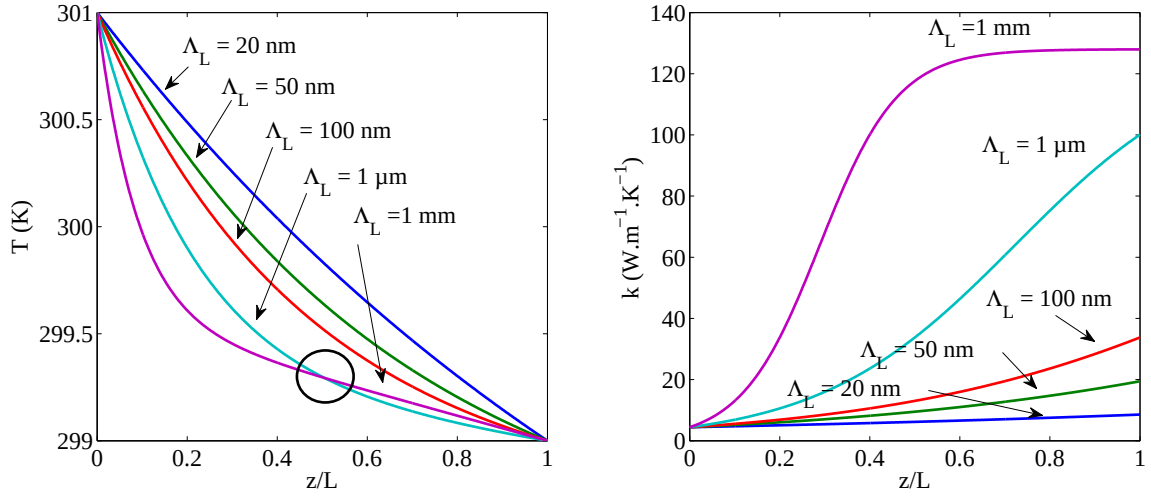


FIGURE 4.3: Profils de température et évolution locale de la conductivité lorsque Λ_{np} évolue selon une loi exponentielle. $\Lambda_0 = 10$ nm, $\Lambda_L \in \{20$ nm; 50 nm; 100 nm; 1 μ m; 1 mm $\}$

le matériau présenterait un redressement thermique qui n'a pas été observé à ce jour sur des matériaux de grandes tailles. Cela a été en revanche observé par C.W. Chang et al. en 2006 [130] et théoriquement analysé par Criado-Sancho et al. en 2013 [131] **sur des fils** de silicium dont la porosité est réalisée à l'aide de pores cylindriques de dimensions nanométriques.

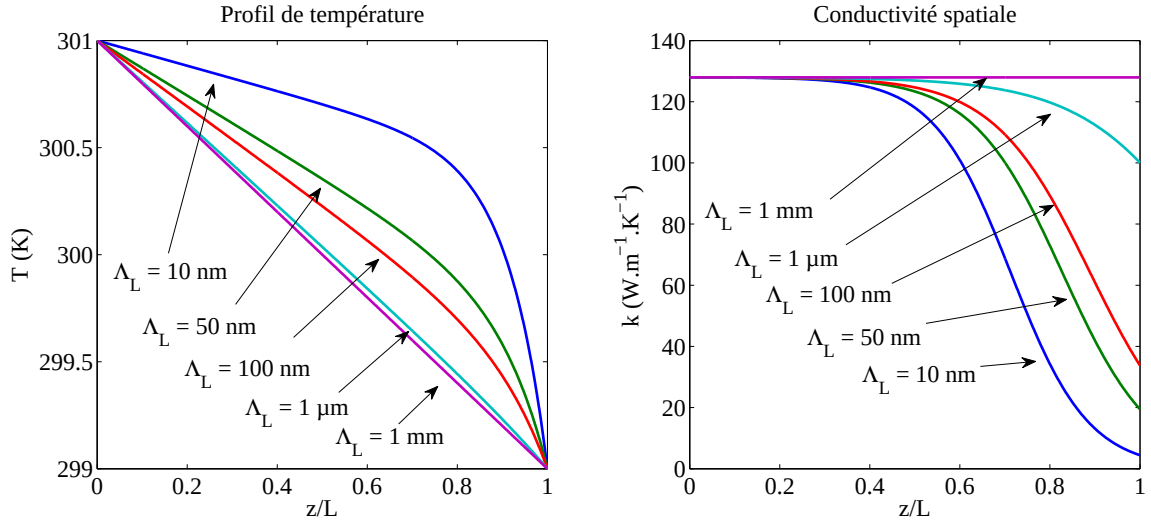


FIGURE 4.4: Profils de température et évolution de la conductivité lorsque Λ_{np} varie de façon exponentielle : cas symétrique par rapport aux conditions de la figure 4.2 : $\Lambda_0 = 1$ mm, $\zeta < 0$.

Cette approche simple, valable pour un matériau massif, permet de mettre en lumière d'ores-et-déjà que le profil de température n'est plus linéaire. L'écart par rapport au profil linéaire à porosité homogène est d'autant plus prononcé que la variation de Λ_{np} est importante. En effet, plus la différence entre Λ_0 et Λ_L est importante, plus on s'éloigne du profil de température obtenu dans le cas classique d'un mur homogène soumis à une différence de température. Lorsque le libre parcours moyen nanoporeux est constant et est suffisamment grand, alors le comportement du

matériau massif et la théorie de Fourier sont retrouvés : profil linéaire, conductivité constante.

Un point particulier (entouré d'un cercle noir) est visible sur la figure 4.3. Les profils de température pour $\Lambda_L = 1 \text{ mm}$ et $\Lambda_L = 1 \mu\text{m}$ se coupent. Dans le cas où Λ_L vaut 1 millimètre, la conductivité du matériau, n'évolue spatialement que sur l'intervalle $[0, L/2]$, approximativement. Le profil de température correspondant est donc non linéaire uniquement sur ce domaine. En revanche, pour $\Lambda_L = 1 \mu\text{m}$, le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que l'épaisseur L du film. La conductivité varie donc sur toute la longueur de celui-ci. Le profil de température associé est logiquement non linéaire. On note toutefois, que la position de cette intersection dépend des dimensions du système et bien entendu de la valeur prise par Λ_L .

Il est possible de calculer la densité de flux correspondant à chacune de ces situations. Elle est constante dans la structure et dépend des variations de porosité/libre parcours moyen/conductivité via l'équation (4.2). Ces valeurs sont reportées dans les tableaux 4.2 et 4.3.

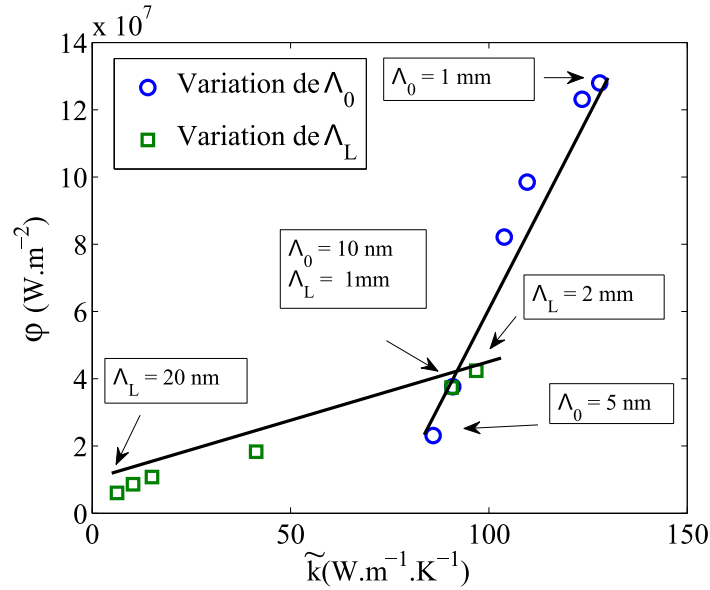


FIGURE 4.5: Densité de flux en fonction de $\tilde{k}$ pour les variations de Λ_0 et Λ_L .

Dans le cas de matériaux à porosité variable, la conductivité varie localement. Nous pouvons alors nous demander s'il est possible de définir une conductivité moyenne spatiale qui puisse traduire les propriétés thermiques globales de ces matériaux. Soit $\tilde{k}$ la conductivité moyenne spatiale telle que

$$\tilde{k} = \frac{1}{L} \int_0^L k(z) dz \quad (4.11)$$

La corrélation entre les valeurs de φ et $\tilde{k}$ ou de Λ_{np} n'est pas évidente, comme le montre la figure 4.5.

Les tables 4.2 et 4.3, ainsi que la figure 4.5, montrent qu'il n'est pas simple de corréler la densité de flux à la conductivité moyenne du matériau poreux. Les cercles (figure 4.5) correspondent aux cas traités sur la figure 4.2, c'est-à-dire pour un matériau dont la porosité globale diminue jusqu'à retrouver un matériau massif. En revanche, les carrés sont associés à la figure 4.3 et donnent l'évolution de la densité de flux pour un matériau poreux homogène dont la porosité décroît progressivement. Ces deux régimes sont distincts et non « raccordables ».

Il est toutefois possible de définir une conductivité thermique équivalente à partir de la densité

de flux. En prenant la valeur moyenne de ce flux, il est alors possible de comparer les propriétés thermiques des configurations.

TABLE 4.2: Densité de flux dans des structures à porosité variables. Influence de Λ_0 , $\Lambda_L=1$ mm

Λ_0	$\tilde{k}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\varphi (\times 10^7 \text{W.m}^{-2})$
5 nm	86,0	2,3
10 nm	90,9	3,7
50 nm	103,9	8,2
100 nm	109,7	9,8
1 μm	123,5	12,3
1 mm	128,0	12,8

TABLE 4.3: Densité de flux dans des structures à porosité variable. Influence de Λ_L , $\Lambda_0=10$ nm

Λ_L	$\tilde{k}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\varphi (\times 10^7 \text{W.m}^{-2})$
20 nm	6,3	0,61
50 nm	10,3	0,86
100 nm	15,1	1,01
1 μm	41,3	1,83
1 mm	90,6	3,7
2 mm	92,7	3,9

Prenons soin de noter que l'influence de l'épaisseur ne peut pas être étudiée avec cette approche simple puisqu'elle ne prend pas en compte la part de transport balistique des phonons. Afin de considérer cet effet, il est nécessaire de s'intéresser aux phénomènes microscopiques, donc de résoudre l'ETB.

4.2 Implémentation numérique

Jusqu'à présent, la prise en compte de Λ_{np} dans le code passe par l'implémentation d'une procédure de diffusion, après la procédure de dérive (cf. paragraph 3.3). Cette procédure est basée sur le calcul de la probabilité qu'a un phonon de subir une diffusion par un pore :

$$P_{\text{col},j}(\omega) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{\text{np},j}(\omega)}\right) \quad (4.12)$$

où le temps de relaxation nanoporeux dépend de la vitesse de groupe ($v_j(\omega)$) et de Λ_{np} .

A présent, si Λ_{np} est une fonction de z , l'équation (4.12) prend la forme :

$$P_{\text{col},j}(\omega, z) = 1 - \exp\left(-\frac{v_j(\omega)\Delta t}{\Lambda_{\text{np}}(z)}\right) \quad (4.13)$$

Le reste de l'algorithme est identique à ce qui est présenté au chapitre 3 paragraphe 3.3. Le libre parcours moyen nanoporeux seul ne permet pas de rendre compte simplement de la porosité modélisée. En effet, les informations concernant le diamètre des pores et la porosité sont regroupées en une seule valeur numérique. La modélisation permet de simuler une configuration

1. à porosité constante avec une variation de la taille des pores ;

2. à diamètre de pores constant avec une variation de porosité ;
3. une variation simultanée des deux grandeurs.

Dans cette étude nous nous intéressons au cas 1), lorsque le libre parcours moyen nanoporeux a une variation exponentielle.

4.3 Simulations numériques

Comme dans les chapitres précédents, un film de silicium d'épaisseur $2 \mu\text{m}$ sert de base de comparaison pour les profils de température et de densité de flux. La différence de température est de 2 K telle que $T(z = 0) = T_c = 301 \text{ K}$. Nous faisons varier le libre parcours moyen entre 10 nanomètres et 1 millimètre. Ceci correspond à des matériaux respectivement très poreux (diffusifs) et quasiment cristallins. Dans la suite, pour chaque cas étudié, un seul paramètre est modifié, les autres sont maintenus constants.

4.3.1 Influence de Λ_0

Dans un premier temps nous faisons varier la porosité en $z = 0$, depuis un milieu fortement diffusif jusqu'au milieu totalement cristallin. Le libre parcours moyen en $z = L$ est fixé à 1 millimètre. Les valeurs du libre parcours moyen en $z = 0$ sont telles que

$$\Lambda_0 \in \{10; 50; 100; 1000; 1\,000\,000\} \text{ nm}$$

Les résultats sont présentés sous forme de profils de température et de flux sur la figure 4.6 pour les différentes valeurs de Λ_0 . On retrouve la tendance établie avec le modèle théorique. L'écart au matériau homogène est d'autant plus marqué que la différence entre Λ_0 et Λ_L est importante. La densité de flux suit la même évolution. Elle est constante et d'autant plus faible que l'est Λ_0 .

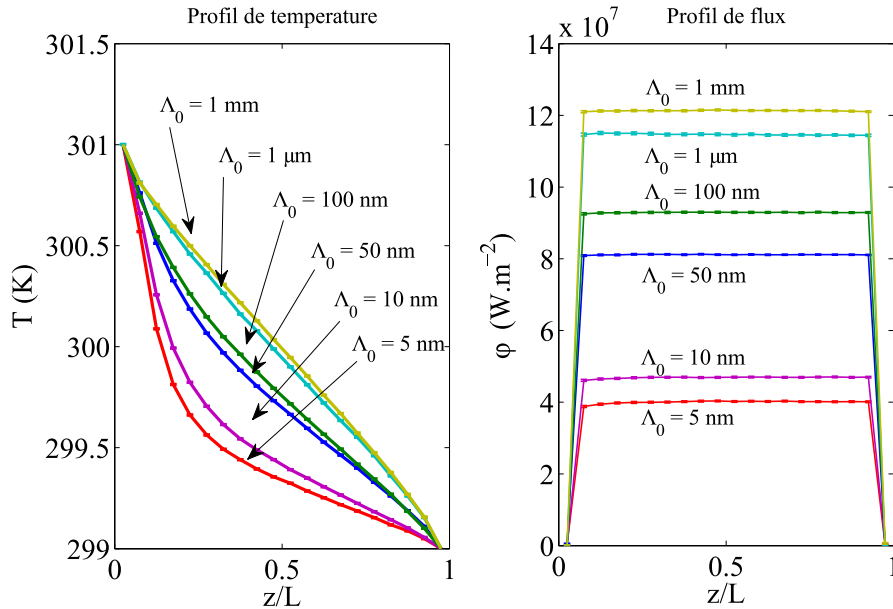


FIGURE 4.6: Profils de température et de flux dans un matériau à porosité variable. Variation de Λ_0 . $L=2\mu\text{m}$, $T_c=301 \text{ K}$, $T_f=299 \text{ K}$.

Note : On peut noter qu'au voisinage de $z/L = 1$, dans le cas de porosités faibles à modérées, il existe un léger saut de température qui traduit le transport balistique à cette limite. Ceci est davantage prononcé sur les profils de température calculés lors de variation d'épaisseur (figure 4.8).

4.3.2 Influence de Λ_L

La variation de la valeur de Λ_L permet de comprendre l'impact sur le transport de phonons qu'une variation de porosité implique. Comme nous l'avons vu dans la partie théorique, plus le matériau est homogène, plus le profil de température tend à être linéaire. Les valeurs du libre parcours moyen final sont telles que

$$\Lambda_L \in \{10; 50; 100; 1\,000; 1\,000\,000\} \text{ nm}$$

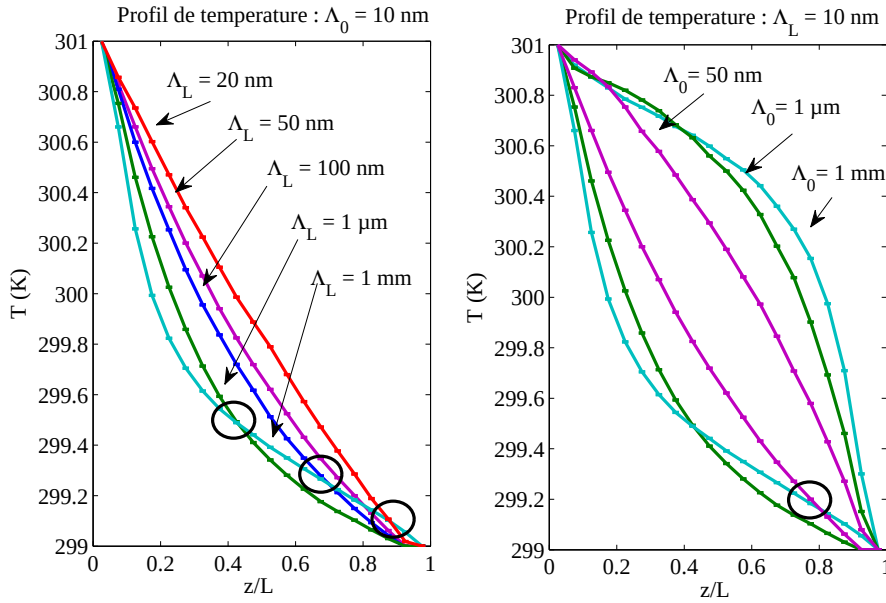


FIGURE 4.7: Gauche : Profils de température pour des variations de Λ_L . $L=2\mu\text{m}$, $T_c=301\text{ K}$, $T_f=299\text{ K}$. Droite : configurations symétriques. Les variations du libre parcours moyen sont inversées. Les profils sont symétriques par rapport au profil d'un matériau homogène.

Plusieurs effets sont mis en évidence à partir des deux études menées sur les variations de Λ_0 et de Λ_L . Les variations du libre parcours moyen en $z=0$ montrent que l'introduction d'un porosité, quelle qu'elle soit, importante ou non, hétérogène ou non, suffit pour réduire la densité de flux (ou encore conductivité équivalente) du matériau.

On retrouve sur la figure 4.7 l'intersection des profils de température pour $\Lambda_L = 1\mu\text{m}$ et $\Lambda_L = 1\text{ mm}$. Néanmoins, l'intersection n'a pas lieu pour la même valeur de z et d'autres intersections sont visibles sur la figure. Ceci est probablement lié aux variations locales de conductivité, différentes de celles du modèle analytique ; ainsi qu'aux effets de transport balistique qui ne sont pas considérés dans l'approche théorique développée. Cela traduit les limites de l'approche classique qui donne des tendances mais pas un résultat précis quand le confinement des phonons devient important¹⁷.

17. Le confinement des phonons est un phénomène qui intervient dans les structures de petites dimensions. Les

Dans ces deux cas, la densité de flux est constante. Les valeurs sont reportées dans les tableaux 4.4 et 4.5. Le profil de température n'est pas linéaire, contrairement aux cas étudiés dans les chapitres précédents (porosité homogène). L'écart au profil linéaire est d'autant plus important que la variation de Λ_{np} est importante, comme cela a été évoqué dans la partie théorique. Les simulations permettent donc de retrouver les mêmes tendances que celles prédites par une approche de type Fourier. Ceci est cohérent avec le fait que la porosité rend le transport de phonon plus diffus : elle réduit la part de transport balistique.

La non linéarité du profil de température suggère des applications de ces matériaux dans le domaine du contrôle thermique. En effet, la température au milieu de matériau peut être inférieure à $(T_c + T_f)/2$. En inversant le gradient de porosité, elle y serait supérieure (cf. figure 4.7). En principe, on peut donc imaginer contrôler la température en tout lieu du matériau en contrôlant les variations de la porosité.

TABLE 4.4: Densité de flux dans des structures à porosité variables. Influence de Λ_0 , $\Lambda_L=1$ mm

Λ_0	$\tilde{k}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\varphi (\times 10^7 \text{W.m}^{-2})$
5 nm	90,9	4,0
10 nm	90,9	4,7
50 nm	103,9	8,1
100 nm	109,7	9,2
1 μm	123,5	11,4
1 mm	128,0	12,1

TABLE 4.5: Densité de flux dans des structures à porosité variable. Influence de Λ_L , $\Lambda_0=10$ nm

Λ_L	$\tilde{k}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\varphi (\times 10^7 \text{W.m}^{-2})$
20 nm	6,3	0,3
50 nm	10,3	0,9
100 nm	15,1	1,2
1 μm	41,3	1,9
1 mm	90,6	4,7

4.3.3 Influence de L

Il a été montré que la conductivité, donc la densité de flux, diminue lorsque l'épaisseur du film est réduite. Nous fixons $\Lambda_0 = 20$ nm et $\Lambda_L = 1$ mm et faisons varier l'épaisseur du nanofilm à porosité variable pour étudier cet effet. Les valeurs de l'épaisseur, L sont telles que

$$L \in \{200; 300; 400; 500; 1000; 2000\} \text{ nm} \quad (4.14)$$

La figure 4.8 donne les profils de température pour les différentes épaisseurs considérées dans les cas d'une porosité croissante et décroissante avec z . Les valeurs de flux sont quant à elles reportées dans le tableau 4.6.

Le premier effet visible sur le profil de flux concerne la réduction du flux. Comme attendu dans le cas d'un nanofilm homogène, cristallin ou poreux, la densité de flux diminue avec l'épaisseur.

phonons sont alors contraint d'évoluer dans une zone restreinte du matériau. Par conséquent, leur contribution au transport thermique diminue et modifie grandement les valeurs des propriétés thermiques mesurables telle que la conductivité.

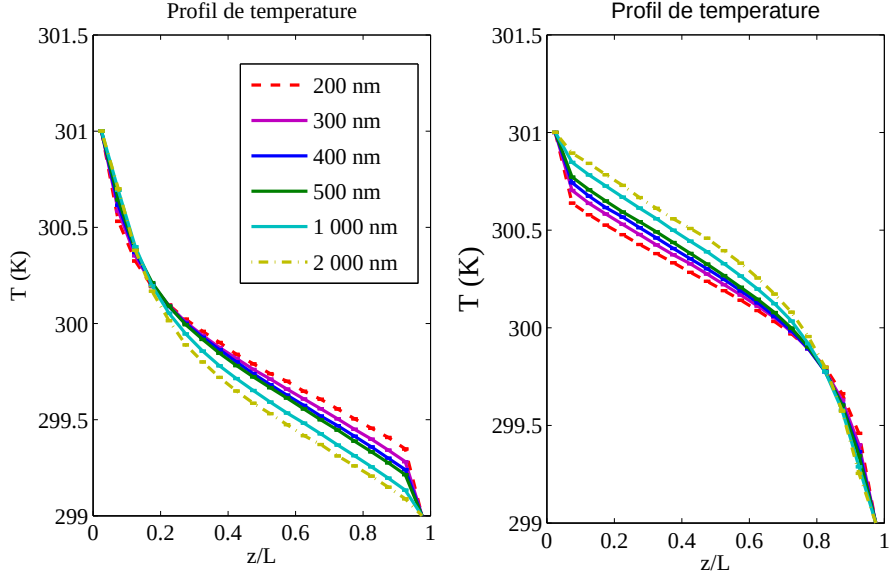


FIGURE 4.8: Profils de température et de densité de flux dans un matériau à porosité variable. Variation de l'épaisseur. Gauche : $\Lambda_0 = 20$ nm, $\Lambda_L = 1$ mm. $L_z \in \{200; 300; 400; 500; 1000; 2000\}$ nm, $T_c = 301$ K, $T_f = 299$ K. Droite : cas symétrique.

TABLE 4.6: Densité de flux dans un matériau à porosité variable. Variation de l'épaisseur.

