HAL
open science

Etude théorique des propriétés thermiques et thermoelectriques des nanorubans de graphène

Fulvio Mazzamuto

To cite this version:

Fulvio Mazzamuto. Etude théorique des propriétés thermiques et thermoelectriques des nanorubans de graphène. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112251 . tel-00652733

HAL Id: tel-00652733

https://theses.hal.science/tel-00652733v1

Submitted on 16 Dec 2011

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.

N° d'ordre : 2011PA112251

THESE

Présenté pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

Spécialité: Physique

par

Fulvio Mazzamuto

Etude théorique des propriétés thermiques et thermoélectriques des nanorubans de graphène

Soutenue le 24 Novembre 2011 devant la Commission d'examen:

M. RIDEAU Denis
M. SAINT-MARTIN Jérôme
M. DOLLFUS Philippe (Directeur de thèse)
Mme. MOUIS Mireille (Présidente du jury)

Rapporteurs:

M. VOLZ Sebastian
Mme. VAST Nathalie

Remerciements

A l’issue de cette thèse, je souhaite tout d’abord remercier Monsieur Jean Michel Lourtioz et Monsieur Claude Chappert qui se sont succédés à la direction de l’IEF (Institut d’Electronique Fondamentale) pour m’avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

J’adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Sebastian Volz, Madame Nathalie Vast, Monsieur Denis Rideau et Madame Mouis pour l’intérêt qu’ils ont porté à cette étude et pour m’avoir fait l’honneur d’en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier mes parents Antonio et Maria Rosaria. Grâce à leur soutien quotidien, même lointain, ce travail de thèse s’est développé dans les meilleures conditions : « comme si j'étais à la maison ». Et je ne pourrais jamais oublier ma petite sœur Rita pour sa joie et sa passion contagieuse qui m’a toujours suivi pendant ce travail.

Un mot particulier va à mon Directeur de thèse Philippe Dollfus. Il allie comme personne la passion pour son métier et ses indiscutables qualités scientifiques, pédagogiques et humaines. Directeur de thèse idéal, toujours présent pour aider et donner des conseils, capable de susciter l’initiative du doctorant sans jamais s’imposer. Je le remercierai toujours pour sa contribution à ma formation professionnelle ainsi qu'humaine.

Un mot particulier va également à Jérôme Saint Martin. Depuis mon arrivée en stage de Master, il m’a suivi, aidé et supporté dans toutes mes activités de recherche avec une spontanéité et une sympathie rare.

J’étends mes remerciements à tous les permanents de l’équipe désormais ex-CMO (Composants pour la Micro et l'Optoélectronique). En particulier Christophe Chassat, roi Midas de l’informatique, pour ses conseils infinis et son support constant et Damien Querlioz, toujours parmi les premiers pour un coup de main de nature scientifique mais aussi pour une discussion légère. Même s'ils ne sont pas impliqués

directement dans ce travail, je cite également Arnaud Bournel et Sylvie Retailleau qui ont été depuis mon arrivée des points de repère et des exemples de professionnalisme.
Parmi mes collègues, je tiens à remercier d'abord Vincent Talbo non seulement pour son support professionnel, mais aussi pour avoir "rajouté du sel" dans la vie du bureau 113 et à l'extérieur.
Je remercie énormément la troupe vietnamienne, Van Nam Do pour avoir rendu mon initiation au formalisme des fonctions de Green plus douce, Thu Trang Nghiem pour la vivacité qu'elle a apportée dans le bureau, et Huu Nha Nguyen pour son infinie disponibilité et sa gentillesse. Un remerciement particulier enfin à Viet Hung Nguyen, vrai machine pour la recherche, pour son aide, ses enseignements et les nombreuses discussions productives qui se sont succédées pendant ces trois ans.
Je remercie aussi mes collègues du bureau 121 bis, spécialement Yann Apertet qui grâce à ses indiscutables capacités pédagogiques a permis une précieuse collaboration sur la thermoélectricité, Ming Shi pour sa sympathie discrète, Charles Caër brillant stagiaire et Salim Berrada qui a pris consciencieusement le relais sur l'étude des nanostructures de graphène.
Sans vouloir oublier personne, je remercie tous les collègues qui sont passés dans l'équipe pendant mon séjour à l'IEF, tous mes amis et mes colocataires qui m'ont supporté et aidé pendant ces trois ans dans les moments les plus délicats mais aussi dans la vie quotidienne.
Je tiens enfin à rappeler l'effort de Vincent, Philippe, Jérôme et Anne Sophie Godebout. Leur ironie et leurs corrections de mes erreurs linguistiques en anglais, mais surtout en français, ont permis mes progrès constants qui se concrétisent ici avec ce manuscrit de thèse.