L (nm)	200	300	400	500	1 000	2 000
$\varphi \times 10^7$ (W.m ⁻²)	3,76	4,35	4,75	5,08	5,87	6,46

De plus, on note un fort effet balistique en $z = L$ comme cela est le cas pour les nanofilms (cf. annexe C : influence du maillage spatial). Cet effet est d'autant plus marqué que l'épaisseur est faible. Ce phénomène n'apparaît pas en $z = 0$. En effet, à cet endroit, le libre parcours moyen poreux est suffisamment faible pour que le transport soit essentiellement diffus. On s'assure de l'origine de ce phénomène en traçant les cas « symétriques » correspondants, représentées sur la partie droite figure 4.8.

Criado et al. [131] prédisent que les matériaux mésoporeux à porosité hétérogène peuvent avoir des applications dans le domaine du redressement thermique. Ils considèrent des matériaux composés de pores cylindriques. La porosité augmente avec le nombre de pore selon une direction. Ils définissent la valeur du redressement en effectuant les rapports des densités de flux orientées dans chacun des deux sens donnés par la direction principale de variation de porosité : $Rd = \varphi_d/\varphi_i$. Les deux densités de flux correspondent aux sens direct et indirect. Ils prédisent un redressement thermique allant jusqu'à 1,40. Une autre façon de définir le redressement thermique, proposée par Ben-Abdallah et al. [132] est de définir le coefficient de rectification

$$\eta = \frac{|\varphi_d - \varphi_i|}{\max(\varphi_d, \varphi_i)} \quad (4.15)$$

C'est à cette définition que nous nous tenons. Ainsi, les valeurs données par Criado et al. conduisent à des valeurs de η comprises entre 16% et 29%. Ils s'intéressent à des variations de porosité selon des lois puissance $\phi = \phi_0 \times z^n$, $n \in \{1; 2; 3\}$. La valeur maximale est obtenue lorsque $n = 3$ [131]. En comparant les flux dans les deux configurations, pour les structures présentées dans ce chapitre, aucun effet de ce type ne peut être confirmé. En effet, les valeurs de coefficients η que nous calculons sont de l'ordre de seulement quelques pourcents (voir tableau 4.7).

TABLE 4.7: Coefficient de redressement thermique pour : 1) Variation de Λ_0 , $\Lambda_L = 1$ mm. $L_z = 2$ μ m. 2) Variation de L_z , $\Lambda_0 = 20$ nm et $\Lambda_L = 1$ mm.

1)	Λ_0	10 nm	20 nm	50 nm	100 nm	1 μ m	1 mm
	η (%)	1,47	3,50	2,87	1,59	0,7	0,0
2)	L_z	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm	1 000 nm	2 000 nm
	η (%)	0	0	0	0	0,4	3,50

Les erreurs sur les flux sont inférieures à 1%. Ce sont donc des valeurs cohérentes mais à interpréter avec prudence. Notons de plus que les valeurs de flux sont systématiquement plus importantes lorsque la température chaude est située là où la porosité est minimale. Si un redressement thermique doit être observé, dans ces structures, il faut s'attendre à ce que ce soit sur des structures ayant une épaisseur relativement importante (supérieure à 1 μ m) avec de faibles gradients de porosité.

Notons que nous avons également mené des simulations en modélisant une partie du milieu ayant une forte porosité et l'autre complètement cristalline, afin de simuler une variation « brutale » de Λ_{np} . Aucune rectification n'a été observée dans ces conditions.

Résumé

Nous avons modélisé des structures à porosité hétérogène. Notre outil de simulation se révèle efficace pour prendre en compte des variations complexes de la porosité. L'intérêt de ces structures relativement à la rectification n'est pas clairement démontré en l'état. En revanche, il est

possible de tirer avantage de l'hétérogénéité de la porosité dans ces structures pour contrôler la température dans l'épaisseur des matériaux.

NANOFILS MODULÉS

« La gamme des résultats que l'on peut attendre [...] est toujours plus étroite comparée à l'énorme gamme que peut proposer l'imagination. »

Thomas KUHN,
La structure des révolutions scientifiques

Sommaire

5.1	Implémentation numérique	94
5.1.1	Maillage spatial	94
5.1.2	Échantillonnage spatial	95
5.1.3	Diffusion des phonons par les frontières	97
5.2	Caractérisation des surfaces - Libre parcours moyen	97
5.3	Résultats	98
5.3.1	Profil conique	98
5.3.2	Constriction	100
5.3.3	Profil canal	103
5.3.4	Profil sinusoïdal	106

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il est possible de diminuer la conductivité thermique en réduisant les dimensions des structures : nanofilms et nanofils. Dans le cas d'un nanofilm, la dimension caractéristique est l'épaisseur : plus le film est fin, plus le transport des phonons est affecté par les parois. La diffusion ayant pour conséquence de redistribuer les directions de propagation, la conductivité en est affectée. Ce même phénomène explique la faible conductivité des nanofils. Le diamètre du fil devient la dimension caractéristique. En outre, on montre que la longueur, tant qu'elle est plus grande que le diamètre, ne modifie pas la conductivité.

Synthèse

Nanofilms :	épaisseur $\searrow$	$\Rightarrow k \searrow$
Nanofil :	rayon $\searrow$	$\Rightarrow k \searrow$
Structures poreuses :	$\Lambda_{np} \searrow$	$\Rightarrow k \searrow$

Dans tous les cas, le transport des phonons est perturbé par la présence d'une interface qui introduit une nouvelle longueur caractéristique. C'est à partir de cette longueur qu'il est possible de déterminer l'évolution des propriétés du transport des phonons. Des études récentes ont montré qu'il était possible d'obtenir des réductions de conductivités sur des nanofils modulés [12, 133]. Il s'agit de nanofils pour lesquels le rayon n'est pas constant. Ce sont sur de tels objets que porte l'étude présentée dans ce chapitre.

Afin de lever les ambiguïtés possibles entre nanofil modulés et non modulés, nous parlons désormais de nanofils modulés et de nanofils cylindriques, ces derniers ayant un rayon constant sur toute leur longueur.

Les nanofils modulés que nous étudions sont caractérisés par des surfaces de révolutions. Nous les définissons à partir de leur axe, $\mathbf{e}_z$, et de la variation de leur rayon donnée par une fonction $z \mapsto f(z)$. Dans un repère cartésien, l'équation d'un tel nanofil peut se mettre sous la forme

$$x^2 + y^2 - f(z)^2 = 0 \quad (5.1)$$

Le transport thermique dans ces structures n'est pas simple à analyser dans un cadre purement théorique, même à l'échelle macroscopique (équation de la chaleur en coordonnées cylindriques) où le recours à des résolutions numériques est souvent nécessaire. En effet, les grandeurs physiques (température et flux) dépendent à la fois du rayon et de la coordonnée selon l'axe $\mathbf{e}_z$: $T = T(\mathbf{r}, z)$, $\phi = \phi(\mathbf{r}, z)$. De plus, aux échelles qui nous intéressent, la conductivité est une fonction du rayon du fil. Puisque le rayon varie avec z , la conductivité aussi : $k = k(z)$. On fera toutefois l'hypothèse que la conductivité est constante dans une section.

L'équation de la chaleur en régime permanent s'écrit

$$0 = -\text{div} \left(k(z) \text{grad} T(r, z) \right) \quad (5.2)$$

En coordonnées cylindriques, l'équation de la chaleur devient

$$0 = -\text{div} \left[k(z) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{e}_z \right) \right] \quad (5.3)$$

Si l'on suppose une variation linéaire de la conductivité avec le rayon, soit $k(z) = \alpha f(z) + \beta$, il vient

$$0 = \alpha f'(z) \frac{\partial T}{\partial z} + (\alpha f(z) + \beta) \left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (5.4)$$

Il est encore possible de simplifier cette équation en supposant que la température varie peu dans une section : $T(\mathbf{r}, z) = T(z)$.

$$0 = \alpha f'(z) \frac{\partial T}{\partial z} + (\alpha f(z) + \beta) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.5)$$

L'équation (5.5) n'est pas pour autant simple à résoudre. En effet, selon l'expression de f , la résolution demande de mettre en œuvre des techniques de résolution complexes qui ne font pas l'objet de notre étude.

Une autre manière d'aborder le problème consiste à considérer un gaz de phonons selon une approche cinétique. Les calculs développés à partir de maintenant reprennent les grandes lignes des travaux de Cao et Guo publiés en 2007 [134]. Cette approche, permet de déterminer des équivalents pour les grandeurs caractéristiques de la mécanique de fluides en faisant l'hypothèse d'un cristal de Debye (i.e. tous les phonons ont la même vitesse, soit c). La pression est définie à partir du paramètre de Grüneisen, γ , de la masse volumique, ρ_{ph} , et de la capacité thermique selon la relation

$$p_{ph} = \gamma \rho_{ph} C T \quad (5.6)$$

où la masse volumique des phonons est définie à partir d'une masse équivalente pour les phonons définie elle-même à partir la loi de Fourier selon

$$\varphi = -k \nabla T = \rho C T u_{ph} \quad (5.7)$$

avec u_{ph} la vitesse du flux d'énergie thermique. Il vient alors $\rho_{ph} = \rho C T / c^2$. L'équation de continuité pour un gaz de phonons de masse volumique ayant une vitesse d'ensemble $\mathbf{U}$ est alors donnée par

$$\frac{\partial \rho_{ph}}{\partial t} + \text{div}(\rho_{ph} \mathbf{U}) = 0 \quad (5.8)$$

L'équation du mouvement pour le gaz de phonons est donnée par

$$\rho_{ph} \frac{D\mathbf{U}}{Dt} + \nabla P_{ph} + \mathbf{f}_{ph} = 0 \quad (5.9)$$

où le premier terme représente les forces inertielles auxquelles le gaz de phonon est soumis ; le second est le gradient de pression alors que le troisième est la résistance au flux. En se plaçant dans un régime permanent, en faisant l'hypothèse d'un écoulement incompressible ($\nabla \rho_{ph} = \mathbf{0}$), dans une configuration à 1 dimension (cas d'un nanofil), on construit une loi de Bernoulli pour le transport des phonons

$$\frac{U^2}{2} + \frac{P_{ph}}{\rho_{ph}} + h = \text{constante} \quad (5.10)$$

Dans le cas d'un nanofil modulé par la présence d'une constriction, la loi de Bernoulli entre les sections amont (A) et aval (B) s'exprime par :

$$\left(\frac{U^2}{2} + \frac{P_{ph}}{\rho_{ph}} \right)_A = \left(\frac{U^2}{2} + \frac{P_{ph}}{\rho_{ph}} \right)_B \quad (5.11)$$

Les sections amont et aval étant définies par rapport à la position de la constriction et au sens de flux de phonons.

En pratique, cette configuration induit des pertes de charge dues au changement de section. Deux types de pertes de charge sont à distinguer : les pertes de charge singulières et les pertes de charge linéaires. Celles-ci correspondent respectivement à des variations ponctuelles du rayon de la conduite (du rayon du nanofil) comme c'est le cas en présence d'une constriction ; et des variations sur la longueur de la section, typiquement dans le cas de conduites coniques. L'intérêt de cette analogie est essentiellement qualitatif, car elle permet d'interpréter les résistances au transport de phonons (résistance thermique) dans des nanofils en terme de pertes de charge.

5.1 Implémentation numérique

Les différences avec ce qui a été fait précédemment concernent d'une part le découpage spatial des structures en cellule de taille non uniforme ; et le calcul des directions de diffusion des phonons qui collisionnent aux frontières. De plus, un soin particulier doit être apporté pour l'échantillonnage spatial des phonons. Les modifications à apporter au code concernent donc :

1. le maillage spatial,
2. l'échantillonnage des positions initiales dans la structure modulée,
3. la réflexion sur les parois.

5.1.1 Maillage spatial

Le nombre de phonons par cellule est défini à partir du volume de celle-ci. Dans le cas de nanofils modulés, une discrétisation régulière selon $\mathbf{e}_z$ conduit à des cellules de volume différents (voir partie supérieure de la figure 5.1). La précision de notre méthode dépendant du nombre de phonons, il est préférable que chaque cellule en contienne environ la même quantité. Pour cette raison, nous modifions la discrétisation. Ceci revient à resserrer le maillage lorsque le rayon diminue et à l'élargir lorsque le rayon augmente (voir partie inférieure de la figure 5.1).

L'algorithme suivant permet de déterminer la discrétisation qui respecte cette contrainte quelle que soit la fonction f , continue et dérivable. Le volume d'une surface de révolution de longueur L_z est donné par

$$\mathcal{V} = \pi \int_0^{L_z} f^2(z) dz \quad (5.12)$$

Algorithme

1. Calculer le volume total $\mathcal{V}$,
2. Déterminer le volume de chaque cellule $\mathcal{V}_c = \mathcal{V}/N_c$,
3. Construire de proche en proche la discrétisation,
 - $z_1 = 0$
 - z_{i+1} tel que

$$F(z_{i+1}) = \pi \int_{z_i}^{z_{i+1}} f^2(z) dz - \mathcal{V}_c = 0 \quad (5.13)$$

Cette équation peut être résolue par la méthode de Newton-Raphson, en considérant la fonction F . On trouve la coordonnée z_{i+1} après plusieurs itérations du schéma

$$z_{i+1} = z_i - \frac{F(z_i)}{F'(z_i)} \quad (5.14)$$

La figure 5.1 compare les deux schémas de discrétisation. Dans le premier cas, chaque cellule a la même dimension selon $\mathbf{e}_z$: $\forall i z_{i+1} - z_i = L_z/N_c$. Dans le second, chaque cellule a le même volume $\forall i V_i = V_{i+1}$.

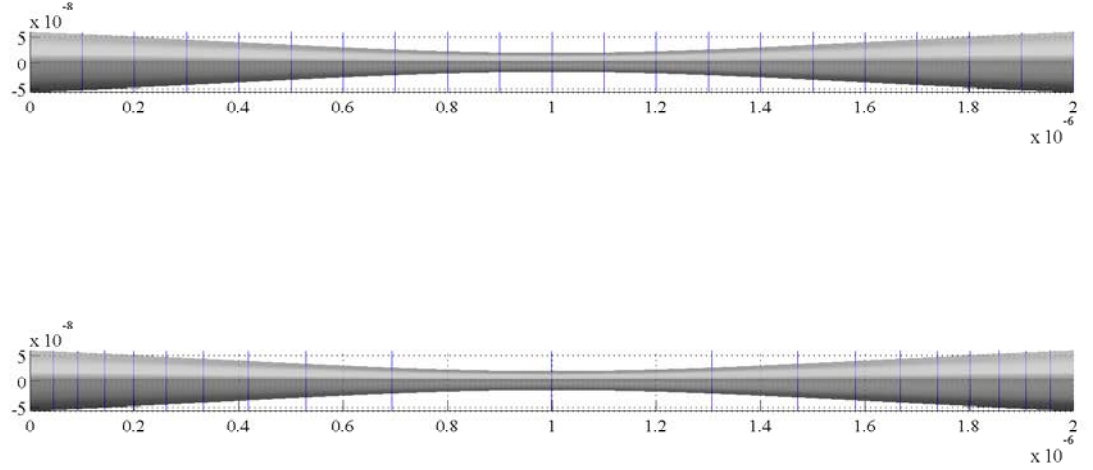


FIGURE 5.1: Haut : Discrétisation spatiale homogène, les cellules ont toutes un volume différent. Bas : Discrétisation spatiale adaptée (resserrée quand le rayon diminue) pour que chaque cellule ait le même volume.

Les profils que nous étudions correspondent aux quatre géométries présentées sur la figure 5.2 :

1. un profil **conique**,
2. une **constriction**,
3. constriction étendue que nous appelons **canal**,
4. un profil périodique **sinusoïdal**.

5.1.2 Échantillonnage spatial

L'échantillonnage spatial des phonons pour un nanofil où le rayon varie s'effectue de manière similaire à celui d'un nanofil cylindrique. On tire dans un premier temps la coordonnée selon $\mathbf{e}_z$, soit z_p à l'aide d'un nombre aléatoire, R_1 . Cette coordonnée permet alors de calculer le rayon maximal en z_p :

Dans le cas d'un nanofil de rayon constant, cette étape n'est pas nécessaire. On peut alors déterminer les positions selon les deux autres axes à l'aide de deux autres nombres aléatoires. Le premier, R_2 permet de déterminer la coordonnée azimutale alors que le second, R_3 détermine le rayon par rapport $\mathbf{e}_z$ comme présenté au chapitre 2.

$$\begin{cases} \theta &= 2\pi R_2 \\ r &= \rho(z_p)\sqrt{R_3} \end{cases} \quad (5.15)$$

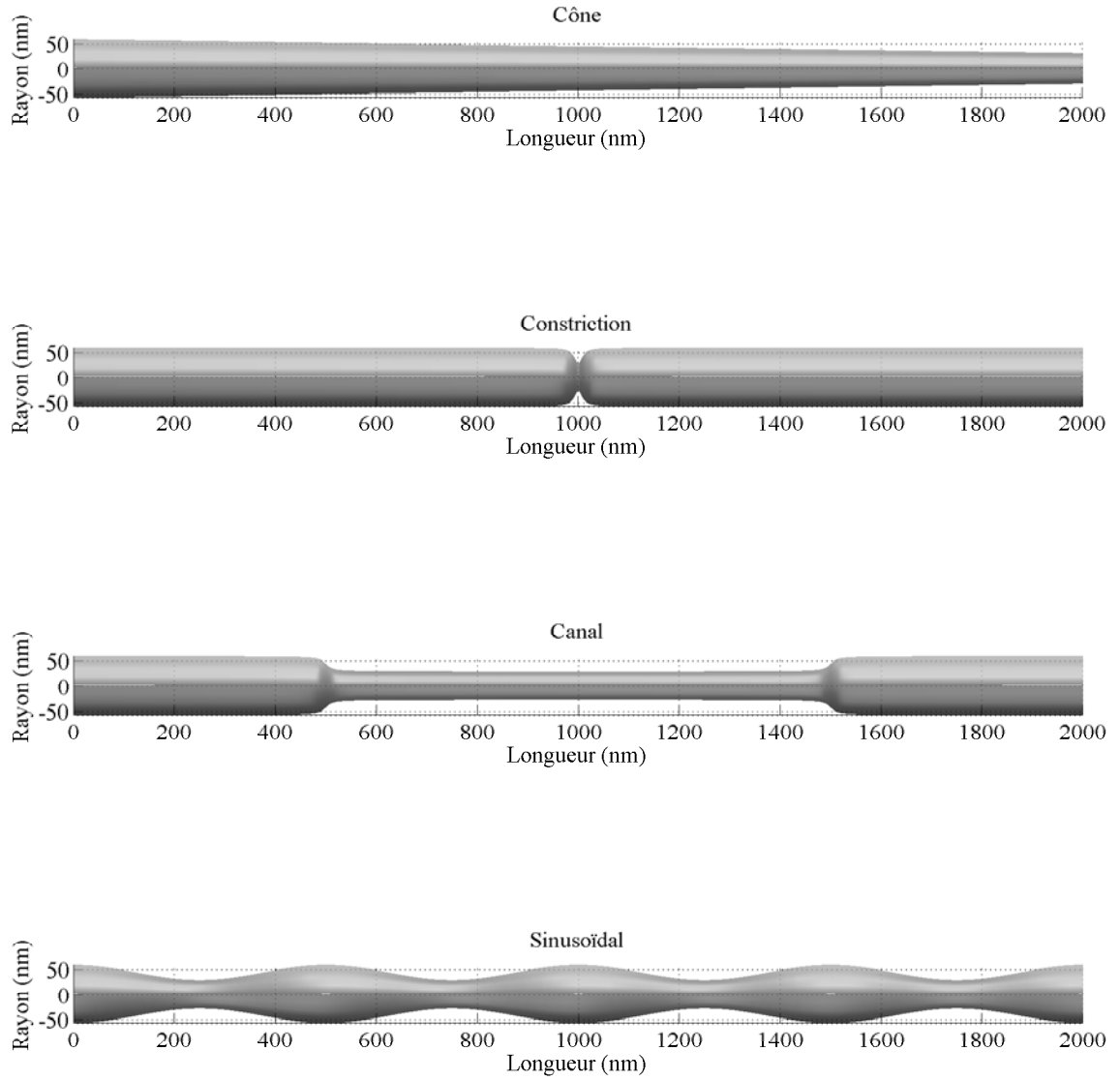


FIGURE 5.2: Visualisation des différents types de profils étudiés : Conique, Canal, Sinusoïdal et Constriction ($C = 10^{16}$). $R_{max} = 2R_{min}$.

On revient aux coordonnées cartésiennes par la transformation :

$$\begin{cases} x(z_p) &= r \cos(\theta) \\ y(z_p) &= r \sin(\theta) \end{cases} \quad (5.16)$$

5.1.3 Diffusion des phonons par les frontières

La partie la plus complexe et la plus coûteuse en terme de temps de calcul concerne la diffusion par la surface du nanofil. Dans un premier temps, il faut calculer l'intersection d'un phonon avec la surface enveloppe, ce qui n'est généralement pas possible analytiquement. Ensuite, il convient de trouver les directions de diffusions possibles compte tenu de la géométrie.

Intersection avec la surface

Pour déterminer les coordonnées du point d'intersection entre un phonon et la surface du nanofil lors de son déplacement, il faut résoudre l'équation dépendant du temps t

$$(x_p + V_x t)^2 + (y_p + V_y t)^2 - f^2(z_p + V_z t) = 0 \quad (5.17)$$

Pour des fonctions f quelconques, il s'agit d'une équation non linéaire. Nous résolvons cette équation à l'aide de la méthode de Newton-Raphson couplée à la méthode de la bisection (dichotomie).

Diffusion des phonons à la frontière

Dans les nanofils, la rugosité des surfaces et la température du système détermine le type de diffusion à l'aide du paramètre de specularité (cf. équation (1.18)). La normale $\mathbf{n}$ incidente à la surface au point d'intersection $I(x, y, z)$ est donnée par le calcul du gradient de l'équation (5.17) :

$$\begin{cases} n_x &= -2x_I \\ n_y &= -2y_I \\ n_z &= 2f(z_I)f'(z_I) \end{cases} \quad (5.18)$$

La détermination de la vitesse de propagation après diffusion se fait ensuite dans le demi-espace défini par rapport à cette normale.

5.2 Caractérisation des surfaces - Libre parcours moyen

La diffusion des phonons aux frontières est le mécanisme principal expliquant la réduction de la conductivité dans les nanofils. Le nanofil cylindrique correspond à la surface de révolution qui pour une volume donné minimise la surface. Or nous avons vu lors de l'étude des milieux poreux que l'accroissement de la surface de diffusion conduit à une diminution de la conductivité. Lorsque le nanofil est modulé, son rapport surface sur volume augmente, donc la diffusion augmente. Il en résulte que la conductivité est encore plus faible. De plus, selon la modulation, le flux de phonons peut être fortement contraint conduisant à un effet de « piégeage » des phonons dans certaines zone de la structure.

Nous cherchons à définir un libre parcours moyen de modulation Λ_{mod} à l'instar de celui que nous avons défini pour les milieux poreux. Pour cela nous utilisons la relation générale donnée par [135].

$$\Lambda_{mod} = \frac{4\mathcal{V}}{\mathcal{S}} \quad (5.19)$$

où $\mathcal{V}$ représente le volume du nanofil et $\mathcal{S}$ sa surface. Connaissant la fonction f , ce libre parcours moyen est facile à calculer.

5.3 Résultats

A partir du formalisme présenté il est possible de modéliser n'importe quelle géométrie de nanofils dans la mesure où la fonction f est connue.

Il est toujours délicat de définir une conductivité aux échelles auxquelles nous travaillons. Cela l'est d'autant plus quand on sait, à l'instar des structures à porosité variable, que la conductivité peut varier en fonction de z du fait des modulations de rayons. Par conséquent, nous appelons conductivité thermique, dans cette partie, la conductivité thermique moyenne calculée sur l'ensemble de la structure, évaluée à partir de la valeur moyenne du flux. Les géométries étudiées sont définies sur la figure 5.2. Cette définition permet ainsi de comparer les différentes configurations. Seules des mesures expérimentales pourraient confirmer s'il s'agit ou non de la conductivité « réelle » de l'objet.

5.3.1 Profil conique

Nous obtenons un profil conique en prenant une fonction affine pour décrire l'évolution du rayon.

$$f(z) = \frac{R_L - R_0}{L}z + R_L \quad (5.20)$$

où les indices 0 et L indiquent la position selon z . On appelle profil convergent les profils avec une diminution du rayon ; et divergent les profils avec une augmentation du rayon selon $\mathbf{e}_z$. Le libre parcours moyen de modulation pour différentes valeurs du rayon maximal est donné sur la figure 5.3. Même si la réduction de rayon est très importante ($R_{min} \sim 0$), Λ_{mod} ne l'est jamais et reste borné par le diamètre maximal du nanofil conique. L'évolution est monotone et permet de prédire que plus l'angle du cône sera important, plus la diffusion sera importante, à un rayon maximal donné. Notons toutefois que la valeur minimale du rayon doit être dans des limites telle que la structure puisse être considérée comme cristalline sur toute la longueur du fil.

Dans la suite de l'étude, nous fixons le rapport des rayons minimal et maximal tels que $2R_{min} = R_{max}$. Nous étudions alors les profils de température et de flux de ces structures en fonction de z/L . Nous ne considérons que des profils convergents. Les résultats de simulations pour différentes valeurs de R_{max} sont reportés sur la figure 5.4. La densité de flux augmente avec le rayon. Ceci confirme les tendances prédites par l'évolution de Λ_{mod} . De plus, l'effet de réduction du flux surfacique, entre le petit et le grand rayon du nanofil conique est d'autant plus marqué que le rayon maximal est grand. Ici encore, ces résultats sont corrélés aux variations du libre parcours moyen observées sur la figure 5.4.

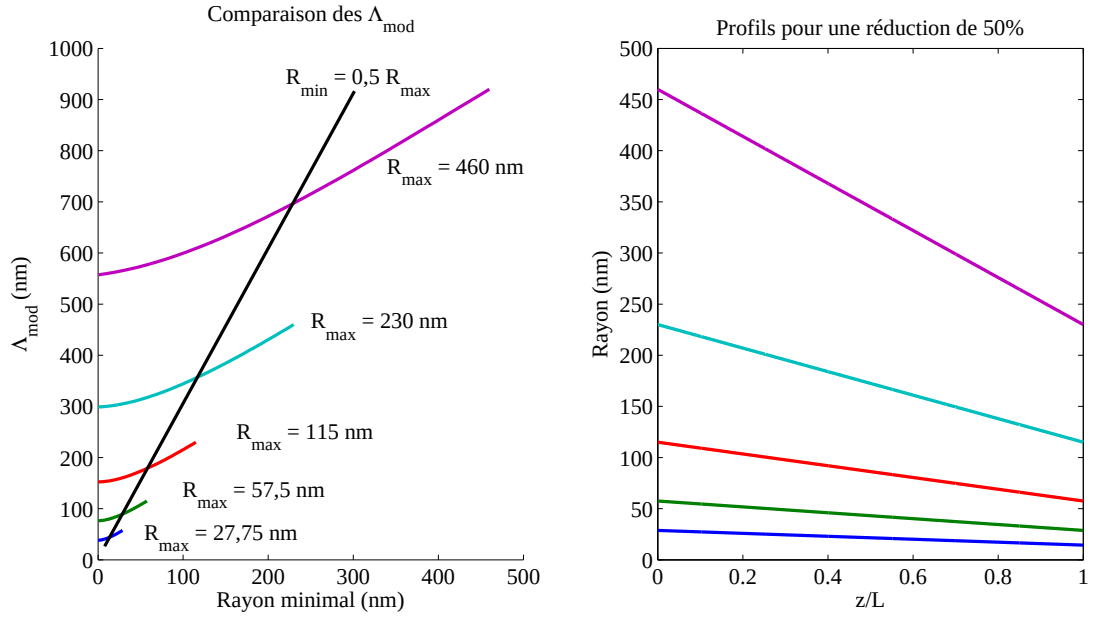


FIGURE 5.3: Représentation du libre parcours moyen de modulation en fonction de la réduction de rayon pour des profils conique.

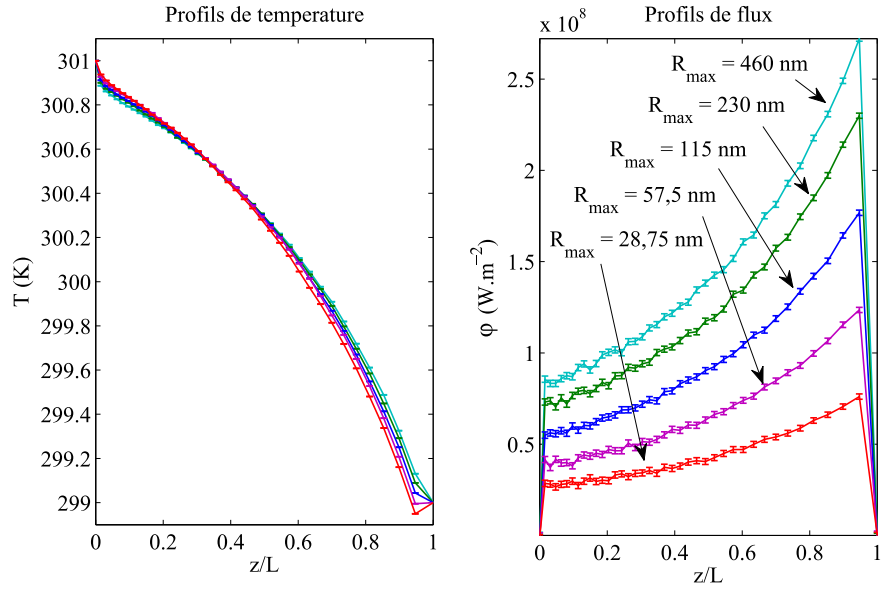


FIGURE 5.4: Profils de température (gauche) et de flux (droite) pour des structures coniques ayant des valeurs R_{max} différents.

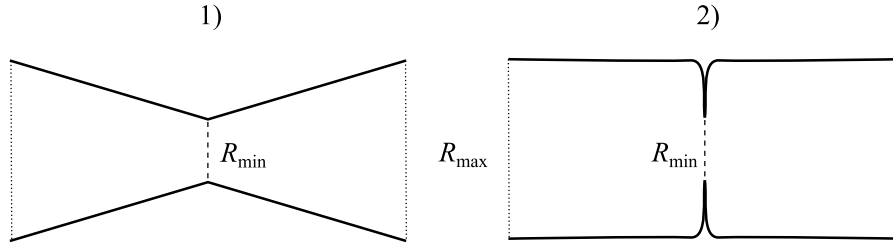


FIGURE 5.5: Représentation des deux cas limites de la modélisation d'une constriction. 1) C est très faible. Le profil à l'allure de deux portions de cône symétriques. 2) C est très grand : la constriction se réduit à une ouverture dans la section droite du nanofil.

5.3.2 Constriction

Nous définissons une constriction comme une réduction locale du rayon du nanofil. Ce profil peut se caractériser d'une part en fonction du rayon minimal atteint et d'autre part par la pente de la constriction. Une fonction permettant de décrire l'évolution du rayon en fonction de z est

$$f(z) = \frac{R_{\min}}{(1-B)} \left(1 - \frac{B}{1+C(z-z_0)^2} \right) \quad (5.21)$$

C est un paramètre qui permet de définir la pente allant de $z = 0$ au lieu de la constriction z_0 . Une grande valeur de C impose une pente très raide, à l'opposé de faibles valeurs de C induisent une pente plus douce. Le cas limite correspond à des portions de cônes (figure 5.5). La valeur de B est déterminée à partir des rayons maximal et minimal désirés selon la relation

$$B = (R_{\max} - R_{\min}) / \left(R_{\max} - \frac{R_{\min}}{(1+Cz_0^2)} \right) \quad (5.22)$$

Nous avons déjà mis en évidence que la conductivité dépendait de la variation de rayon. Par conséquent, nous choisissons de limiter l'étude à des nanofils ayant un rayon maximal constant égal à 57,5 nanomètres. Cette valeur nous assure d'une part la validité de nos relations de dispersions et d'autre part, nous avons pu confirmer précédemment que nos calculs de conductivité pour ce rayon sont en accord avec les mesures expérimentales de Li et al. [89]. Ainsi, nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de C puis dans un second temps à celle de la réduction du rayon.

Des calculs ont montré que l'emplacement de la constriction, z_0 n'avait pas d'impact sur le transport tant qu'elle se situe assez loin des limites (selon z) du domaine¹⁸.

La figure 5.6 donne l'évolution du libre parcours moyen collisionnel des phonons dans le fil avec une constriction, Λ_{mod} . Celui-ci est calculé théoriquement d'après l'équation (5.19) en fonction de la réduction du rayon pour différentes valeurs de C ainsi que les profils correspondants lorsque $R_{\min} = R_{\max}/2$.

Plusieurs commentaires peuvent d'ores et déjà être fait à partir de ces courbes. Premièrement, le libre parcours moyen Λ_{mod} est d'autant plus petit que le paramètre C est faible. Ce qui correspond aux cas où la pente est la plus douce. Lorsque C est très grand, Λ_{mod} est très proche de la valeur correspondant au plus grand rayon. En effet, le profil du nanofil avec constriction

18. Cette condition est imposée pour des raisons de stabilité numérique. En effet, les cellules aux extrémités du domaine (corps noirs) sont ré-initialisées à chaque pas de temps si bien qu'aucun effet ne peut y être mesuré. De plus, comme une partie du transport est balistique, approcher la constriction d'une des limites chaude ou froide risque de biaiser les calculs.

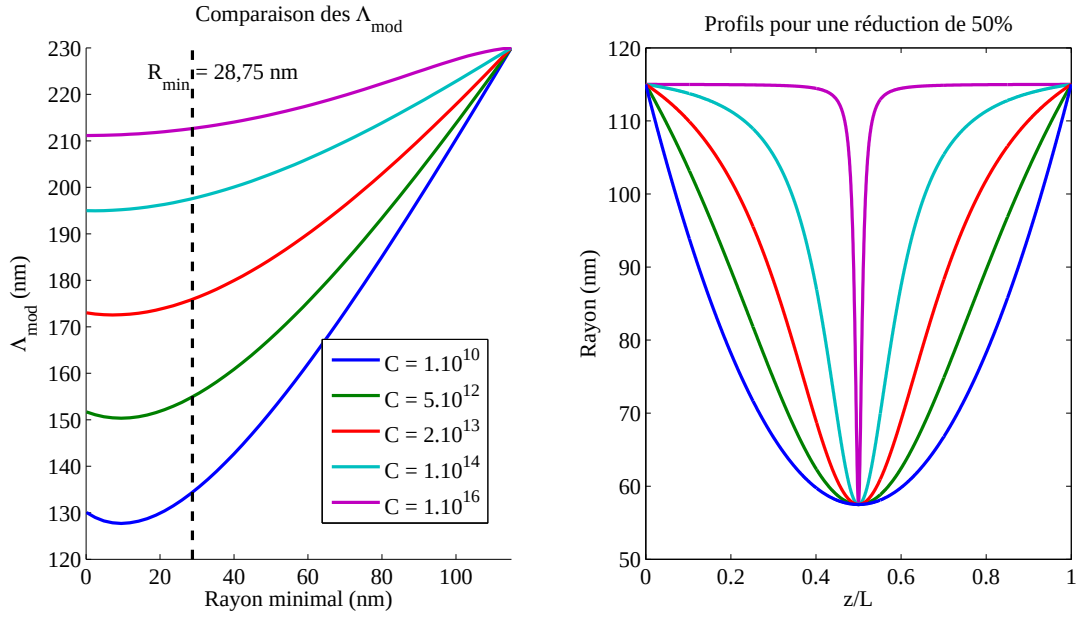


FIGURE 5.6: Λ_{mod} pour un profil « constriction » en fonction de R_{min} pour différentes valeurs du paramètre C (gauche). Profils $R(z)$ correspondants pour $R_{min} = R_{max}/2$ (droite).

est alors très proche de celui d'un cylindre de section constante, sans constriction (cas 2 de la figure 5.5) : l'effet de la constriction est alors très localisé. En revanche, lorsque C est petit, le libre parcours moyen de modulation, passe par un minimum. Ce comportement est également observé pour les profils canal qui se prêtent plus aisément à une justification de ce phénomène. L'explication de la présence de ce minimum est donné au paragraphe 5.3.3.

La figure 5.7 représente pour deux configurations les profils de température et de flux. Le saut de température à l'endroit de la constriction est visible lorsque la variation de rayon est raide ($C = 10^{16}$). En revanche, quand C est plus petit, il y a une transition progressive de la température de part et d'autre de la constriction. Le flux dans ces structures n'est pas constant. En effet, lorsque le rayon diminue, le flux augmente, à l'instar des profils de flux des configurations coniques.

Influence de la pente : C

La *pente* de la constriction caractérise le resserrement plus ou moins rapide du nanofil.

Lorsque la pente est importante, Λ_{mod} est quasiment constant quelle que soit la réduction du rayon et est voisin du diamètre maximal du nanofil. Par conséquent, la réduction de conductivité, dans ce cas, est faible et un peu sensible à la présence de constriction. Ceci n'est bien entendu le cas que dans le mesure où le nanofil reste suffisamment « ouvert », pour permettre le transport de phonons.

En revanche, pour des pentes plus faibles, le libre parcours moyen varie énormément avec la réduction du rayon. Dans ce cas, on doit s'attendre à avoir une réduction de k imputable à la présence de la constriction. Les résultats des simulations numériques sont donnés sur la figure 5.8.

Ceci s'explique simplement, d'une part au regard de l'évolution du libre parcours moyen Λ_{mod} et d'autre part en considérant le modèle fluide. Il s'agit dans ce cas de comparer des pertes

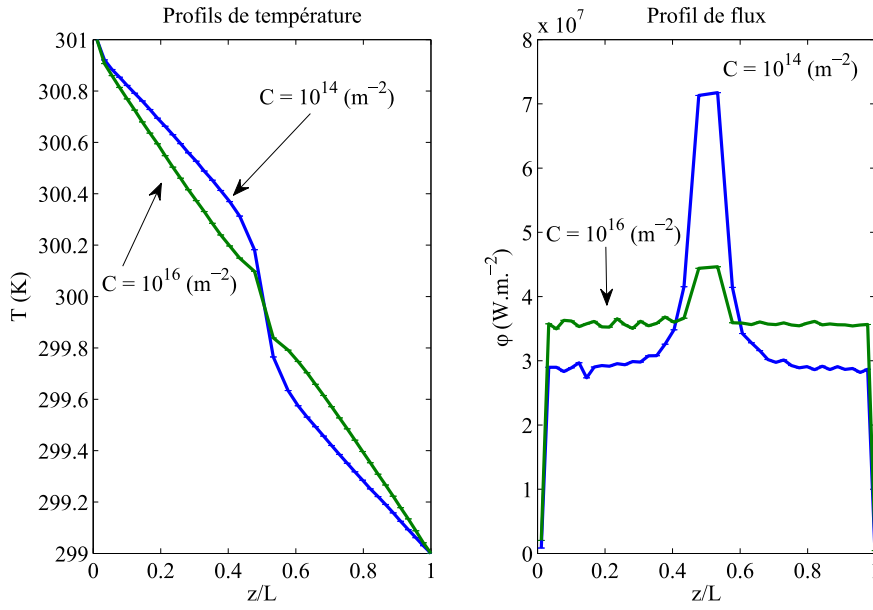


FIGURE 5.7: Profils de température et de flux pour des nanofils à profil « constriction » pour $C = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et $C = 10^{16} \text{ m}^{-2}$.

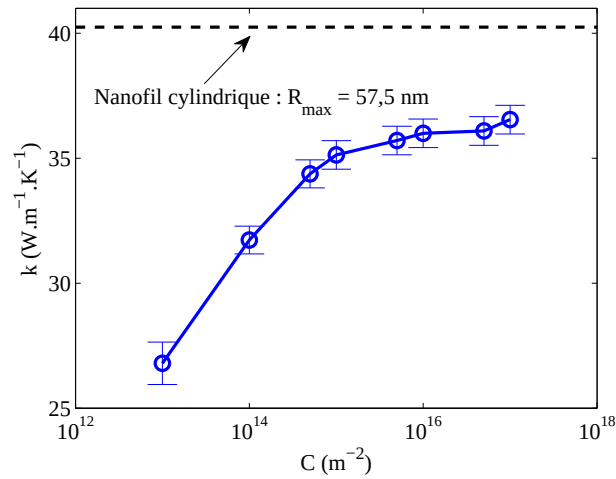


FIGURE 5.8: Variation de la conductivité en fonction du profil de la constriction à 300 K. $R_{\max} = 57,5 \text{ nanomètres}$, $2R_{\min} = R_{\max}$.

de charge linéaires avec des pertes de charges singulières. Ces dernières ayant moins d'effet sur l'ensemble de la structure, la perturbation du flux de phonon est moins importante et la conductivité thermique, par conséquent, plus grande que dans le cas d'une variation progressive (faible valeur de C , perte de charge linéaire).

Influence de la réduction du rayon

Nous nous plaçons dans la situation où le rayon maximal du nanofil est constant et vaut 57,5 nanomètres. Désormais, le rayon en z_0 est compris entre $R_{\max}$ et $R_{\max}/10$. On observe une forte réduction de la conductivité lorsque la rayon minimal est faible. Cette réduction est d'autant plus marqué que la valeur de C est faible, comme montré au paragraphe précédent. Interprété à partir de l'approche de la mécanique des fluides de Cao et Guo, on comprend que les pertes de charge linéaire ont plus d'impact sur la réduction du flux de phonons que les pertes de charge singulières. Ainsi, la réduction de la conductivité thermique équivalente est plus marquée lorsque la valeur de C est petite. Les résultats des simulations numériques sont données sur la figure 5.9.

Notons que dans le cas où l'ouverture permise par la constriction est très faible, c'est-à-dire proche de la longueur d'onde des phonons, il est possible d'avoir un phénomène de diffraction des phonons. Un tel processus conduit inévitablement à une modification du transport des phonons. Une prise en compte de la diffraction dans le code est actuellement envisagée. Les travaux de Prasher et al. donnent une première idée du type de modélisation à implémenter et prévoient une réduction de conductivité provoquée par ce nouveau processus [46].

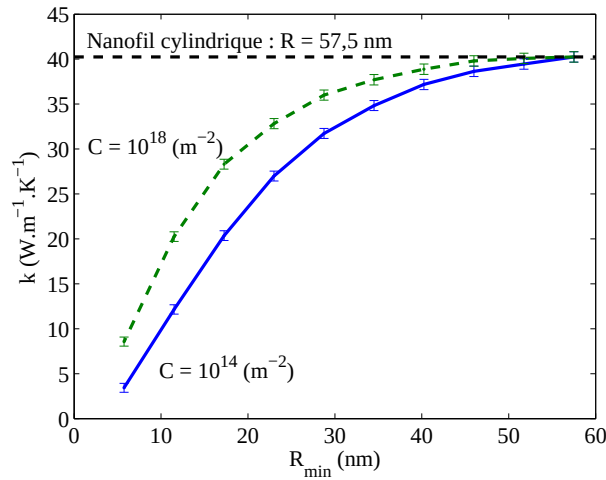


FIGURE 5.9: Variation de la conductivité en fonction de la réduction du rayon dans le cas d'un profil progressif ($C = 10^{14} \text{ m}^{-2}$) et d'un profil « raide » ($C = 10^{18} \text{ m}^{-2}$).

5.3.3 Profil canal

Le profil nommé « canal » correspond à une constriction étirée. C'est-à-dire que la diminution de rayon n'est plus localisée mais étendue comme représentée sur la figure 5.2. L'équation donnant l'évolution du rayon est donnée par

$$f(z) = A \left[\text{atan}(-B(z - z_1)) + \text{atan}(B(z - z_2)) \right] + C \quad (5.23)$$

Les variations de rayon sont définies par les paramètres A et C qui vont déterminer les rayons maximum et minimum. Ces valeurs sont déterminées par la résolution du système

$$\begin{cases} R_{\max} &= f(0) \\ R_{\min} &= f\left(\frac{z_1+z_2}{2}\right) \end{cases} \quad (5.24)$$

Pour une valeur de B fixée, la résolution du système ne pose aucune difficulté. La valeur du paramètre B fixe la pente pour passer du rayon maximum au rayon minimal (et réciproquement). Pour de grandes valeurs de B , z_1 et z_2 définissent l'intervalle de longueur où le rayon est minimal, soit L_{red} . Notons que cette fonction permet également de modéliser une augmentation de rayon. Dans notre étude, seule la réduction est étudiée.

Les paramètres géométriques du modèle sont :

- la longueur du canal : $L_{\text{red}} = z_2 - z_1$,
- la réduction du rayon.

Cette géométrie est intéressante car elle généralise le modèle de la constriction. De plus, elle est caractéristique des géométries observées sur certains dispositifs expérimentaux de mesure de la conductivité thermique des nanofils. Ainsi, les parties situées aux extrémités modélisent les réservoirs de température de part et d'autre du nanofil.

Le tracé du libre parcours moyen Λ_{mod} pour différentes réductions de rayon et valeurs de L_{red} est donné sur la figure 5.10. Ces libres parcours moyens mettent en évidence l'existence d'un optimum. Dans le cas sans réduction, on trouve que $\Lambda_{\text{mod}} = 2R_{\max}$, ce qui correspond bien à la valeur attendue pour un nanofil cylindrique. Dans le cas extrême d'une réduction complète, on retrouve la même valeur car la partie centrale n'a plus de volume.

Toutefois, cet optimum n'est pas observable sur la valeur de la conductivité. En effet, lorsque le rayon diminue et devient comparable à Λ_{mod} il est délicat de définir une grandeur caractéristique. Si le rayon diminue encore, alors la grandeur caractéristique sera $2R_{\min}$, quelle que soit l'évolution de Λ_{mod} .

Preuve de l'existence de l'optimum : L'extremum se retrouve en calculant le volume et la surface de cette géométrie. Considérons trois cylindres mis bout à bout tels que les cylindres de grand rayon R_1 et de longueur L_1 soient de même dimensions et soient de part et d'autre du petit cylindre de rayon R_2 et de longueur L_2 (cf. figure 5.12).

Le volume total $\mathcal{V}$, avec des notations immédiates vaut $\mathcal{V} = 2V_1 + V_2$ et la surface totale $\mathcal{S} = 2S_1 + S_2$. Ainsi, on peut définir le libre parcours moyen de modulation

$$\Lambda_{\text{mod}} = \frac{4(2 \times \pi R_1^2 L_1 + \pi R_2^2 L_2)}{2\pi R_1 L_1 + \pi R_2 L_2} \quad (5.25)$$

Si on écrit Λ_{mod} en fonction de la variation de R_2 uniquement, les autres grandeurs étant constantes, le libre parcours moyen est une fonction de la forme

$$\Lambda_{\text{mod}} = \frac{\alpha + x^2}{\beta + x} \quad (5.26)$$

L'étude de cette fonction passe par un minimum qui dépend de α et β . L'existence d'un extremum, mathématiquement, est donc cohérente.

Une dernière remarque concernant ces calculs porte sur l'importance du paramètre L_{red} : la réduction de Λ_{mod} est d'autant plus importante que la longueur du canal l'est. On peut alors s'attendre à obtenir des conductivités thermiques plus faibles lorsque L_{red} augmente. Ce résultat

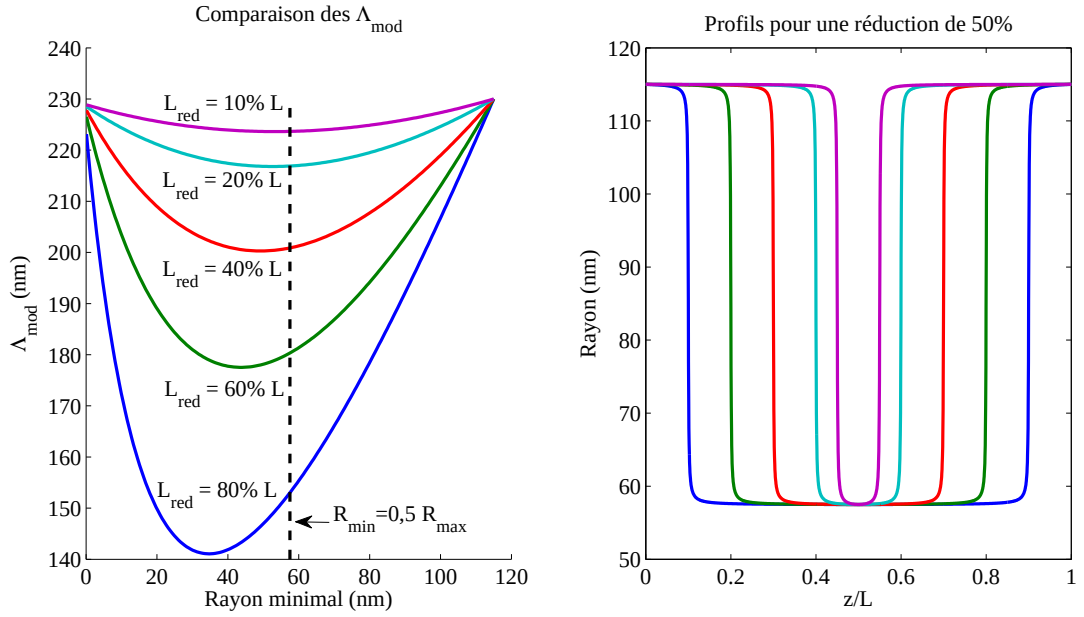


FIGURE 5.10: Λ_{mod} pour un profil canal en fonction de la réduction de rayon pour différentes longueurs de canal.

est très intuitif dans le cadre de l'analogie avec la mécanique des fluides : les pertes de charges linéaires sont en effet d'autant plus importante que le canal est long et de faible rayon.

La figure 5.11 donne les profils de température et de flux calculé avec l'outil MC en fonction de la variation de la longueur du canal.

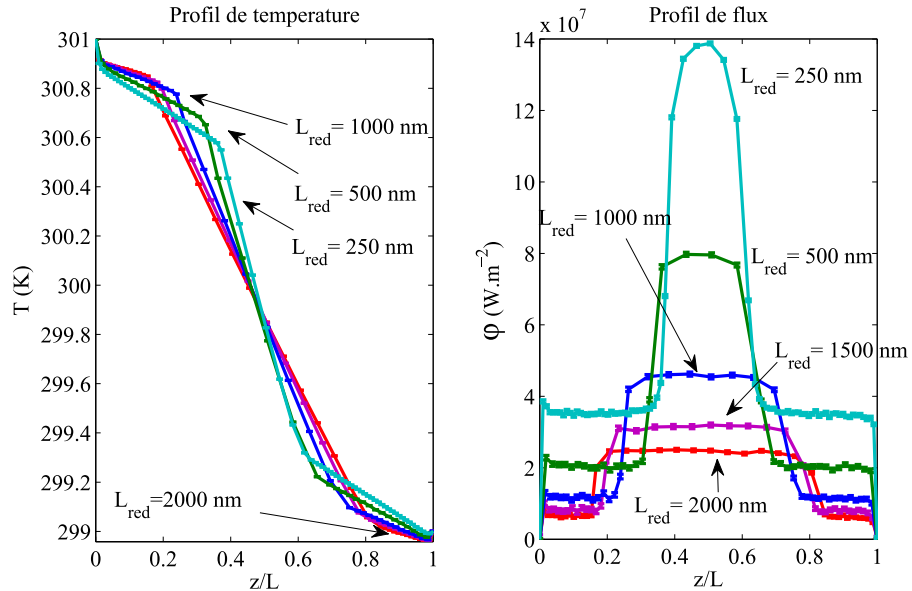


FIGURE 5.11: Profils de température (gauche) et de flux (droite) pour des structures « canal » ayant différentes valeurs de L_{red} . Dans tous les cas, la longueur des « réservoirs » est identiques (i.e. les nanofils ont des longueurs différentes) et $R_{\text{min}} = 0,5 R_{\text{max}}$.

Le flux moyen diminue quand on augmente la longueur du canal. Le cas limite correspond à celui d'un nanofil de rayon $R_{\min}$. Ainsi l'augmentation de L_{red} conduit à une diminution de conductivité.

On observe systématiquement, trois zones correspondantes à chacun des rayons. La pente des profils de température est plus grande lorsque le rayon du nanofil est plus petit, ce qui correspond à la partie de la structure avec la plus faible conductivité - comme le prédit le modèle de Fourier.

Lorsque la longueur du canal est beaucoup plus grande que le rayon, on retrouve, dans la « partie centrale » de longueur L_{red} , la conductivité du nanofil correspondant. En revanche, la conductivité de l'ensemble de la structure est plus faible que celle du nanofil cylindrique de petit rayon. Ceci est illustré sur la figure 5.12. En effet, la géométrie « canal » présente deux changements de section brutaux, donc, deux résistances aux flux de phonons (deux phénomènes successifs induisant des pertes de charge singulière). Ainsi, il est cohérent que la densité de flux, donc la conductivité de l'ensemble, soit plus faible que celle de la partie centrale.

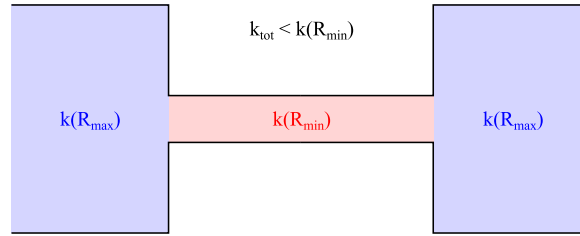


FIGURE 5.12: Illustration du principe de réduction de la conductivité dans une géométrie de type canal. La conductivité de l'ensemble de la structure est inférieure à la conductivité du nanofil cylindrique de rayon $R_{\min}$

La figure 5.13 donne les conductivités calculées en fonction, d'une part de la réduction de rayon et d'autre part de la longueur du canal.

Les courbes sont globalement superposées. Pour une même valeur de L_{red} , la diminution du rayon conduit à une diminution de la conductivité d'autant plus importante que le rayon est faible. Ainsi, la conductivité de ces profils n'est pas dépendante de L_{red} , ou alors très faiblement. En effet, il apparaît que les valeurs les plus faibles de k , pour $R_{\min}/R_{\max}$ fixé, correspondent aux canaux les plus longs. Cependant, ces valeurs sont comprises dans les barres d'erreurs.

5.3.4 Profil sinusoïdal

La modélisation d'une structure périodique implique la prise en compte d'une nouvelle longueur caractéristique qui correspond à la période de la fonction donnant le rayon en fonction de z , soit $\mathcal{L}$. La fonction permettant de décrire le profil est donnée par

$$f(z) = A \cos(\Omega z) + B \quad (5.27)$$

On fixe les paramètres A et B avec les rayons maximum et minimum voulus de sorte que le rayon en $z = 0$ soit égal au rayon en $z = L$ et vaille $R_{\max}$.

On a ainsi :

$$A = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{2} \quad (5.28)$$

$$B = \frac{R_{\max} + R_{\min}}{2} \quad (5.29)$$

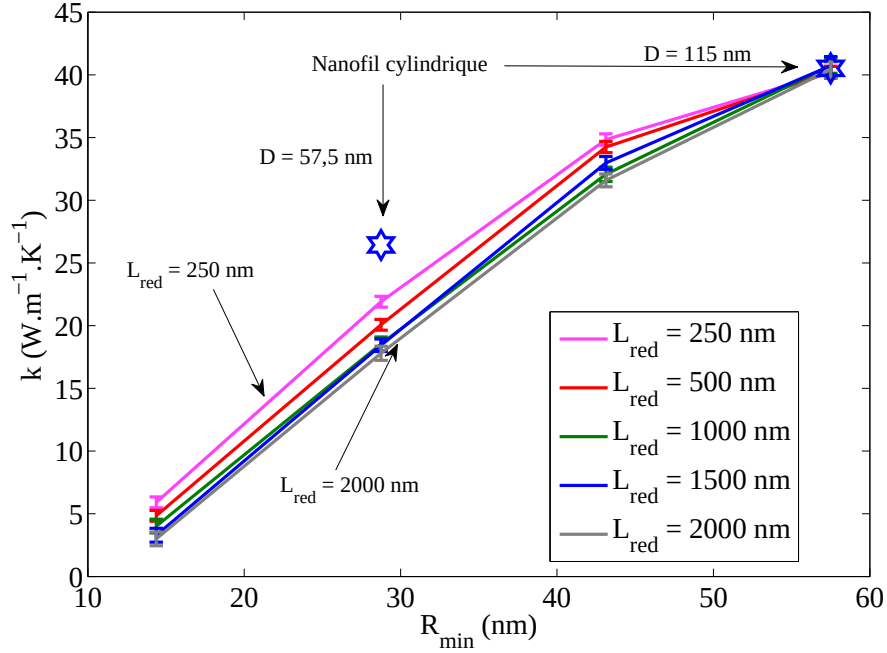


FIGURE 5.13: Conductivité de différentes longueur du canal. La réduction de rayon à un effet observable plus conséquent que la modification de la longueur.

La valeur de Ω est déterminée par le nombre de périodes, n , voulues sur la longueur L .

$$\Omega = \frac{2\pi}{L}n \quad (5.30)$$

On fixe ainsi la période spatiale, soit $\mathcal{L} = \frac{L}{n}$. Comme dans les études précédentes nous nous intéressons à la conductivité calculée à partir de la valeur moyenne du flux afin de savoir quelles sont les caractéristiques qui permettent de piloter le transport des phonons. Les variables pour lesquelles cette conductivité équivalente présente une sensibilité sont

- le rayon maximal,
- le rapport des rayons minimal et maximal,
- la période.

La figure 5.14 donne l'évolution du libre parcours moyen Λ_{mod} en fonction de la réduction du rayon pour différentes de périodes. Le rayon maximal, dans tous les cas vaut 115 nanomètres.

Note : Ces calculs ont été menés sur un nanofil de $1\mu\text{m}$ de long. La longueur totale ne modifie pas la tendance générale. Pour un nanofil de $2\mu\text{m}$, la différence est moins marquée pour les faibles réductions de rayon.

Sans modulation, comme dans les géométries précédentes, le libre parcours moyen de modulation est égale au diamètre maximal. Comme cela a été observé pour les autres géométries, Λ_{mod} diminue lorsqu'on augmente la réduction du rayon. Une réduction de la conductivité thermique dans ces conditions est attendue. Cette réduction de k sera d'autant plus marquée que le nombre de période est grand. En effet, l'augmentation du nombre de périodes, bien qu'elle diminue le volume augmente davantage la surface de diffusion. Les simulations MC confirment ces tendances estimées sur la base du libre parcours moyen

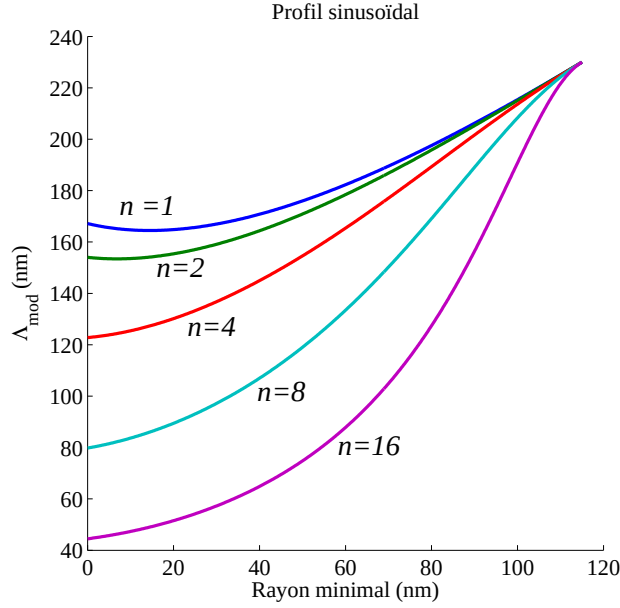


FIGURE 5.14: Représentation du libre parcours moyen de modulation en fonction de la réduction de rayon pour des nombres de périodes, n , différents.

Influence du rayon maximal

Pour les simulations discutées ci-dessous, le rayon minimal vaut la moitié du rayon maximal. Le nombre de périodes est fixé à 4. La figure 5.15 donne l'évolution de la conductivité moyenne spatiale pour ces structures. Les conductivités obtenues sont comparées à celles des nanofils cylindriques ayant pour rayon $R_{\max}$ et $R_{\min}$.

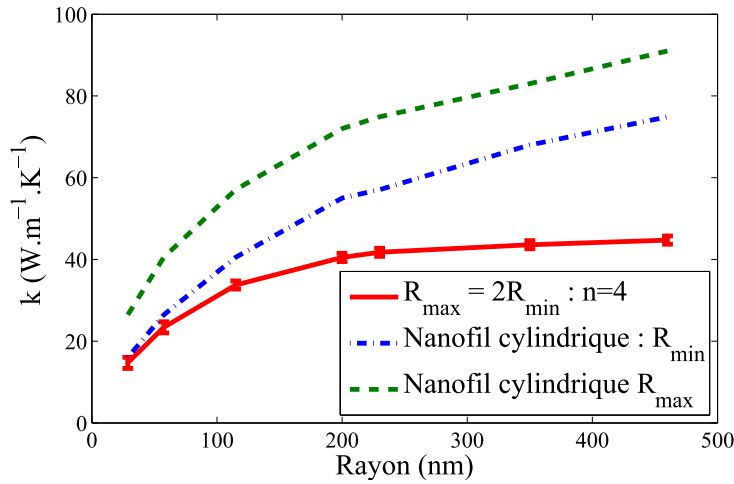


FIGURE 5.15: Conductivité équivalente d'un nanofil modulé avec un profil sinusoïdal en fonction du rayon maximal : $n = 4$ et $R_{\max} = 2R_{\min}$. Les courbes en pointillés correspondent à la conductivité d'un nanofil cylindrique de rayon $R_{\max}$ et $R_{\min}$. Les barres d'erreur ne sont tracées que pour le profil modulé : elles sont toutes inférieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La conductivité du nanofil à motif périodique est toujours plus faible que celles des nanofils

cylindriques. L'écart est davantage prononcé pour les grandes valeurs de rayon. Pour des petits rayons, la période spatiale $\mathcal{L}$ (qui reste constante quelle que soit la valeur de $R_{\max}$) est de l'ordre de grandeur de $2R_{\min}$. Il y a alors concurrence des effets de diffusion (réduction de la section et modulation de la géométrie) si bien que la modulation n'a alors plus d'intérêt lorsque l'on cherche seulement à réduire k .

Influence du nombre de motifs

Avec l'augmentation du nombre de motifs la période spatiale $\mathcal{L}$ diminue jusqu'à ce que cette longueur devienne la dimension caractéristique et pilote la valeur de la conductivité.

La figure 5.16 donne l'évolution de k pour un nombre croissant de périodes. Les conductivités des nanofils cylindriques y sont indiquées à titre de comparaison. Seul le nombre de motif varie et les rayons minimum et maximum sont dans un rapport 2 : $R_{\max} = 2R_{\min} = 57,5$ nanomètres.

La présence d'un motif périodique implique une augmentation de la surface de diffusion. Par conséquent, il est logique d'observer que la conductivité d'un nanofil modulé selon un profil sinusoïdal soit plus faible que la conductivité du nanofil cylindrique de rayon $R_{\min}$. L'augmentation du nombre de périodes conduit à une réduction plus marquée de la conductivité thermique. Pour poursuivre cette étude, il serait intéressant d'augmenter le nombre de périodes afin d'observer si la conductivité thermique continue de chuter ou si au contraire elle tend vers une valeur asymptotique.

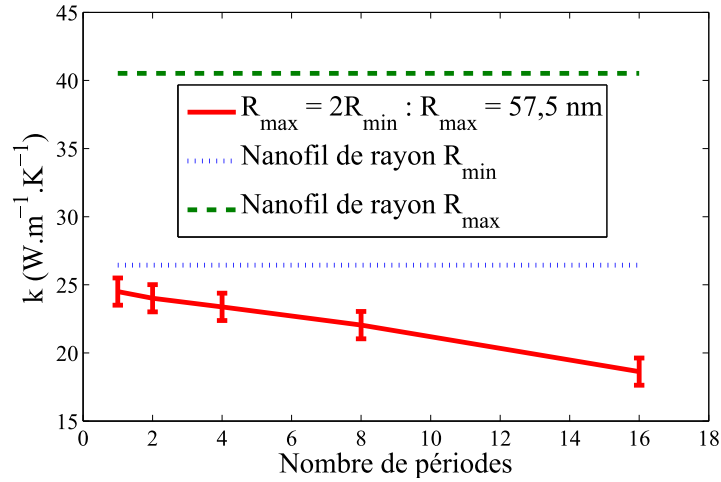


FIGURE 5.16: Conductivité équivalente d'un nanofil modulé avec un profil sinusoïdal en fonction du nombre de périodes.

Influence du ratio $R_{\min}/R_{\max}$

Pour ce dernier cas test, le rayon maximal est gardé constant. On ne modifie que la valeur du rayon minimal de sorte qu'il soit compris entre 30% et 90% du rayon en $z = 0$. Le nombre de périodes est toujours égal à 4. Les résultats des simulations MC sont présentés sur la figure 5.17.

Le premier constat que l'on peut effectuer sur ces simulations est que la modulation n'apporte pas de réduction significative lorsque $R_{\min} > 0,7R_{\max}$ relativement à un nanofil cylindrique de rayon $R_{\min}$. Ce phénomène se retrouve lorsqu'on cherche à déterminer les pertes de charge dans une conduite. En effet, lorsque la variation de rayon est trop faible, alors, les pertes de charges sont

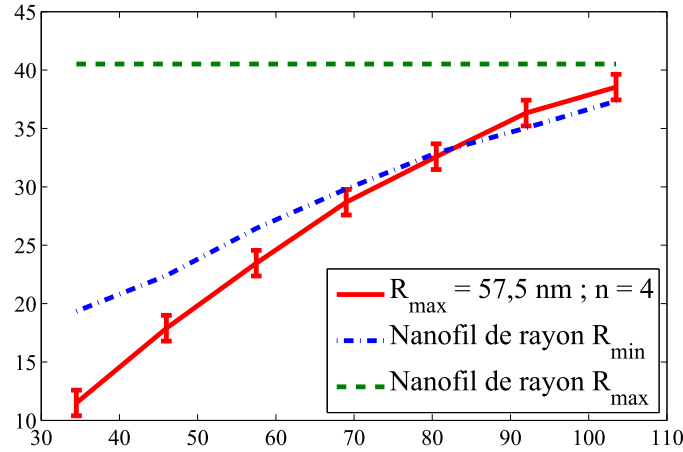


FIGURE 5.17: Conductivité d'un nanofil modulé par un profil sinusoïdal en fonction de la réduction du rayon.

négligeables. On remarque, en outre, que la conductivité diminue logiquement avec la réduction du rayon. Ce résultat est cohérent avec le comportement de Λ_{mod} (cf. figure 5.14).

D'une manière générale, les trois études précédentes montrent que la conductivité thermique est pilotée par la plus petite dimension caractéristique, qu'il s'agisse du rayon à la constriction ou de la période. Le libre parcours moyen de modulation permet de caractériser la diffusion des phonons dans ces structures. Plus sa valeur est faible, plus la conductivité l'est, à rayon fixé.

Ainsi, il existe une possibilité d'optimisation. Par exemple, il n'est pas toujours intéressant de chercher à réduire la dimension du système s'il est plus simple de moduler la structure selon une géométrie périodique de faible période. À l'inverse, un nanofil modulé n'est pas toujours efficace pour réduire la conductivité notamment si son rayon est déjà très faible.

Résumé

La modulation d'un nanofil modifie la valeur de la conductivité thermique. La modification du rayon implique une modification de la longueur caractéristique gouvernant la diffusion des phonons par les frontières. Cet effet peut être quantifié à l'aide de la mesure du libre parcours moyen de modulation Λ_{mod} . Deux caractéristiques entrent en concurrence : d'une part le choix de la géométrie et d'autre part la réduction de section de celle-ci.

En guise de récapitulatif, l'évolution de Λ_{mod} pour les différentes configurations est représentée sur la figure 5.18. Tous les types de modulations n'ont pas le même potentiel en terme de réduction de conductivité thermique. Ainsi, pour des variations de rayon identiques, les profils coniques et sinusoïdaux sont prometteurs. Dès lors, il pourrait être intéressant d'étudier le cas de profils combinant ces deux géométries : variation linéaire et périodique du rayon selon, par exemple, un profil en dents de scie.

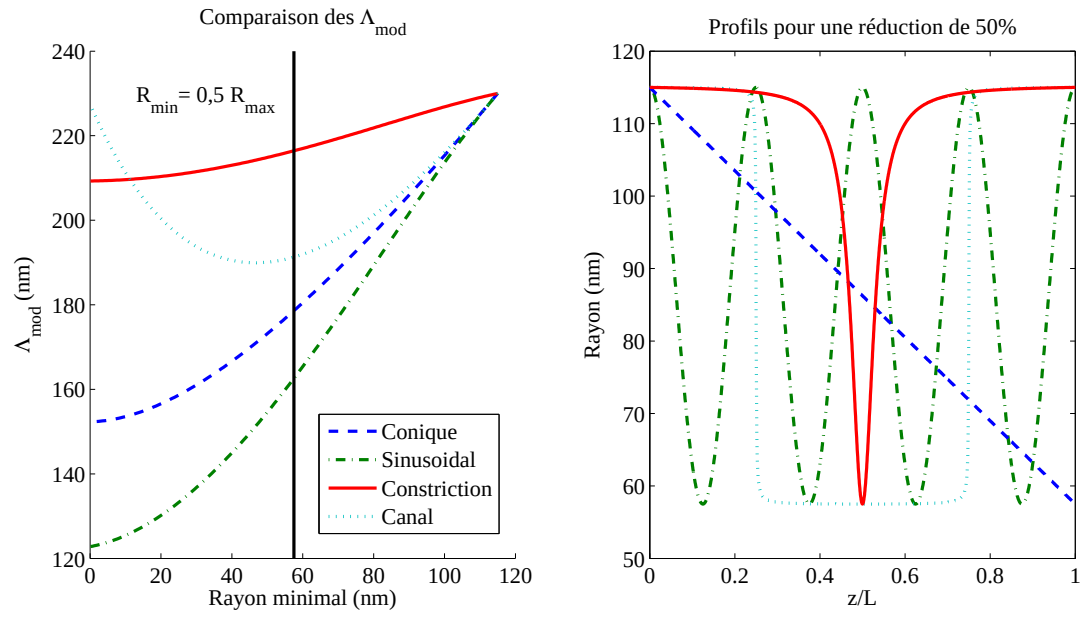


FIGURE 5.18: Comparaison des évolutions de Λ_{mod} pour les différents types profils.

CONCLUSION

« Mais bien que le but affirmé de tout travail scientifique soit d'éclaircir les mystères de la nature, il a un autre effet, qui n'a pas moins de valeur, sur l'esprit du chercheur. Il le laisse en possession de méthodes que seul le travail scientifique pouvait le conduire à inventer : et il le place dans une position à partir de laquelle de nombreuses régions de la nature, outre celle qu'il a étudiée, lui apparaissent sous un nouvel aspect. »

James C. PLANCK,
Molécules, 1873

L'étude présentée dans ce mémoire concerne la modélisation et la simulation des propriétés de transport des semi-conducteurs nanostructurés. Cette recherche s'inscrit dans un domaine scientifique à l'interface de l'énergétique (transfert de chaleur) et de la science des matériaux (physique de la matière condensée). De ce fait, elle apporte un éclairage nouveau sur l'étude du transport thermique aux échelles nanométriques. En effet, comme cela a été détaillé dans ce manuscrit la théorie classique de la conduction, qui aborde les phénomènes physiques du point de vue macroscopique, est souvent mise en défaut dès lors que l'on s'intéresse aux petites échelles de temps et d'espace. Ainsi, une théorie de la « nanothermique », qui a vu le jour au début des années 1990 sous l'impulsion de chercheurs tels que A. Majumdar, M.I Flick ou encore K. E. Goodson [136] avec l'étude des semi-conducteurs pour l'électronique, est désormais bien établie. Par ailleurs, l'émergence des nanotechnologies dans notre quotidien telles que la téléphonie, l'électronique ou encore le stockage de l'information, a mis en avant les problématiques de gestion de la chaleur dans des objets de dimensions de plus en plus réduites. Ceci implique d'une part de mieux comprendre les mécanismes de transfert et d'autre part de proposer des matériaux innovants susceptibles de répondre à des enjeux tels que l'efficacité, la fiabilité, le coût et un faible impact environnemental.

Une des idées sous-jacentes de cette recherche vise à contrôler la propagation de la chaleur et en particulier de réduire la conductivité thermique. En effet, la diminution de la conductivité thermique peut être mise à profit dans de nombreux domaines comme en micro-électronique et en opto-électronique où des problématiques liées à la thermique requièrent l'emploi de matériaux spécifiques. De plus, dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, une faible conductivité thermique est nécessaire pour obtenir des matériaux thermoélectriques efficaces. Les nanofils de silicium sont par ailleurs pressentis pour jouer un rôle déterminant [108].

Dans les semi-conducteurs, ce sont les phonons (modes propres de vibrations du réseau cristallin) qui transportent la chaleur. L'équation de transport de Boltzmann modélise leurs déplacements et leurs interactions. A partir de la connaissance des caractéristiques des phonons (fréquence, vecteur d'onde et temps de relaxation collisionnel) nous avons mis en œuvre un outil de simulation numérique modélisant leur transport dans des nanostructures. A l'aide d'une méthode numérique statistique, du type Monte Carlo basée sur le tirage de nombres aléatoires, nous avons calculé les profils de température et de flux dans divers systèmes. L'exploitation de ces données, nous a permis de valider l'outil de simulation numérique à travers des calculs de conductivité thermique. Par exemple, nous avons montré que la conductivité thermique de nanofilms chute fortement lorsque leur épaisseur diminue (de 5 microns d'épaisseur à quelques dizaines de nanomètres). De même, les nanofils semi-conducteurs voient également leur conductivité thermique fortement diminuer lorsque leur rayon devient plus faible. Sur la base de ces premiers calculs, deux grandeurs importantes pour la caractérisation des transferts de chaleur dans les nanostructures apparaissent naturellement. Il y a d'une part la « conductivité thermique équivalente » associée au nano-objet considéré et d'autre part « la dimension caractéristique » de celui-ci.

Des structures poreuses permettant d'obtenir des conductivités thermiques encore plus faibles à partir de ces semi-conducteurs ont été présentées dans le chapitre 3. En effet, les matériaux mésoporeux ont des conductivités jusqu'à deux ordres de grandeur plus petits que ceux de leurs équivalents cristallins. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à modéliser ces matériaux. Dans un premier temps, l'implémentation de pores sphériques (au contact desquels les phonons sont réfléchis) dans une matrice cristalline a permis de calculer la conductivité thermique du silicium et du germanium mésoporeux. D'autre part, l'outil de simulation a été utilisé pour

évaluer le libre parcours moyen collisionnel des phonons en fonction de la porosité et du diamètre des pores. Nous avons alors montré, entre autre, que la conductivité d'un nanofil poreux était plus faible que celle d'un nanofil cristallin de même épaisseur. La même tendance a pu être établie pour les nanofils. Ces calculs et les modèles associés nous ont permis de démontrer que la diffusion des phonons par les pores est responsable de la forte diminution de la conductivité. En outre, lorsque l'on fait varier les paramètres caractéristiques de ces matériaux mésoporeux (porosité, forme et taille des pores) on constate que ce mécanisme de diffusion peut devenir prépondérant devant les autres mécanismes collisionnels présents dans les matériaux cristallins et conditionne fortement le libre parcours moyen des porteurs de chaleur. Sur cette base, il est alors envisageable de contraindre le transport des phonons pour modifier voire ajuster la conductivité thermique des nanofils.

Dans ce cadre, nous avons également pu montrer que la conductivité n'est pas une fonction explicite de la porosité. Elle dépend notamment de l'importance de la surface porale de diffusion. Une mesure de cette grandeur caractéristique est donnée par le libre parcours moyen nanoporeux Λ_{np} défini au chapitre 3. Nous avons montré d'un point de vue théorique et numérique qu'il ne dépend uniquement que du diamètre des pores et de leur nombre. A la suite de ces observations, le modèle a alors été étendu pour modéliser un « milieu poreux homogène équivalent » caractérisé par un temps de relaxation supplémentaire construit à partir de Λ_{np} . Nous avons démontré avec plusieurs exemples que plus ce libre parcours moyen est faible, plus la probabilité pour un phonon d'être diffusé augmente et donc plus la conductivité thermique est réduite. Il est à noter que Λ_{np} ne dépend pas de la température. Toutefois, à partir d'une étude sur les nanofils nanoporeux, nous avons observé que la présence des pores modifie à la fois la valeur de la conductivité thermique mais également la localisation du maximum de la conductivité en fonction de la température. En effet, à basse température dans un nanofil cristallin on vérifie $k \propto T^3$, c'est également le cas dans les nanofils poreux mais avec un décalage du maximum de la conductivité vers les plus hautes températures.

Néanmoins, de nombreuses questions demeurent encore ouvertes. En particulier quelle serait l'influence sur le transport des phonons et sur la conductivité si les pores étaient remplacés par des inclusions contenant un autre matériau ? Une telle approche semble envisageable avec notre méthode en considérant la résistance de Kapitza à l'interface entre la matrice hôte et l'inclusion. Serait-il alors possible de modifier davantage voire de contrôler la contribution des modes de vibration à la conductivité ? Ces questions sont d'actualité dans la mesure où ce type de matériau existe d'ores et déjà. Par ailleurs, notre modélisation se base sur deux hypothèses. Premièrement, nous avons considéré que les relations de dispersion des matrices dans lesquelles les pores sont inclus sont les mêmes que celles de matériaux purement cristallins. Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure, d'une part, les propriétés spectrales (relation de dispersion et temps de relaxation) sont modifiées et d'autre part, comment cela affecte la conductivité thermique. Les caractéristiques spectrales peuvent être déterminées à partir de méthodes telles que la dynamique moléculaire ou le calcul *ab initio*. Leur implémentation dans le code Monte Carlo est envisageable mais complexe si la structure de bande devient fortement perturbée. Deuxièmement, notre approche concernant le transport des phonons n'est valable que si les pores sont suffisamment grands devant la longueur d'onde de ces derniers afin de ne pas considérer d'effets ondulatoires. Il ne fait nul doute qu'une prise en compte de ces phénomènes pourrait faire l'objet de développements très intéressants avec des applications naturelles concernant les cristaux phononiques.

Le quatrième chapitre propose un premier pas dans cette direction. En effet, des études ont montré que le transport des phonons dans des milieux structurellement hétérogènes permet d'ob-

server des comportements thermiques inhabituels comme la « rectification thermique ». Dans la continuité de travaux récents sur cette problématique, nous avons étudié le cas de matériaux à porosité variable en considérant des nanofilms où Λ_{np} est une fonction explicite de la position : $\Lambda_{np}(z)$. De telles structures ne peuvent plus être caractérisées à partir d'une conductivité thermique effective puisque celle-ci dépend de la position à laquelle elle est évaluée. Nos calculs montrent des effets de redressement relativement faibles qui doivent être considérés avec précaution. Toutefois, ces structures à porosité variable ont un intérêt potentiel en terme de contrôle thermique. En effet, nous avons montré qu'il était possible de modifier de manière notable le profil de température d'un film mince avec un gradient de porosité.

D'autres projets sont à l'étude dans ce domaine, notamment de considérer que la porosité évolue selon les trois directions de l'espace : $\Lambda_{np}(x, y, z)$. Il serait ainsi possible de créer des zones de confinement de phonons, telles que l'on peut les observer dans les nanostructures modulées.

Une des particularités des méthodes de Monte Carlo est qu'elles s'adaptent simplement aux géométries complexes. Cette fonctionnalité est des plus intéressantes dès qu'il s'agit de simuler le transport de la chaleur dans des nanostructures autres que les fils et les films. Nous avons pu ainsi étudier les propriétés thermiques dans des nanofils où le rayon est modulé. Premièrement, le cas de nanofils présentant une forte diminution locale du rayon (constriction) a permis de mettre en évidence que cette géométrie conduisait à une diminution logique de la conductivité en introduisant un effet de résistance locale. En outre, la diminution de la conductivité est d'autant plus importante lorsque la diminution du rayon est progressive, c'est-à-dire lorsque la probabilité de collision avec les frontières augmente. Le libre parcours moyen des phonons dans la structure modulée, Λ_{mod} , permet alors de prédire l'impact de la géométrie sur la conductivité.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au cas de nanofils suspendus entre deux réservoirs. Les calculs montrent un effet de résistance thermique qui affecte notablement la conductivité thermique globale de la structure complète. En effet, si l'on compare celle-ci, avec celle du nanofil cylindrique de diamètre correspondant, on observe que la conductivité est plus faible. Cette observation est intéressante à plusieurs titres. D'une part elle permet d'envisager un contrôle de la conductivité plus simple à mettre en œuvre d'un point de vue technologique que pour les structures nanoporeuses étudiées précédemment. D'autre part, elle implique qu'il peut être utile de considérer avec précaution les mesures expérimentales de la conductivité thermique de nanofils suspendus en présence de constriction et les modèles qui leur sont associés.

Finalement, l'étude de nanofils modulés de façon périodique (profil sinusoïdal) a montré que la réduction de conductivité était fortement conditionnée par la plus petite longueur caractéristique de la structure : c'est-à-dire le diamètre minimal ou la période spatiale des modulations. Cette étude donne des résultats similaires à ceux de travaux récents, à la fois expérimentaux et numériques, et suggère l'existence de phénomènes de confinement des phonons.

Nous avons montré à travers la modélisation et la simulation numérique du transfert de la chaleur dans des nanofilms et des nanofils cristallins et poreux un certain nombre de résultats. On peut notamment citer :

- Les propriétés thermiques des nanostructures sont déterminées par la dimension caractéristique du système qui va conditionner le comportement des porteurs de chaleur.
- Dans le cas des nanofils cristallins, la conductivité thermique est pilotée par le diamètre tandis que pour des nanofilms elle est pilotée par l'épaisseur. Notons que ces structures ont par définition des dimensions caractéristiques plus petites que le libre parcours moyen des phonons dans le matériau massif, Λ_B .
- Dans le cas de matériaux poreux, la conductivité thermique est conditionnée par le libre

parcours moyen collisionnel associé à la présence des pores Λ_{np} quand celui-ci est inférieur ou égal à Λ_B .

- Dans les nanostructures présentant un gradient de porosité, il est possible d’ajuster finement le transfert de chaleur et donc de proposer des matériaux spécifiques pour le contrôle thermique.
- Dans les nanostructures modulées en taille, les résistances thermiques liées au resserrement local de la géométrie (constrictions) permet de réduire la conductivité de l’ensemble en dessous du seuil théorique de la structure uniforme de plus petite dimension.

L’outil numérique avec lequel nous avons déterminé les propriétés de transport thermique de ces différentes nanostructures a été développé en 2005 [6] suite aux travaux de Peterson en 1994 [62] et de Mazumder et Majumdar en 2001 [63]. Il a continué d’évoluer pour s’adapter sans cesse aux progrès du domaine : optimisation du temps de calcul et de la précision, échantillonnage en énergie, prise en compte d’une température seuil, modélisation de nanofils modulés à géométries complexes, implémentation de structures poreuses. Dans l’avenir il devrait encore être développé pour mieux appréhender les mécanismes qui régissent le transport thermique aux nano-échelles. Différents axes peuvent être envisagés.

Dans un premier temps, la prise en compte des relations de dispersion complètes - phonons optiques, intégralité des plans cristallins - est un sujet de travail ambitieux mais présentant des perspectives intéressantes. D’une part, cela permettrait d’étendre l’étude à d’autres matériaux que les semi-conducteurs modèles que sont le silicium et le germanium. En ce sens, les calculs ab-initio, très en vogue, seraient d’une aide précieuse pour déterminer la structure de bande de matériaux présentant un intérêt technologique. D’autre part, ce type de méthode qui implique une approche en terme de vecteurs d’onde permettrait aussi de s’affranchir, pour partie du formalisme analytique des temps de relaxation en utilisant directement les temps de vie des phonons calculés à partir de la matrice dynamique par méthode ab initio. Cependant, pour mettre en œuvre ce programme de nombreux verrous sont encore présents, en particulier, en ce qui concerne les techniques d’échantillonnage des phonons sur ce type de structure de bande bien plus complexe.

Concernant les applications directes de l’outil développé jusqu’à ce jour, d’autres perspectives sont envisageables. La modélisation de matériaux poly-cristallins est assez proche de celle de matériaux poreux. En effet, la surface de diffusion est alors un plan. A partir de la connaissance de coefficients de transmission, de telles structures pourraient être modélisées. Enfin, si l’on généralise à des structures comportant deux matériaux différents on rejoint la problématique des milieux avec des inclusions ou encore celle des super-réseaux.

CONCLUSION

Bibliographie

- [1] S. Chen et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature Materials*, 11 :203–207, (2012).
- [2] Y.Y. Yan X.F. Zheng, C.X. Liu and Q. Wang. A review of thermoelectrics research – recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 :486, (2014).
- [3] P. Díaz-Chao M. Martín-González, O. Caballero-Calero. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century : Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24 :288–305, (2013).
- [4] M. G. Kanatzidis J. He and V. P. Dravid. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. *Materials Today*, 16(5) :166, (2013).
- [5] Wen Y.W, Liu H.J, Pan L, Tan X.J, Lv H.Y, Shi J, and Tang X.F. Reducing the thermal conductivity of silicon by nanostructure patterning. *Applied Physics A*, 110 :93–98, (2013).
- [6] D. Lacroix, K. Joulain, and D. Lemonnier. Monte Carlo transient phonon transport in silicon and germanium at nanoscales. *Phys. Rev. B*, 72 :064305, (2005).
- [7] M. Maldovan. Sound and heat revolutions in phononics. *Nature*, 503 :209, (2013).
- [8] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, Philadelphia, international edition, (1976).
- [9] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley and sons, Philadelphia, 8 edition, (2004).
- [10] G. Dolling. Lattice vibration in crystals with diamond structures. In IAEA Vienna, editor, *Symposium on Inelastic Scattering Neutrons in Solids and Liquids*, volume 2, pages 37–48, Chalk River, (1963).
- [11] W-C. Wang and C-M. Chen. About the statistical meaning of group velocity. *American Journal of Physics*, 58 :744, (1989).
- [12] Y. Ni et al. K. Termentzidis, T. Barreateau. Modulated sic nanowires : Molecular dynamics study of their thermal properties. *Phys. Rev. B*, 87 :125410, (2013).
- [13] P. Al Alam. *Interactions phonon-phonon et effets sur la structure de bande*. PhD thesis, LEMTA et IJL, Université de Lorraine, Nancy, FRANCE, (2014).
- [14] S. de Gironcoli S. Baroni and A. Dal Corso. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515, (2001).
- [15] A. D. Levine. A note concerning the spin of the phonon. *Il nuovo cimento*, XXVI :4022, (1962).
- [16] V. Minasyan and V. Samoilov. Sound-particles and phonons with spin 1. *Progress in Physics*, 1 :81, (2011).

- [17] A.L. Moore, S.K. Saha, . P. S. Prasher, and L. Shi. Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :083112, (2008).
- [18] C. Dames and G. Chen. Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattices nanowires. *J. Appl. Phys.*, 95 :682–693, (2004).
- [19] M.G. Holland. Analysis of lattice thermal conductivity. *Phys. Rev.*, 132(6) :2461–2471, (1963).
- [20] D. Terris. *Transfert de chaleur à échelles de temps et d’espace ultra-courtes : simulation numérique pour des nanofils et nanofilms semiconducteurs*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’aérotechnique, (2008).
- [21] W.J. de Haas and T. Biermasz. The thermal conductivity of quartz at low temperatures. *Physica*, 2 :637–682, (1935).
- [22] Saswati Barman and G. P. Srivastava. Quantitative estimate of phonon scattering rates in different forms of diamond. *Phys. Rev. B*, 73 :073301, (2006).
- [23] M. Asheghi, K. Kurabayashi, R. Kasnavi, and K.E. Goodson. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. *J. Appl. Phys.*, 91(8) :5079–5088, (2002).
- [24] S.V.J Narumanchi. Submicron heat transport model in silicon accounting for phonon dispersion and polarization. *ASME J. Heat Transfer*, 126 :946–945, (2004).
- [25] Saswati Barman and G. P. Srivastava. Lifetime of nonequilibrium zone-center longitudinal optical phonons in zinc-blende materials. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :3395, (2002).
- [26] C. Herring. Role of low energy phonons in thermal conduction. *Phys. Rev.*, 95 :954–965, (1954).
- [27] A. Ward and D.A. Broido. Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of si and ge. *Phys. Rev. B*, 81 :085205, (2010).
- [28] M. Maldovan. Micro to nano scale thermal energy conduction in semiconductor thin films. *J. Appl. Phys.*, 110 :034308, (2011).
- [29] Jean-Philippe M. Peraud and Nicolas G. Hadjiconstantinou. Efficient simulation of multidimensional phonon transport using energy-based variance-reduced monte carlo formulations. *Phys. Rev. B*, 84(20), nov (2011).
- [30] A. T. Petit and P. L. Dulong. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10 :395–413, (1819).
- [31] J. Callaway. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.*, 113 :1046–1051, (1959).
- [32] M.G. Holland. Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies. *Phys. Rev.*, 134(2A) :A471–A480, (1964).
- [33] C. J. Glassbrenner and Glen A. Slack. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 k to the melting point. *Phys. Rev.*, 134 :A1058–A1069, (1964).
- [34] Jayathi Y. Murthy Dhruv Singh and Timothy S. Fisher. Effect of phonon dispersion on thermal conduction across si/ge interfaces. *ASME 2009 InterPACK Conference*, 1 :575–591, (2010).
- [35] J. Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Editions Firmin Didot, Paris, (1822).
- [36] C. Cattaneo. Sur une forme de l’équation de la chaleur éliminant le paradoxe d’une propagation instantanée. *C. R. Acad. Sci.*, 247 :431, (1958).
- [37] P. Vernotte. Comptes rendus. 246 :3145, (1958).

-
- [38] M. Chester. Second sound in solids. *APS Journal Archive*, 131, (2013).
 - [39] P. M. Morse and H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics*. New York : McGraw-Hill, (1953).
 - [40] D. D. Joseph and Luigi Preziosi. Heatwaves. *Review of Modern Physics*, 61 :41, (1989).
 - [41] Y. P. Varshni and A. Konti. Second-sound velocities in cubic crystals. *Phys. Rev. B*, 6 :1532–1539, (1972).
 - [42] C. Mouhot L. Desvillettes and C. Vilani. Celebrating cercignani’s conjecture for the boltzmann equation. *KINETIC AND RELATED MODELS*, 4 :277–294, (2011).
 - [43] P. Carruthers. Theory of thermal conductivity of solides at low temperatures. *Rev. Mod. Phys.*, 33 :92, (1961).
 - [44] J-M. Lévy Leblond and Françoise Balibar. *Quantique, Rudiments*. Dunod, Paris, (1997).
 - [45] Kamil Walczak and Kirk L. Yerkes. Nanoscale transport of phonons : Dimensionality, subdiffusion, molecular damping, and interference effects. *JAP*, 115 :174308, (2014).
 - [46] R. Prasher, Tao Tong, and Arun Majumdar. Diffraction-limited phonon thermal conductance of nanoconstrictions. *APL*, 91 :143119, (2007).
 - [47] S. G. Das and A. Dhar. Landauer formula for phonon heat conduction : relation between energy transmittance and transmission coefficient. *Eur. Phys. J. B*, 8 :372, (2012).
 - [48] P.G. Klemens. *Solid State Physics*, volume 7. Academic Press Inc., New York, (1958).
 - [49] M.G. Holland. Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies. *Phys. Rev.*, 134(2A) :A471–A480, (1963).
 - [50] P. Chantrenne, J.L. Barrat, X. Blase, and J.D. Gale. An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 97 :104318, (2005).
 - [51] D. Lemonnier D. Terris, K. Joulain, D. Lacroix, and P. Chantrenne. Prediction of the thermal conductivity anisotropy of si nanofilms. results of several numerical methods. *Int. J. Thermal Sci.*, 48(8), (2009).
 - [52] Y. Ezzahri and K. Joulain. Dynamical thermal conductivity of bulk semiconductor crystals. *J. Appl. Phys.*, 112 :083515, oct (2012).
 - [53] A. Majumdar. Microscale heat conduction in dielectric thin films. *J. Heat. Transf.*, 115 :7–16, (1993).
 - [54] A.A. Joshi and A. Majumdar. Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films. *J. Appl. Phys.*, 74 :31–39, (1993).
 - [55] S. Bin Mansoor and B. S. Yilbas. Radiative phonon transport in silicon and collisional energy transfert in aluminum film due to laser short pulse heating : Influence of laser pulse intensity on temperature distribution. *Optics& Lasers Technology*, 44 :43–50, (2012).
 - [56] D. Lemonnier D. Terris, K. Joulain and D. Lacroix. Modeling semiconductor nanostructures thermal properties : The dispersion role. *J. Appl. Phys.*, 105 :073516, (2009).
 - [57] S. Mansoor A. J. Minnich, G. Chen and B. S. Yilbas. Quasiballistic heat transfer studied using the frequency-dependent boltzmann transport equation. *Phys. Rev. B*, 84 :235207, (2011).
 - [58] Wang. *Sub-Micron Thermal Transport in Ultra-Scaled Metal-Oxide Semiconductor Device*. PhD thesis, School of Mechanical Engineering, Purdue University, (2007).

- [59] T. W. Brown III and Edward Hensel. Statistical phonon transport model for multiscale simulation of thermal transport in silicon : Part i - presentation of the model. *IJHMT*, 55 :7444–7452, (2012).
- [60] T. W. Brown III and Edward Hensel. Statistical phonon transport model for multiscale simulation of thermal transport in silicon : Part ii -model verification and validation. *IJHMT*, 55 :7453–7459, (2012).
- [61] Q. Hao and G. Chen. *Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineerings, Chap 9*. InTech, (2011).
- [62] R.B. Peterson. Direct simulation of phonon-mediated heat transfer in a debye crystal. *J. Heat. Transf.*, 116(4) :815–822, (1994).
- [63] S. Mazumder and A. Majumdar. Monte Carlo simulations of phonon transport in solid thin films including dispersion and polarization. *J. Heat. Transf.*, 123 :749–759, (2001).
- [64] J. R. Lukes Y. Chen, D. Li and A. Majumdar. Monte carlo simulation of silicon nanowire thermal conductivity. *J. Heat. Transf.*, 127(10), (2005).
- [65] Basil T. Wong, Mathieu Francoeur, and M. Pinar Mengüç. A monte carlo simulation for phonon transport within silicon structures at nanoscales with heat generation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54(9-10) :1825–1838, (2011).
- [66] Chandan Bera. Monte carlo simulation of thermal conductivity of si nanowire : An investigation on the phonon confinement effect on the thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 112 :074323, (2012).
- [67] J. Randrianaliosa and D. Baillis. Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires. *J. Appl. Phys.*, 103 :053502, (2008).
- [68] G. Chen Q. Hao and M-S. Jeng. Frequency-dependent monte carlo simulations of phonon transport in two-dimensional porous silicon with aligned pores. *J. Appl. Phys.*, 106 :11421, (2009).
- [69] O. Muscato. Relaxation-time approximation to the boltzmann equation for electron transport in bulk silicon. *Physica A*, 317 :113–128, (2002).
- [70] V. Jean, S. Fumeron, K. Termentzidis, and D. Lacroix. Monte Carlo simulations of phonon transport in nanoporous silicon and germanium. *Journal. of Applied Physics*, 115 :024304, jan (2014).
- [71] K. Kukita and Y. Kamakura. Monte carlo simulation of phonon transport in silicon including a realistic dispersion relation. *J. Appl. Phys.*, 114 :154312, (2013).
- [72] A. J. H. McGaughey and A. Jain. Nanostructure thermal conductivity prediction by Monte Carlo sampling of phonon mean free path. *Appl. Phys. Lett.*, 100 :061911, (2012).
- [73] L . Chaput. Direct solution to the linearized phonon boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :265506, (2013).
- [74] K. Esfarjani, Gang Chen, and H. T. Stokes. Heat transport in silicon from first principles calculation. *Phys. Rev. B*, 84 :085204, (2011).
- [75] P. Chantrenne K. Termentzidis and P. Keblinski. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. *Phys. Rev. B*, 79 :21307, (2009).
- [76] S. P. Hepplestone and G. P. Srivastava. Lattice dynamics and thermal properties of phononic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 84 :115326, (2011).

-
- [77] D. Ceperley M. Mascagni and A. Srinivasans. Sprng : A scalable library for pseudorandom number generation. *ACM TRANSACTIONS ON MATHEMATICAL SOFTWARE*, 26 :436–461, (2000).
 - [78] D. Toussaint M. N. Barber, R. B. Pearson and J. L. Richardson. Finite-size scaling in the three-dimensional ising model. *Phys. Rev. B*, 32 :1720, (1985).
 - [79] Rubino et al. Simulations et méthodes de monte carlo. *Techniques de l'ingénieur*, AF600, (2007).
 - [80] O'Mara William C., R. B. Herring, and Lee. P. Hunt. *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. NOYES PUBLICATIONS, ParkRidge,NewJersey, USA, (1990).
 - [81] J. Muller D. Lacroix, K. Joulain and G. Parent. Silicon nanowire conductance in the ballistic regime : Models and simulations. *J. Heat. Transf.*, 134 :051007, (2012).
 - [82] E. Pop, R.W. Dutton, and K.E. Goodson. Analytic band monte Carlo model for electron transport in Si including acoustic and optical phonon dispersion. *J. Appl. Phys.*, 96 :4998–5005, (2004).
 - [83] C. Dames. A broad range of phonon mean free paths is important for heat conduction. In *Proceedings of MNHT 2008*, January 6-9, Tainan, Taiwan, (2008). Micro/Nanoscale Heat Transfer International Conference.
 - [84] F. Yang and C. Dames. Mean free path spectra as a tool to understand thermal conductivity in bulk and nanostructure. *Phys. Rev. B*, 87 :035437, (2013).
 - [85] Bing-Yang Cao Yuan Dong and Zeng-Yuan Guo. Size dependent thermal conductivity of si nanosystems based on phonon gas dynamics. *Physica E*, 56 :256, (2014).
 - [86] Y.S. Ju and K.E. Goodson. Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 74(20) :3005–3007, 1999.
 - [87] E. Chavez-Angel et al. Reduction of the thermal conductivity in free-standing silicon nano-membranes investigated by non-invasive raman thermometry. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :3819, (2004).
 - [88] Y. Sungtaek Ju. Phonon heat transport in silicon nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :153106, (2005).
 - [89] D. Li, Y. Wu, P. Kim, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 83(14) :2934–2936, (2003).
 - [90] G. Gesele, J. Linsmeier, V. Drach, J. Fricke, and R. Arens-Fischer. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(21) :2911, (1997).
 - [91] Jaona Randrianalisoa and Dominique Baillis. Monte carlo simulation of cross-plane thermal conductivity of nanostructured porous silicon films. *J. Appl. Phys.*, 103(5), (2008).
 - [92] V. Lysenko S. Tutashkonko, T. Nychyporuk and M. Lemiti. Thermally induced ostwald ripening of mesoporous ge nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 113 :023517, (2013).
 - [93] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57(10), (1990).
 - [94] Petra Granitzer and Klemens Rumpf. Porous Silicon—A versatile host material. *Materials*, 3(2) :943–998, February (2010).
 - [95] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 82(3) :909, (1997).

- [96] E. P. Corcoles S. M., Haidary and Nihad K. Ali. Nanoporous silicon as drug delivery systems for cancer therapies. *Journal of Nanomaterials*, page 83053, (2012).
- [97] H. Cheraga et al. N. Gabouze, S. Belhousse. Co₂ and h₂ detection with a chx/porous silicon-based sensor. *Vacuum*, 80 :986–989, (2006).
- [98] L. Marrazzo et al. C. Talamonti, M. Bruzzi. Bidimensional silicon dosimeter : Development and characterization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 658 :84–89, (2011).
- [99] A. A. Agrawal et al. Porous nanocrystalline silicon membranes as highly permeable and molecularly thin substrates for cell culture. *Biomaterials*, 31 :5408–5417, (2010).
- [100] D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin, and S.R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 93 :793–818, (2003).
- [101] Patrick E. Hopkins, Charles M. Reinke, Mehmet F. Su, Roy H. Olsson, Eric A. Shaner, Zayd C. Leseman, Justin R. Serrano, Leslie M. Phinney, and Ihab El-Kady. Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning. *Nano Lett.*, 11(1) :107–112, January (2011).
- [102] Martin Maldovan. Narrow low-frequency spectrum and heat management by thermocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 110(2), January (2013).
- [103] J-M. Bluete P. J. Newby, B. Canut, S. Gomes, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis P., Chantrenne, L. G. Frechette, and V. Lysenko. Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. *J. Appl. Phys.*, 114(1) :014903, (2013).
- [104] J-N. Chazalviel and F. Ozanam. Electrochemically formed porous silica. *Materials*, 4 :825–844, April (2011).
- [105] David Song and Gang Chen. Thermal conductivity of periodic microporous silicon films. *Appl. Phys. Lett.*, 84(5) :687, (2004).
- [106] V. Jean S. Tutashkonko, M. Isaiev, K. Termentzidis, T. Nychporuk, D. Andrusenko, O. Marty, R.M Burbelo, D. Lacroix, and S. Lysenko. Thermal conductivity of meso-porous germanium. *APL*, 105 :031912, (2014).
- [107] R. D. Delgado A. I. Hochbaum, R. Chen, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A Majumdar, and P. Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451 :163, (2008).
- [108] Y. Bunimovich A. I. Boukai, J-K Yu J. Tahir-Kheli, W. A. Goddard III, and J R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451 :168, (2008).
- [109] J.W. Lord Rayleigh. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. 34 :481–502, (1892).
- [110] Ce-Wen Nan, R. Birringer, David R. Clarke, and H. Gleiter. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *J. Appl. Phys.*, 81(10) :6692, (1997).
- [111] A. Eucken. Allgemeine gesetzmäßigkeiten für das wärmeleitvermögen verschiedener stoffarten und aggregatzustände. *Forschung Gabiete Ingenieur*, 11(1) :6–20, (1940).
- [112] Nuo Yang, Xiangfan Xu, Gang Zhang, and Baowen Li. Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction. *Phys. Rev. B*, 72(12), September (2005).

-
- [113] Austin Minnich and Gang Chen. Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 91 :073105, (2007).
 - [114] R.H. Tarkhanyan and D.G. Niarchos. Reduction in lattice thermal conductivity of porous materials due to inhomogeneous porosity. *Int. J. Thermal Sci.*, 67 :107–112, May (2013).
 - [115] Jae Dong Chung and Massoud Kaviany. Effects of phonon pore scattering and pore randomness on effective conductivity of porous silicon. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 43(4) :521–538, (2000).
 - [116] Ravi Prasher. Thermal conductivity of composites of aligned nanoscale and microscale wires and pores. *J. Appl. Phys.*, 100(3) :034307, (2006).
 - [117] Ravi Prasher. Transverse thermal conductivity of porous materials made from aligned nano- and microcylindrical pores. *J. Appl. Phys.*, 100(6) :064302, (2006).
 - [118] Qing Hao, Gang Chen, and Ming-Shan Jeng. Frequency-dependent monte carlo simulations of phonon transport in two-dimensional porous silicon with aligned pores. *J. Appl. Phys.*, 106(11) :114321, (2009).
 - [119] Giuseppe Romano, Aldo Carlo, and Jeffrey C. Grossman. Mesoscale modeling of phononic thermal conductivity of porous si : interplay between porosity, morphology and surface roughness. *Journal of Computational Electronics*, 11(1) :8–13, February (2012).
 - [120] J.-H. Lee, J. C. Grossman, J. Reed, and G. Galli. Lattice thermal conductivity of nanoporous si : Molecular dynamics study. *Appl. Phys. Lett.*, 91(22) :223110, (2007).
 - [121] D. Şopu, J. Kotakoski, and K. Albe. Finite-size effects in the phonon density of states of nanostructured germanium : A comparative study of nanoparticles, nanocrystals, nanoglasses, and bulk phases. *Phys. Rev. B*, 83(24), June (2011).
 - [122] Patrick E. Hopkins, Peter T. Rakich, Roy H. Olsson, Ihab F. El-kady, and Leslie M. Phinney. Origin of reduction in phonon thermal conductivity of microporous solids. *Appl. Phys. Lett.*, 95(16) :161902, (2009).
 - [123] Ankit Jain, Ying-Ju Yu, and Alan J. H. McGaughey. Phonon transport in periodic silicon nanoporous films with feature sizes greater than 100 nm. *Phys. Rev. B*, 87(19), May (2013).
 - [124] T. Klitsner and R. O. Pohl. Phonon scattering at silicon crystal surfaces. *Phys. Rev. B*, 15 :6551, (1987).
 - [125] Christophe Blanc, Ali Rajabpour, Sebastian Volz, Thierry Fournier, and Olivier Bourgeois. Phonon heat conduction in corrugated silicon nanowires below the casimir limit. *Appl. Phys. Lett.*, 103(4) :043109, (2013).
 - [126] M-S Jeng, R. Yan, D. Song, and G. Chen. Modeling the thermal conductivity and phonon transport in nanoparticle composites using Monte Carlo simulation. *Journal of Heat Transfer*, 130 :042410, (2008).
 - [127] Liang-Chun Liu and Mei-Jiau Huang. Thermal conductivity modeling of micro- and nanoporous silicon. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(9) :1547–1554, September (2010).
 - [128] R. Chen, A. I. Hochbaum, P. Murphy, J. Moore, P. Yang, and A. Majumdar. Thermal conductance of thin silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10), September (2008).
 - [129] Fan Yang and Chris Dames. Mean free path spectra as a tool to understand thermal conductivity in bulk and nanostructures. *Phys. Rev. B*, 87(3), January (2013).
 - [130] C. W. Chang et al. Solid state rectifier. *Science*, 314 :1121–1124, (2006).

- [131] Criardo-Sanchez et al. Thermal rectification in inhomogeneous nanoporous si devices. *J. Appl. Phys.*, 114 :053512, (2013).
- [132] Philippe Ben-Abdallah and Svend-Age Biehs. Phase-change radiative thermal diode. *Appl. Phys. Lett.*, 103(191907), (2013).
- [133] X. Zianni and P. Chantrenne. Thermal conductivity of diameter-modulated silicon nanowires within a frequency-dependent model for phonon boundary scattering. *Journal of Electronic Materials*, 42(191907), (2013).
- [134] B-Y. Cao and Z-Y Guo. Equation of motion of a phonon gas and non-fourier heat conduction. *J. Appl. Phys.*, 102 :053503, (2007).
- [135] Blanco and Fournier. An invariance property of diffusive random walks. *Europhysics Letters*, 61(2) :168, (2003).
- [136] B. I. Choi M. I. Flik and K. E. Goodson. Heat transfer regimes in microstructures. *Transactions of the ASME*, 114 :666, (1992).

A

Conductivité thermique dans le cadre de la théorie cinétique

Le calcul de la conductivité thermique à partir de la théorie cinétique est détaillé dans cette annexe. En particulier, la preuve de l'équation (1.29) est apportée.

Preuve : On considère la loi de Fourier 1D donnant la densité de flux φ , en régime permanent dans un mur soumis à un gradient de température dT/dz .

$$\varphi = -k \frac{dT}{dz} \quad (\text{A.1})$$

φ est donc la puissance transmise à travers une section unité. Les phonons diffusent à travers tout l'échantillon en subissant des collisions et ne se propagent pas en ligne droite [9].

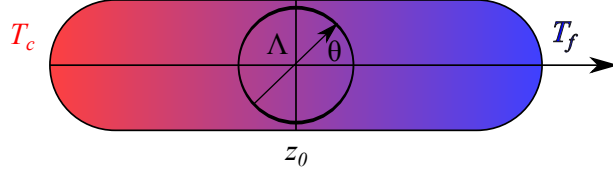


FIGURE A.1: Mouvement d'un phonon au voisinage d'une position z_0 dans un barreau soumis à un gradient de température.

On estime le flux thermique en prenant la moyenne du produit de la densité d'énergie et de la vitesse suivant la direction $\mathbf{e}_z$, sur tous les endroits où un phonon aurait pu subir une collision. Toutes les particules qui franchissent le point z_0 le font depuis une distance égale au libre parcours moyen, Λ , selon un angle θ avec la direction $\mathbf{e}_z$.

$$\begin{aligned} \varphi &= \langle v_z E(z_0 - \Lambda \cos \theta) \rangle_\theta \\ &= \int_{4\pi} v_z E(z_0 - \Lambda \cos \theta) \frac{d\Omega}{4\pi} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi v \cos \theta \sin \theta E(z_0 - \Lambda \cos \theta) d\theta \end{aligned}$$

où $v_z = v \cos \theta$ est la composante selon $\mathbf{e}_z$ de la vitesse de groupe et E l'énergie d'un porteur de chaleur. En outre, en faisant un développement au premier ordre,

$$E(z_0 - \Lambda \cos \theta) = E(z_0) - \Lambda \cos \theta \frac{\partial E}{\partial z} = E(z_0) \Lambda \cos \theta \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial E}{\partial T}$$

D'où

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{2} \Lambda C \frac{\partial T}{\partial z} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= - \left(\frac{1}{3} v \Lambda C \right) \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

A partir des relations (A.1) et (A.2) on en déduit l'expression finale de la conductivité en fonction de la capacité, de la vitesse de groupe et du libre parcours moyen.

$$k = \frac{1}{3} v \Lambda C$$

ou encore en faisant apparaitre le temps de relaxation $\tau = \frac{\Lambda}{v}$ introduit au paragraphe 1.2.4 :

$$k = \frac{1}{3} C v^2 \tau \quad (\text{A.3})$$

B

Etablissement analytique des propriétés spectrales des phonons

Nous reprenons ici le développement mathématique conduisant à l'établissement des relations de dispersion pour les phonons et de la densité d'états. Ces calculs sont le détail de la partie correspondante présentée au chapitre 1.

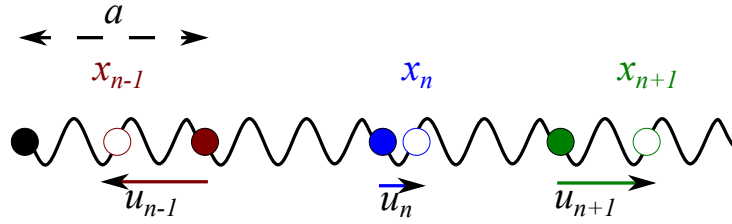


FIGURE B.1: Représentation de la chaîne d'atomes élastiquement liés. Les cercles pleins représentent les positions d'équilibre au repos, les cercles creux les positions décalées de $x_n = na + u_n$, où a est la distance entre deux atomes au repos.

On considère une chaîne infinie d'atomes reliés les uns aux autres par des ressorts. On définit a , la périodicité, la position de l'atome n est notée X_n et vaut, au repos, na . Le déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre est noté u_n si bien qu'on a la relation :

$$X_n = u_n + na \quad (\text{B.1})$$

On fait l'hypothèse que les forces liant les atomes peuvent être décrites par un potentiel harmonique

$$V(X_n) = V(na) + \frac{1}{2}m\omega_0^2 u_n^2 \quad (\text{B.2})$$

où m est la masse d'un atome et ω_0 la fréquence de résonance de l'oscillateur $\omega_0 = \sqrt{C/m}$ avec C la raideur du ressort. Par conséquent, la force à laquelle est soumis un atome s'écrit :

$$F = \sum_p C_p (u_{n+p} - u_n) \quad (\text{B.3})$$

Equation du mouvement : En se limitant aux deux plus proches voisins, on établit

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= C_1 (u_{n+1} - u_n + u_{n-1} - u_n) \\ &= -m\omega_0^2 (u_{n+1} - u_n + u_{n-1} - u_n) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

On cherche une solution sous forme d'un onde plane progressive harmonique

$$u_n(x, t) = u_0 e^{i(Kx - \omega t)} \quad (\text{B.5})$$

où $x = na$. On remarque alors que la solution est périodique. La longueur de cette période définit la zone de Brillouin.

$$u_n \left(k + \frac{2\pi}{a} \right) = u_n \quad (\text{B.6})$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= mu_0 \omega^2 e^{i(Kx - \omega t)} \quad \text{et} \\ &= mu_0 \omega^2 \left(e^{i(Kna - \omega t)} - 2e^{i(K(n+1)a - \omega t)} + e^{i(Kna - \omega t)} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

On peut alors isoler la pulsation ω pour l'exprimer en fonction de K pour établir les relations de dispersion.

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \omega_0^2 (2 - e^{-iKa} - e^{iKa}) \\ &= 2\omega_0^2 (1 - \cos(Ka)) \\ &= 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{Ka}{2} \end{aligned}$$

On obtient alors

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{Ka}{2} \right) \right| \quad (\text{B.8})$$

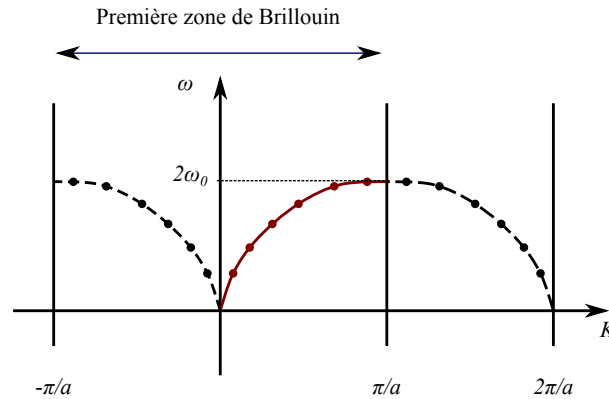


FIGURE B.2: Représentation de la première zone de Brillouin pour une chaîne d'atomes. On obtient les parties en pointillés par symétrie des relations de dispersion calculées sur la moitié de la première zone de Brillouin (trait plein).

Si la chaîne d'atomes contient un nombre fini d'atomes, N , alors le comportement aux extrémités doit être précisé. On peut imposer des conditions périodiques, dites de Born-von-Karman telles que le déplacement u_n d'un atome n soit égal à celui de l'atome $n + N$.

$$\forall n, u_n = u_{n+N} \Leftrightarrow u(na) = u((n+N)a) \quad (\text{B.9})$$

Pour $n = 1$, en particulier,

$$\begin{aligned} u(a) = u(N+1)a &\Leftrightarrow u_0 e^{i(Ka-\omega t)} = u_0 e^{i(K(N+1)a-\omega t)} \\ &\Leftrightarrow u_0 e^{i(Ka)} e^{-i\omega t} = u_0 e^{i(KNa)} e^{-i(Ka)} e^{-i\omega t} \\ &\Leftrightarrow 1 = e^{iKNa} \end{aligned}$$

Ainsi les vecteurs d'onde sont quantifiés et doivent respecter la relation

$$K_p = p \frac{2\pi}{a}, \quad p \in \mathbb{Z} \quad (\text{B.10})$$

L'équation (1.6) prend alors la forme

$$\omega_p = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{K_p a}{2} \right) \right| \quad (\text{B.11})$$

qui fait apparaître une quantification des pulsations. Cette relation de dispersion quantifiée correspond aux modes propres de vibration du réseau cristallin que sont les phonons.

Réseau contenant deux atomes par maille.

Traisons désormais le cas d'un réseau contenant deux atomes par maille. Intéressons-nous au cas d'un cristal cubique ayant des atomes de masse m_1 sur une famille de plans et m_2 sur les plans intercalés avec les premiers. Chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins.

L'équation du mouvement est donnée par un système d'équations du type (1.3). Si les constantes d'interactions entre les plans sont identiques entre deux plans successifs le système d'équations couplées à vérifier est

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ m_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_n + u_{n-1} - 2v_n) \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

u_n et v_n sont les déplacements dans chacun des deux plans. Si les atomes dans chaque des plans de vibrations ont la même masse, m , alors, les déplacements des atomes dans ces plans, soient u_n et v_n doivent vérifier le système d'équations :

$$\begin{cases} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_n + u_{n-1} - 2v_n) \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

Nous cherchons des solutions sous la forme d'onde de propagation :

$$\begin{cases} u_n = C u_0 e^{iKna-\omega t} \\ v_n = C v_0 e^{iKna-\omega t} \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Le système s'écrit alors

$$\begin{cases} -\omega^2 m u_0 &= C v_0 (1 + e^{-iKa}) - 2C u_0 \\ -\omega^2 m v_0 &= C u_0 (1 + e^{+iKa}) - 2C v_0 \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

Afin d'avoir une solution non-triviale le déterminant de ce système doit s'annuler. Ce qui s'écrit :

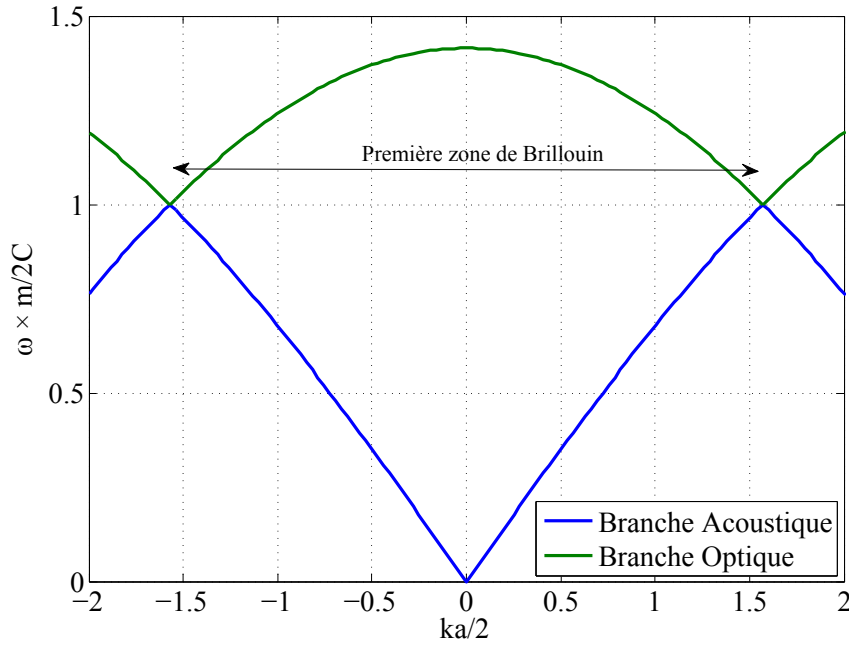
$$m^2 \omega^4 - 4Cm\omega^2 + 2C^2 (1 - \cos(ka)) = 0 \quad (\text{B.16})$$

Cette equation polynomiale du second ordre en ω^2 fait apparaître deux solutions : une pour chaque polarisation.

On obtient

$$\begin{cases} \omega_{ac}^2 &= \frac{2C}{m} (1 - \cos(\frac{ka}{2})) \\ \omega_{opt}^2 &= \frac{2C}{m} (1 + \cos(\frac{ka}{2})) \end{cases} \quad (\text{B.17})$$

dont une représentation est donnée sur la figure suivante.



Représentation des relations de dispersion déduite d'une chaîne d'atomes contenant deux atomes par maille en 1D.

Répartition des phonons

On cherche maintenant à connaître le nombre et la répartition des phonons au sein du matériau.

Note : Le calcul suivant est menée pour une seule polarisation. Chacune des polarisation, a une densité d'états qui dépend de sa dispersion. Chacun des modes de vibrations, dans l'espace des vecteurs d'onde est distant de $2\pi/a$. Dans un réseau cubique de côté L , les vecteurs d'onde sont tels que

$$K = n_x \frac{2\pi}{L} + n_y \frac{2\pi}{L} + n_z \frac{2\pi}{L} \quad (\text{B.18})$$

où le triplet $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$. La densité d'états s'obtient en comptant le nombre de modes compris entre K et $K + dK$. Étant donné le très grand nombre de modes, il est possible de considérer que la répartition est continue.

Par conséquent, dans un cube de d'arête L on a :

$$N(K, L) = \frac{4/3 \cdot \pi K^3}{(2\pi/L)^3} \quad (\text{B.19})$$

Entre K et $K + dK$, la densité d'états est donc

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(K)dK &= N(K + dK, L) - N(K, L) \\ &= \frac{K^2}{2\pi^2}dK \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\mathcal{D}(K) = \frac{K^2}{2\pi^2} \quad (\text{B.21})$$

Ou encore, en fonction de la fréquence

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\omega)d\omega &= \mathcal{D}(K)dK \\ \mathcal{D}(\omega) &= \mathcal{D}(K)\frac{dK}{d\omega} \\ \mathcal{D}(k) &= \frac{K^2(\omega)}{2\pi^2 v(\omega)}. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

C

Validations numériques

Cette annexe donne des éléments de validation numérique, notamment sur les choix des paramètres numériques. Sont présentées l'échantillonnage du nombre de phonons, la discrétisation spectrale, la discrétisation temporelle et la discrétisation spatiale.

Ces études sont indispensables pour s'assurer d'une part qu'on représente les grandeurs spectrales du matériau de façon cohérente et d'autre part pour s'assurer que le résultat ne dépend pas des paramètres numériques.

Influence des paramètres

Nous nous intéressons ici à l'influence des paramètres de la modélisation numérique sur le fonctionnement du code. Nous nous concentrons sur les paramètres suivants

- nombre de quanta, N_{ph}
- pas de temps, Δt
- taille de la section, $S = L_x L_y$

Le cas de référence correspond à un nanofilm de silicium d'épaisseur $2 \mu\text{m}$ soumis à une différence de température de 2 K. L'ensemble des paramètres de ce cas de référence sont répertoriés dans le tableau C.1 :

TABLE C.1: Paramètres d'entrée de l'outil de simulation MC à déterminer en fonction de la structure à modéliser et de la précision souhaitée.

Paramètre	Valeur	Définition
Δt	1 ps	Pas de temps
L_x	100 nm	Dimension selon $\mathbf{e}_x$
L_y	100 nm	Dimension selon $\mathbf{e}_y$
L_z	2 000 nm	Dimension selon $\mathbf{e}_z$
We	5 000	Nombre de quanta à T_c
T_c	301 K	Température chaude à $z = 0$
T_f	299 K	Température froide en dehors de $z = 0$
T_s	2 K	Température seuil
N_b	4000	Nombre de bande spectrales
t_{simul}	50 ns	Durée simulée

N_b correspond au nombre de bandes spectrales utilisées pour représenter les relations de dispersion et t_{simul} au temps total simulé, autrement dit, le produit du nombre de pas de temps

par le pas de temps. Cette durée évolue avec, principalement, les deux variables :

- $k \searrow \Rightarrow t_{\text{simul}} \nearrow$
- $L_z \nearrow \Rightarrow t_{\text{simul}} \nearrow$

Influence du nombre de quanta

Les méthodes de Monte Carlo étant statistiques il convient de savoir à partir de quel nombre de quanta notre représentation est satisfaisante. Le temps de calcul étant directement impacté par le nombre de quanta échantillonnés, il y a un optimum à trouver entre un nombre trop faible - manque de précision - et un nombre trop grand - temps de calcul important.

Distribution spatiale

Lors de l'initialisation, il est important de s'assurer que l'on a une distribution uniforme des positions des phonons dans la structure. Pour vérifier cela, nous échantillons 30 000 phonons dans l'ensemble de la structure sans qu'elle soit soumise à une différence de température. La partie gauche de la figure C.1 donne la répartition des phonons selon une direction. On effectue d'abord ce calcul sur les 500 premiers phonons, puis sur les 5 000 premiers, sur les 10 000 premiers et enfin sur les 20 000 premiers phonon. On constate que la répartition est globalement uniforme quel que soit le nombre de phonons considéré. La répartition spatiale est uniforme même pour un faible nombre de quanta. Un échantillonnage plus important ne permet pas, a priori, d'améliorer l'uniformité de la distribution.

La partie gauche donne l'évolution de l'écart-type. On calcule l'écart-type « glissant » dans les trois directions. C'est-à-dire que augmente de plus en plus le nombre de phonons sur lesquels le calcul est effectué.

Ecart-type : Soit x_i la valeur mesurée et $\bar{x}_p$ la valeur moyenne de p mesures x_i . On définit l'écart-type σ par la relation :

$$\sigma(p)^2 = \bar{x}_p^2 - \bar{x}_p^2$$

L'écart-type théorique pour une distribution uniforme sur un intervalle de longueur L_x vaut $L_x/2\sqrt{3}$. Puisque le côté d'une cellule vaut 100 nanomètres, la valeur théorique de l'écart-type est ici de 28,87 nanomètres. L'écart-type selon les directions $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$ tend rapidement vers cette valeur. L'écart-type selon $\mathbf{e}_z$ s'en éloigne légèrement.

Néanmoins, on constate que l'échantillonnage d'environ 5 000 phonons permet de retrouver les propriétés statistiques souhaitées. Ainsi, en comptant sur l'aspect convectif du transport des phonons, **l'échantillonnage de 5 000 phonons par cellule est suffisant.**

Distribution spectrale

L'échantillonnage spectral dépend de deux paramètres. D'une part, le nombre de quanta simulés et d'autre part, le nombre de subdivisions de la bande spectrale.

La figure C.2 présente l'influence de ces deux paramètres sur l'échantillonnage. Les fonctions cumulées normées pour des nombres de tirages compris entre {100; 1000; 10000; 20000} sont tracées sur la partie gauche. On constate que cette fonction n'évolue quasiment plus à partir du moment où 10 000 phonons sont échantillonnés. Le graphique de droite donne l'écart-type « glissant » en fonction du nombre de phonons sur lequel on le calcul, pour des nombres croissants de subdivisions spectrales. Les deux courbes les plus basses, quasiment identiques, correspondent à

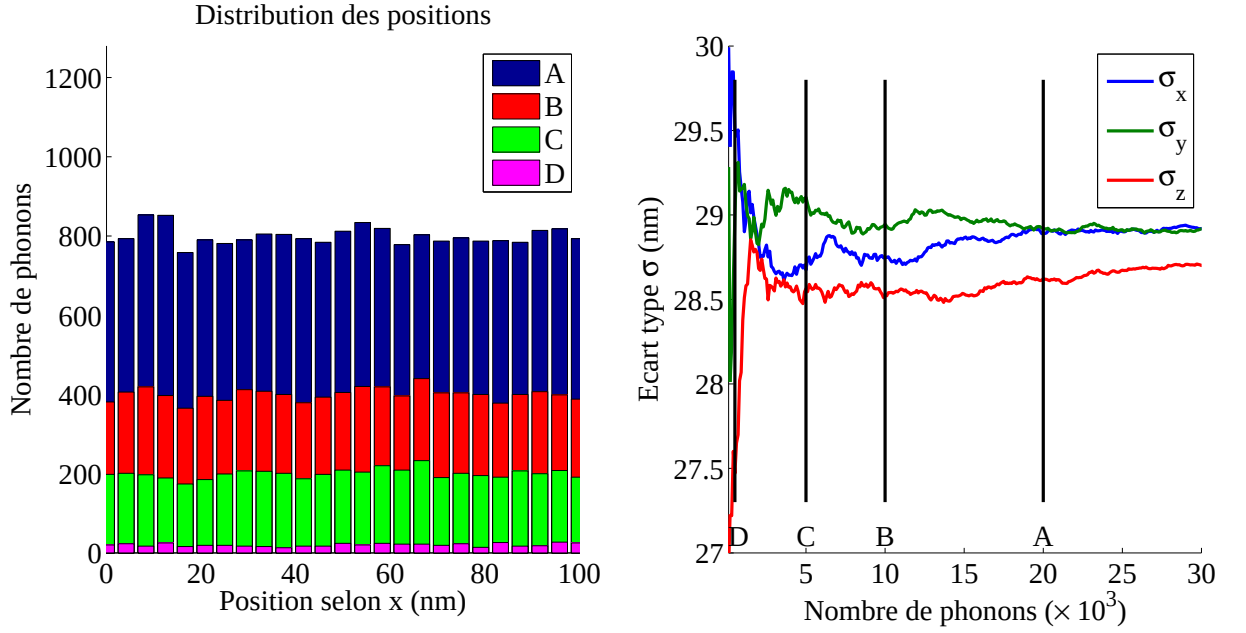


FIGURE C.1: Influence du nombre de quanta sur la distribution spatiale.

des subdivisions comprenant 4 000 et 10 000 bandes spectrales. Leur quasi-superposition indique que l'augmentation du nombre de bandes spectrales ne modifie plus la statistique.

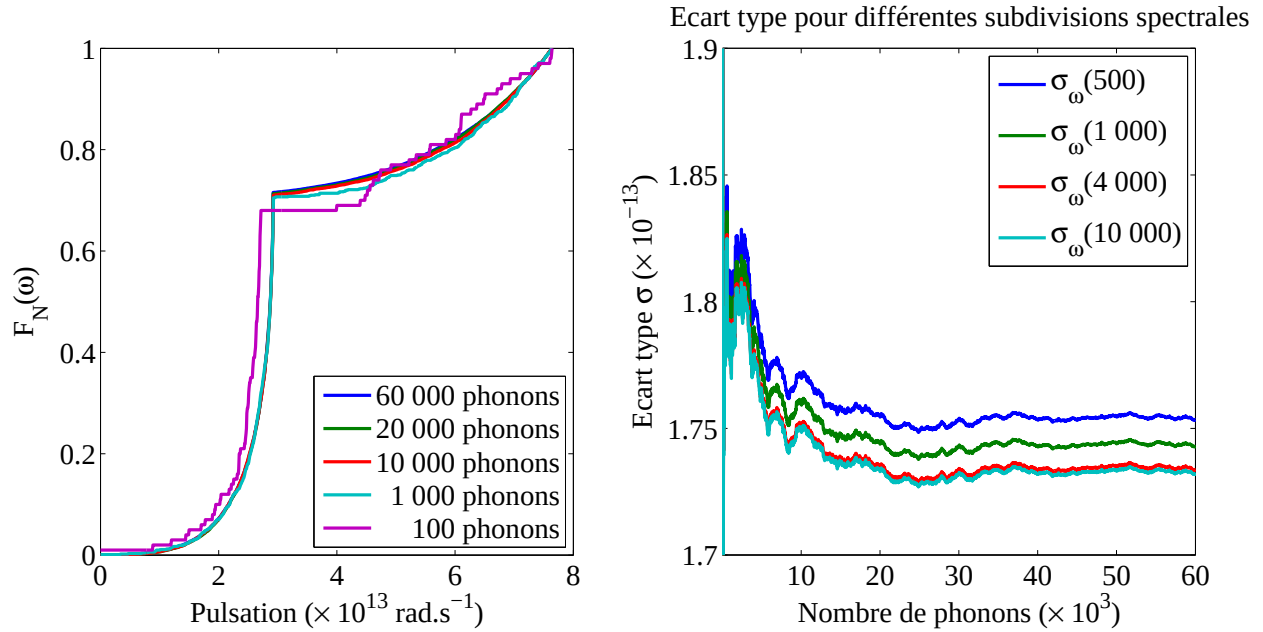


FIGURE C.2: Gauche : Influence du nombre de phonons échantillonnés sur la répartition spectrale pour 4000 subdivisions spectrales. Droite : Influence du nombre de subdivisions.

Ainsi, pour respecter les propriétés spectrales du silicium, il convient d'échantillonner environ 10 000 phonons répartis sur 4 000 bandes spectrales pour un nanofilm d'épaisseur égale à 2 μm .

Influence des discrétisations

L'outil numérique n'est pas adapté pour modéliser des intervalles continus. La modélisation de variables physiques continues s'accompagne dans la plupart des cas d'une discrétisation : division d'un ensemble continu en subdivisions. Toutes les discrétisations effectuées dans notre outil numérique sont faites avec un pas constant.

Les variables discrétisées ici sont les suivantes :

- temps : Δt
- épaisseur : N_z .
- section : $N_x N_y$,

La façon dont les phonons sont réfléchis sur les frontières dans la modélisation d'un nanofilm laisse à supposer que la taille de la section n'a pas d'impact sur la valeur de la conductivité. Les simulations ont été menées et aucune différence n'a pu être observée jusqu'à la dernière décimale (simulations réalisées en double précision). Quelle que soit la section $S = L_x L_y$ la conductivité n'est pas modifiée pour autant que le nombre de phonons échantillonnés reste le même.

Discrétisation temporelle

Le choix du pas de temps dépend principalement des temps de relaxation. En effet, il faut éviter que tous les phonons subissent un processus collisionnel à chaque pas de temps. Pour cela, la probabilité, doit être petite, au maximum de l'ordre de 10 %.

$$P_{\text{diff}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right) \simeq 0.1 \Rightarrow \Delta t \simeq -\tau \ln(0.9) \Rightarrow \Delta t \simeq \frac{\tau}{10}$$

Les temps de relaxation étant de l'ordre de 100 ps, un pas de temps de 1 ps, pour le silicium cristallin est cohérent.

Les graphiques de la figure C.3 donnent l'évolution de la conductivité, du temps de calcul en fonction de Δt .

Un trop grand pas de temps de simulation ne conduit pas à la bonne valeur de la conductivité. En dessous de 1 picoseconde, pour le silicium, la conductivité calculée n'évolue plus. Les erreurs ne sont pas tracées sur les courbes par soucis de lisibilité. Elles sont toujours inférieures à $1 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Le temps de calculs quant à lui augmente considérablement quand on réduit le pas de temps. Il faut évidemment faire un plus grand nombre d'itérations pour atteindre le régime stationnaire lorsque le pas de temps diminue. L'augmentation du temps de simulation augmente selon une loi exponentielle.¹⁹

Par conséquent, nous choisissons pour le silicium et pour le germanium cristallins un pas de temps de 1 picoseconde.

Discrétisation spatiale

Nous ne nous intéressons uniquement qu'à la discrétisation selon la dimension de l'épaisseur. Seul le flux dans cette direction sera évalué afin d'avoir accès à la conductivité cross-plane. La conductivité en fonction du nombre de cellules et le temps de calcul sont donnés sur la figure C.4.

19. Les légers écarts des temps de calculs s'expliquent par la performance du ordinateur utilisé. Il s'agit d'un centre collectif où le nombre d'utilisateur et la disponibilité des ressources évoluent. Les calculs pouvant nécessiter plusieurs jours, il est normal de ne pas observer un comportement parfaitement régulier.

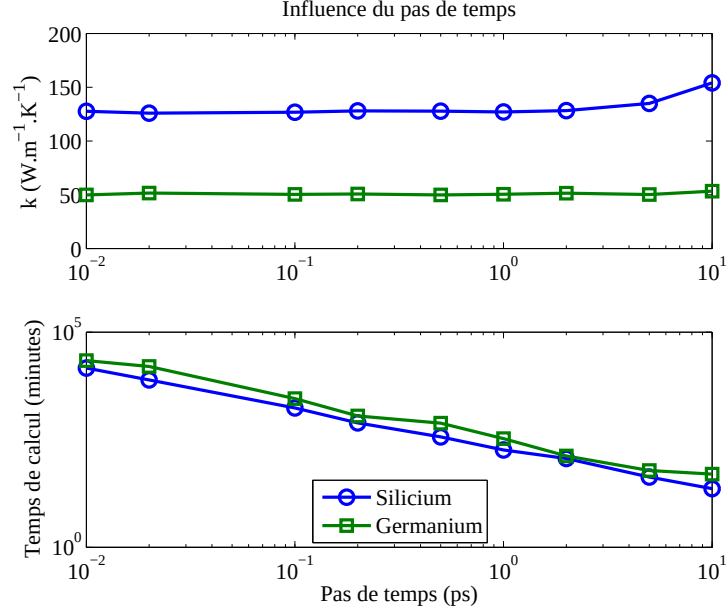


FIGURE C.3: Évolution de la conductivité en fonction du pas de temps pour des nanofilms de silicium et de germanium (haut). Temps de simulation (bas).

La taille des cellules n'a que peu d'influence sur la valeur de la conductivité. On remarque toutefois deux cas à part. Pour 5 et 500 cellules, les conductivités calculées sont plus faibles. On peut expliquer la valeur de k pour une discrétisation à 5 cellules par un trop faible nombre de cellules utilisées pour le calcul de la moyenne du flux. Le cas avec 500 cellules met en évidence une seconde limitation. Si le nombre de cellules est trop important, alors l'épaisseur de chaque cellule devient telle qu'au cours d'un pas de temps, un phonon peut traverser plusieurs cellules. Ainsi, le transport balistique est artificiellement augmenté. Ce phénomène s'observe sur les profils de température par des décrochages au niveau des cellules situées aux extrémités.

On observe dans tous les cas un peu de transport balistique. Les courbes pour 20 et 40 cellules sont très proches. A partir d'une centaine de cellules, l'effet balistique augmente. Seule la courbe à 500 cellules est représentée sur la figure C.5 pour plus de lisibilité. C'est aussi la courbe pour laquelle l'effet est le plus prononcé.

Nous conduirons par la suite, en fonction de la précision voulue sur les profils, les simulations avec un nombre de cellules telle que cet effet n'est pas provoqué par le maillage. On s'en assure en calculant la plus grande distance que peut parcourir un phonon pendant un pas de temps. Cette distance doit être plus petite que la dimension d'une cellule selon l'axe $\mathbf{e}_z$. On observe cet effet pour de grandes valeurs du pas temps ainsi que pour les films de très faible épaisseur. rtir d'une ce Le temps de calcul, quant à lui, augmente de façon quasiment linéaire avec le nombre de cellules. A moins d'avoir besoin d'un nombre plus précis de point pour tracer le profil de température, il n'est pas intéressant d'augmenter la discrétisation. Le coefficient de proportionnalité est plus grand pour le germanium que pour le silicium simplement parce qu'un plus grand nombre d'itération est nécessaire pour atteindre l'équilibre. En effet, la conductivité du germanium étant plus faible, pour une épaisseur donnée, le régime stationnaire est plus long à atteindre.

On se contente donc, dans la plupart des cas d'un maillage spatiale selon $\mathbf{e}_z$ de 20 cellules.

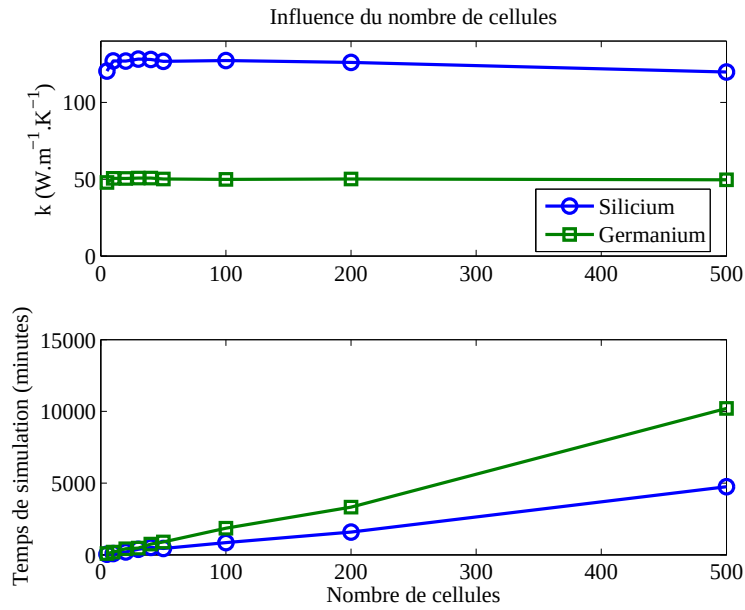


FIGURE C.4: Conductivité (haut) et temps de calcul (bas) en fonction du nombre de cellules : $N_c \in \{5; 10; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 500\}$

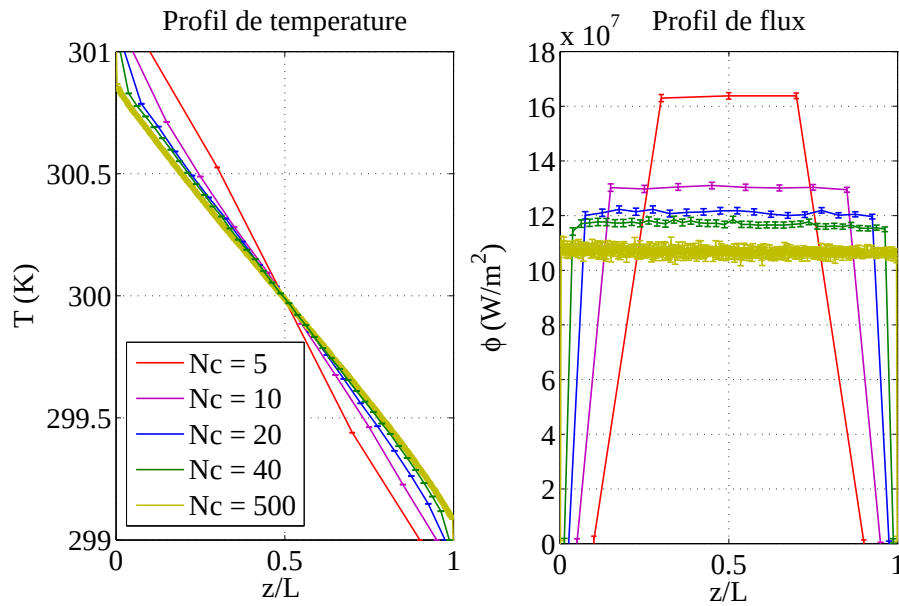


FIGURE C.5: Profils de température et de flux d'un nanofilm de silicium pour différents nombres de mailles.

D

Libre parcours moyen dans un milieu à pores sphériques

On cherche à calculer le libre parcours moyen dans un milieu poreux : c'est-à-dire la distance moyenne entre deux pores. On s'intéresse au cas d'un milieu massif, poreux, contenant des pores sphériques tous de même rayon, $\rho = d/2$.

La porosité d'un volume cubique L^3 est donnée par.

$$\phi = \frac{4/3\pi\rho^3}{L^3} \Rightarrow L^3 = \frac{\pi d^3}{6\phi} \quad (\text{D.1})$$

Le libre parcours moyen est donnée en fonction de la section efficace, des pores, σ et de la densité de pores, $\mathcal{N} = L^{-3}$ [113].

$$\Lambda_{\text{np}} = \frac{1}{\sigma\mathcal{N}} \text{ où } \sigma = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{D.2})$$

$$\Lambda_{\text{np}} = \frac{4L^3}{\pi d^2} \quad (\text{D.3})$$

En écrivant (D.1) avec (D.3) on obtient l'équation trouvée par Minnich [113]

$$\Lambda_{\text{np}} = \frac{4\pi d^3}{6\pi\phi d^2} = \frac{2}{3} \frac{d}{\phi} \quad (\text{D.4})$$

Cette équation n'est pourtant pas physique. En effet, lorsque la porosité est maximale, $\phi = 1$ le libre parcours moyen devrait être nul. Ici, il a une valeur finie non nulle. A partir des travaux de Liu et Hang [127] qui établissent que dans le cas de matériaux inclus dans une matrice d'un second matériau, le libre parcours moyen s'écrit :

$$\Lambda_{\text{matrice}} = (1 - \phi)\Lambda_{\text{ext}} + \phi\Lambda_{\text{int}} \quad (\text{D.5})$$

Le cas que nous traitons correspond à l'absence d'inclusions, donc, $\Lambda_{\text{int}} = 0$. On écrit alors

$$\Lambda_{\text{np}} = \frac{2}{3} \frac{d}{\phi} (1 - \phi) \quad (\text{D.6})$$

Pour aller plus loin : On peut mener ce calcul pour n'importe quelle géométrie dont on connaît la section efficace. Ce n'est cependant pas trivial pour certaines géométries pourtant simples, telles que le cube. L'annexe suivante propose une détermination de la section efficace d'un cube dans le cas de milieu poreux.

E

Section efficace de diffusion d'un cube

La section efficace d'un cube dépend fortement de l'angle sous lequel on l'observe. En effet, elle peut avoir la forme d'un carré, d'un rectangle, d'un triangle, d'un pentagone ou encore d'un hexagone.

A partir de notre méthode de lancé de phonons nous sommes en mesure de calculer une valeur de Λ_{np} . Nous effectuons des calculs pour différentes valeurs de l'arête d'un cube, a .

D'autre part, en reprenant le calcul mené précédemment en conservant la section efficace σ , on établit que

$$\Lambda_{np}^c = \frac{a^3}{\phi\sigma}(1 - \phi) \quad (E.1)$$

Il ne reste qu'à tracer les valeurs de Λ_{np}^c en fonction de a . La valeur de la pente donnera le coefficient.

On effectue ce calcul à porosité constante, $\phi = 5\%$. Le coefficient de proportionnalité est égal à $2/3(1 - \phi)/\phi$. Ainsi, la section efficace vaut :

$$\sigma = \frac{3}{2}a^2 \quad (E.2)$$

Le libre parcours moyen pour un cube d'arête a est donc :

$$\Lambda_{np} = \frac{2}{3} \frac{a}{\phi}(1 - \phi) \quad (E.3)$$

On applique cette formule sur un autre cas où le nombre de pores augmente, conduisant à une augmentation de la porosité. En traçant les résultats des calculs par lancé de phonons avec les valeurs calculées à partir de l'équation (E.3). La correspondance est excellente. Dans les deux cas, les faibles écarts s'expliquent par la précision de la méthode de lancé de phonons. Cette erreur est plus importante lorsqu'il n'y a qu'un nombre très faible de pores, en particulier, à faible porosité.

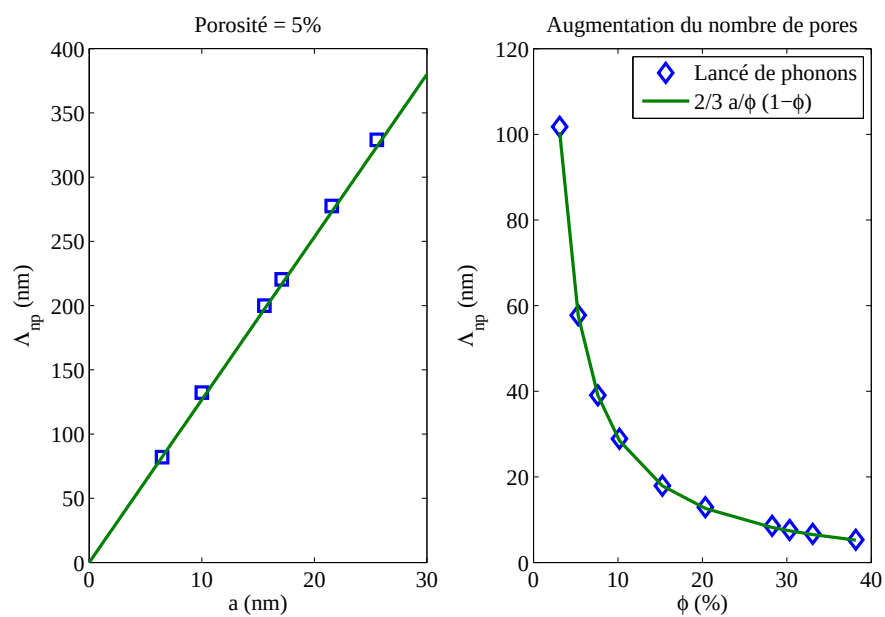


FIGURE E.1: Gauche : Obtention de la section efficace d'un cube par régression linéaire à partir du calcul de lancé de phonons de Λ_{np} , à porosité constante. Droite : Comparaison entre formule analytique et lancé de phonons pour des porosités croissantes.

F

Influence de la géométrie des pores sur Λ_{np} et k

La connaissance du libre parcours moyen résultant de la présence des pores, Λ_{np} , permet d'avoir une bonne idée de la réduction de conductivité qu'il est possible d'atteindre. La figure F.1 donne ces libre parcours moyens pour des pores sphériques, cubiques et ellipsoïdaux.

A une porosité donnée, les pores ont tous le même volume, quelque soit leur forme.

$$\mathcal{V} = a_c^3 = \frac{4}{3}\pi\rho^3 = \frac{4}{3}\pi abc \quad (\text{F.1})$$

où a_c est l'arête d'un cube, ρ le rayon d'une sphère et a , b et c les demi-axes d'un ellipsoïde, respectivement selon les axes $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$. Seuls des ellipsoïdes de révolution sont envisagés, plus par convenance d'analyse que pour une raison pratique : $a = b$.

La correspondance entre a_c et ρ est immédiate. Elle l'est moins pour les ellipsoïdes. Deux cas d'études sont envisagés pour étudier l'impact des pores ellipsoïdaux.

1. On fixe la valeur de c : $c = 10 \text{ nm}$
2. La valeur de c dépend de celle de a : $c = a/2$.

La sphère est une géométrie qui a la même section efficace quel que soit l'angle sous laquelle on l'observe. Ceci n'est vrai ni pour un cube, ni pour un ellipsoïde. Il se pose alors la question de l'orientation des pores ayant l'une ou l'autre de ces formes.

Lors du calcul du libre parcours moyen, l'orientation des pores n'est pas importante. En revanche, si les pores ont une orientation privilégiée, la conductivité thermique dépend de la direction du gradient. Le matériau est alors anisotrope si bien que la conductivité s'exprime sous la forme d'un tenseur. Ceci est mis en évidence par le graphe de droite de la figure F.1.

Les pores cubiques sont implémentés de telle sorte qu'au moins un plan définissant une face du pore soit parallèle à un plan définissant les frontières de la structure : la section efficace vue par le flux dans la direction $\mathbf{e}_z$ est un carré.

Les pores ellipsoïdaux sont orientés de deux manières. Dans le cas 1), deux configurations sont étudiées. Soit le demi-axe c est parallèle à l'axe $\mathbf{e}_z$ de la structure, section efficace vue par le flux proportionnelle à a^2 , cas 1)a) (triangle vert pointant vers le haut) ; soit il y est perpendiculaire, section efficace vue par le flux proportionnelle à ac , cas 1)b) (triangle bleu pointant vers le bas). Le cas 1)a) offre une plus faible section efficace au flux dans la direction $\mathbf{e}_z$ que le cas 1)b). Par conséquent la conductivité est plus importante en 1)a). Cette caractéristique s'inverse à 15% de porosité où a devient supérieur à c . Les simulations du cas 2) sont telles que a est le demi-axe selon $\mathbf{e}_x$. La section efficace vue par le flux est donc proportionnelle à a^2 . Le cas 2) conduit à

une plus grande réduction de la conductivité parce que la section efficace vue par le flux est plus grande.

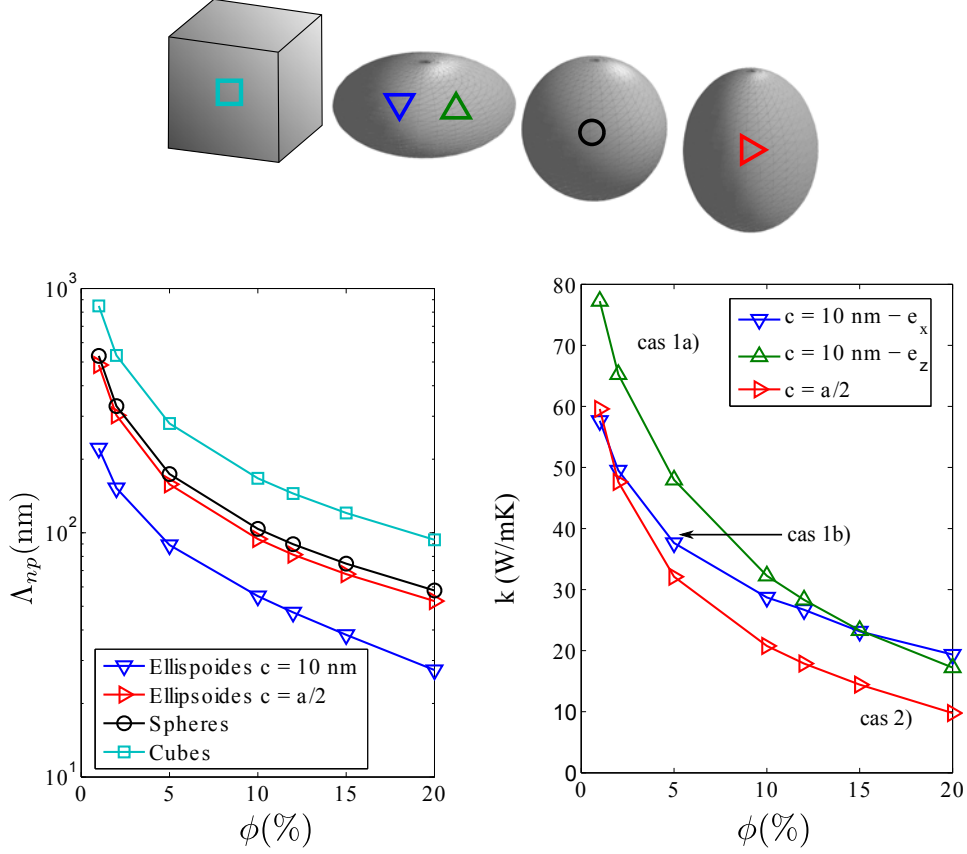


FIGURE F.1: Gauche : Libre parcours moyen en fonction de la porosité des pores de géométries différentes. Droite : Conductivité dans un nanofilm de silicium contenant des pores ellipsoïdaux.

Conclusion

La géométrie des pores influe grandement sur la valeur de la conductivité calculée. Ainsi, il ne suffit pas seulement de calculer l'évolution de la conductivité en fonction de la porosité, mais il faut tenir compte de la dimension des pores. De plus, à volume constant, un pore de forme cubique ne conduit pas à la même réduction de k .

L'orientation des pores conditionne la valeur de la conductivité. La valeur finale est dépendante de la section efficace vue par le « flux de phonons ». En supposant qu'il soit possible de contrôler parfaitement la forme, la taille et l'orientation des pores, on peut envisager la production de matériaux poreux avec des conductivités radicalement différentes selon les directions, comme cela est le cas pour les matériaux naturellement anisotropes tel le graphite.

Conduire des simulations numériques avec des pores sphériques permet de s'affranchir de ces deux problématiques.

G

Distribution de pores sphériques de diamètres variables

L'outil numérique présenté au chapitre 3 permet de calculer la conductivité de matériaux poreux en simulant les pores par des volumes de vides. Ces volumes peuvent être de forme quelconque comme cela est présenté dans l'annexe précédente. Ils peuvent également être de taille quelconque.

Cette annexe propose un début d'analyse sur l'influence de la distribution en diamètre de pores sphériques sur le libre parcours moyen, Λ_{np} , et sur la conductivité thermique.

Pour cela, on s'intéresse à quatre distributions :

1. Distribution mono-disperse : tous les pores ont le même diamètre.
2. Distribution bi-disperse : les diamètres des pores peuvent prendre deux valeurs.
3. Distribution tri-disperse : les diamètres des pores peuvent prendre trois valeurs.
4. Distribution gaussienne.

Dans tous les cas, la valeur moyenne du diamètre, $\bar{d}$, est identique et vaut 14 nanomètres. De plus, la porosité est fixée à 15%. Pour chaque configuration, on calcule la conductivité et le libre parcours moyen nanoporeux par la méthode présentée au paragraphe 3.3.

On définit alors le diamètre équivalent des pores, $\tilde{d}$ en généralisant la relation

$$\Lambda_{np} = \frac{2}{3} \frac{\tilde{d}}{\phi} (1 - \phi) \quad (\text{G.1})$$

tel que

$$\tilde{d} = \frac{3\phi}{2\Lambda_{np}(1 - \phi)} \quad (\text{G.2})$$

Les résultats des simulations sont donnés dans le tableau G.1.

Ainsi, pour une porosité et un diamètre moyen de pores donnés, il n'est pas possible de définir complètement la conductivité d'un matériau poreux. Les différentes valeurs de Λ_{np} indiquent que la diffusion des phonons par les pores dépend de la façon dont les diamètres sont distribués plus que de la valeur moyenne des diamètres.

TABLE G.1: Libre parcours moyen nanoporeux et conductivité pour différentes distributions en diamètres de pores sphériques. Les pores sont aléatoirement répartis dans la structure.

Type	Λ_{np} (nm)	$\bar{d}$	$\tilde{d}$ (nm)	k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Mono-disperse	52,7	14	13,95	15.64 ± 0,57
Bi-disperse	61,4	14	16,25	17.86 ± 0,48
Tri-disperse	58,4	14	15,46	16.79 ± 0,50
Gaussienne	53,6	14	14,19	15.90 ± 0,50

H

Réflexion d'un phonon sur un pore : approche mathématique

Nous présentons ici les calculs relatifs à l'intersection d'une droite avec un ellipsoïde. Ces calculs sont nécessaires pour calculer la trajectoire et la réflexion d'un phonon par un pore.

Équations des objets géométriques

Nous rappelons ici les équations des différents objets géométriques que nous allons utiliser. Ces rappels posent en outre les notations utilisées. Nous nous plaçons dans un repère cartésien orthonormé direct, d'origine $\Omega = (0, 0, 0)$ et d'axes $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$. Un point M de $\mathbb{R}^3$ est représenté par ses projections sur chacun des trois axes.

$$M = \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \\ z_M \end{pmatrix} \quad (\text{H.1})$$

Équation d'une droite

Soit une droite Δ paramétrée par le temps $t \in \mathbb{R}$, de vecteur directeur $\mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$ et passant par M . Son équation peut être donnée par les équations

$$\Delta = \begin{cases} x = x_M + V_x t \\ y = y_M + V_y t \\ z = z_M + V_z t \end{cases} \quad (\text{H.2})$$

Équation d'un ellipsoïde

Soit $\mathcal{E}$ un ellipsoïde de $\mathbb{R}^3$ de centre (x_0, y_0, z_0) et de demi-axes a, b, c . Son équation dans la base formée par ses vecteurs propres est

$$\mathcal{E} : \frac{(x - x_0)^2}{a^2} + \frac{(y - y_0)^2}{b^2} + \frac{(z - z_0)^2}{c^2} = 1 \quad (\text{H.3})$$

On retrouve l'équation d'une sphère de même centre et de rayon ρ en posant $\rho = a = b = c$.

Intersection

Soit I le point d'intersection de Δ avec une des surfaces décrites précédemment. Les coordonnées de ce point sont paramétrées par t . Pour les obtenir, il suffit de résoudre l'équation (H.3) en remplaçant x , y et z , par la paramétrisation de Δ . Dans le cas d'un ellipsoïde, cela revient à résoudre :

$$\begin{aligned} \frac{(x - x_0)^2}{a^2} + \frac{(y - y_0)^2}{b^2} + \frac{(z - z_0)^2}{c^2} &= 1 \\ \frac{(x_M + V_x t - x_0)^2}{a^2} + \frac{(y_M + V_y t - y_0)^2}{b^2} + \frac{(z_M + V_z t - z_0)^2}{c^2} &= 1 \\ \left(\frac{V_x^2}{a^2} + \frac{V_y^2}{b^2} + \frac{V_z^2}{c^2} \right) t^2 + 2 \left(\frac{x_M V_x}{a^2} + \frac{y_M V_y}{b^2} + \frac{z_M V_z}{c^2} \right) t + \left(\frac{x_M^2}{a^2} + \frac{y_M^2}{b^2} + \frac{z_M^2}{c^2} - 1 \right) &= 0 \\ At^2 + Bt + C &= 0 \end{aligned}$$

Il s'agit d'un polynôme du second degré à coefficients réels, dont les solutions sont parfaitement connues.

Dans le cadre de notre modélisation, l'intersection est possible seulement si la valeur de t est réelle, positive et inférieure au temps de parcours dont dispose le phonon.

L'intersection entre l'ellipsoïde et une droite permet de calculer le point d'impact entre un phonon et un pore, s'il existe, et en combien de temps il sera atteint.

Réflexion du phonon

Le phonon est réfléchi dans le demi-espace défini par la normale, orientée vers l'extérieure, du plan tangent au pore passant par le point d'intersection. L'équation de cette normale est donnée par

$$\mathbf{n} = \begin{cases} x_I - x_0 \\ y_I - y_0 \\ z_I - z_0 \end{cases} \quad (\text{H.4})$$

Abstract

This study deals with the transport of phonons in semiconductors at nanoscales. Using the spectral properties of phonons, the Boltzmann transport equation is solved with a statistical numerical method (Monte Carlo method). This technique is based on the time tracking of phonon motion and interactions (drift and collisions) within the nanostructures. It allows us to assess the thermal conductivity of semiconductors (silicon and germanium) when the steady state is reached. In order to test the simulation model and tool reliability, particular attention was paid to two kinds of nanostructures : nanofilms, for which thermal conductivity depends on the sample thickness, and nanowires, for which thermal conductivity is a function of the radius. Besides, as such structures have been extensively studied in the nanoscale heat transport community, we also studied mesoporous materials and nanostructures with modulated geometries, which are promising candidates for many potential applications.

The general principles underlying this work are summarized in Chapter 1 (physics of phonons) and Chapter 2 (Monte Carlo method). Chapter 3 is a parametric study of mesoporous structures. The influence of porosity, as well as size, shape and pore distribution in the material are first discussed. Then, a model of “equivalent homogeneous material” that mimics the mesoporous medium is presented and tested for different kinds of porous nanostructures. Simulation results are compared to the case of the real mesoporous samples. The thermal conductivity is determined for temperatures ranging from 10 to 500 K, for sizes larger than ten nanometers and porosities lower than 50%. When the overall pore scattering surface in the material is maximized, a dramatic reduction of thermal conductivity for the porous structures is observed. This study also showed that the reduction of conductivity was closely related to modifications of the phonon transport characteristic parameters, especially the mean free path. Thus, a precise tailoring of the porosity allows the control of heat carriers’ mean free path and opens the way to many potential applications. The fourth chapter deals with heterogeneous porous nanofilms. In that part, we show that variations of porosity along the film thickness were responsible for spatial modulations of thermal conductivity. The comparison of temperature and heat flux profiles, between homogenous and heterogeneous porous structures, is presented with both a macroscopic approach and the Monte Carlo simulations. These results highlight the interest of such structures regarding thermal control applications. Eventually, in chapter five, modulated nanowires of silicon are studied. The diameter of these structures varies with steep, smooth and/or periodic patterns. Simulations show that the mean free path is the key parameter for thermal conductivity reductions in semiconducting nanowires. Generalization of this study to nanofilms is currently in progress.

Keywords: Thermal conductivity, Nanostructures, Phonons, Porosity, Monte Carlo

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du transport des phonons dans des semi-conducteurs de dimensions nanométriques, à travers le développement de modèles et de simulations. En utilisant les propriétés spectrales des phonons, nous avons résolu l'équation de transport de Boltzmann à l'aide d'une méthode numérique statistique de type Monte Carlo. Le principe de la méthode repose sur le suivi des phonons (dérive et collisions) au cours du temps afin de calculer la conductivité thermique des semi-conducteurs nanostructurés. On s'intéresse en particulier aux nanofilms, pour lesquels la conductivité thermique varie avec l'épaisseur, et aux nanofils, pour lesquels la conductivité thermique dépend du rayon. Outre les nanofilms et les nanofils, qui sont des structures bien connues de la communauté s'intéressant aux transferts de chaleur aux petites échelles, nous avons également étudié d'autres nanostructures ayant un fort potentiel pour de nombreuses applications. C'est notamment le cas des matériaux mésoporeux et des nanostructures à géométrie modulée. Les principes généraux qui sous-tendent ce travail sont résumés dans les chapitres 1 (physique des phonons) et 2 (méthode de Monte Carlo) du mémoire. Le chapitre 3 est une étude paramétrique des structures mésoporeuses : l'influence de la porosité, de la taille, de la forme et de la distribution spatiale des pores est discutée. Puis, un modèle de « milieu homogène équivalent », représentatif des matériaux mésoporeux est introduit pour différents types de structures. Les résultats de simulations sont comparés au cas du milieu réel. Le calcul de la conductivité thermique est réalisé sur une gamme de températures comprises entre 10 et 500 K, pour des dimensions caractéristiques supérieures à la dizaine de nanomètres et des porosités inférieures à 50%. Nos travaux ont montré une importante réduction de la conductivité thermique pour les structures poreuses, lorsque la surface globale de diffusion dans le matériau est maximisée. Cette étude a également permis de démontrer qu'il existe des corrélations entre la réduction de conductivité et la modification du transport de phonons. Ainsi, un contrôle précis de la porosité permet d'ajuster le libre parcours moyen des porteurs de chaleur et donc la conductivité thermique du matériau. Les structures à porosité hétérogène sont étudiées dans le quatrième chapitre de ce mémoire. L'étude montre qu'il est possible par ce biais de réaliser des matériaux à conductivité variable spatialement sur de faibles épaisseurs. Des applications dans le domaine du contrôle thermique sont mises en évidence. Enfin, dans le dernier chapitre, la conductivité thermique de nanofils modulés en diamètre est calculée pour des géométries ayant des variations de diamètres simples, brutales et/ou périodiques. Les calculs confirment l'importance du libre parcours moyen des porteurs de chaleur pour prédire le comportement thermique de ces objets. La comparaison de cette grandeur avec les dimensions caractéristiques (longueur d'onde, épaisseur, diamètre, période des motifs) permet de modéliser simplement la réduction de conductivité thermique. De plus, la généralisation à des structures de type nanofilms est en cours de validation.

Mots-clés: Conductivité thermique, Nanostructures, Phonons, Porosité, Monte Carlo