Sommaire

Table des matières

Chapitre 1 Contexte de l'étude 9

1.1. L'ère du graphène 10
1.2. Graphène : nouveauté et limites 12
1.2.1. Du graphène 2D à la forme 1D et 0D 12
1.2.2. Propriétés thermiques et applications 13
1.2.3. Propriétés thermoélectriques 20
1.3. Le graphène et nanorubans expérimentaux 22
1.4. Proposition de thèse 24

Chapitre 2 Fonctions de Green pour les phonons 27

2.1. Introduction au formalisme des Fonctions de Green. 28
2.2. Modes des phonons et fonction de Green à l'équilibre. 29
2.3. Transport des phonons et fonction de Green hors équilibre 33
2.4. Transport non balistique. 40
2.5. Cas d'école la chaine linéaire d'atome 42
2.5.1. Modes des phonons et fonction de Green non perturbée. 44
2.5.2. Fonctions de Green hors équilibre. 45
2.5.3. Fonction de transmission, courant et conductance thermique 46
2.6. Conclusions 48

Chapitre 3 Modes des Phonons 51

3.1. Introduction 52
3.2. Les Phonons dans le graphène 2D 53
3.3. Effets de bords dans le Graphène 2D 56
3.4. Les phonons dans les GNR 57
3.4.1. Modélisation et types de GNR 57
3.4.2. Modes de vibration des AGNR 58
3.4.3. Modes de vibration des ZGNR 63
3.4.4. Influence de la largeur sur les modes de vibration 65
3.4.5. Modes de vibration des GNR à bords mixtes ou rugueux. 67
3.5. Modes de vibration des GNFs 69

3.6. Conclusion....70
Chapitre 4 Transport de Phonons 73
4.1. Introduction 74
4.2. Les dispositifs considérés....75
4.3. Influence de la largeur....78
4.4. Influence de l'orientation des bords 79
4.5. Influence de la rugosité des bords 83
4.5.1. Effet de la qualité des bords....83
4.5.2. Effet de la longueur....85
4.5.3. Effet de la rugosité profonde....87
4.6. Influence de défauts cristallins intrinsèques ou générés sur le transport thermique 89
4.7. Influence des jonctions sur le transport thermique....90
4.8. Conclusion....92
Chapitre 5 GNR pour applications.... 93
5.1. Introduction 96
5.2. Effet de la nanostructuration sur les propriétés électroniques et thermoélectriques....100
5.2.1. Influence de la largeur du ruban et de la bande d'énergie interdite. 100
5.2.2. Influence du profil des bords 103
5.2.3. Influence des défauts cristallins....108
5.3. Etude des multi jonctions. 113
5.4. GNR à haute figure de mérite 115
5.5. Dispositifs thermoélectriques....120
5.5.1. Caractéristique I-V. 120
5.5.2. Modèle macroscopique. 121
5.5.3. Performance du circuit thermoélectrique (réfrigérateur et générateur)123
5.6. Conclusion....126
Conclusion 129
Annexes.... 133
Annexe A : Flux d'énergie thermique 133
Annexe B : Conductance thermique des phonons 135
Annexe C : Algorithme de simulation 137
Annexe D : Conductance électronique, Coefficient de Seebeck et Conductance thermique des électrons....139
Publications et Activités récentes.... 141
Bibliographie 143

Notations

GNR	"Graphene Nano Ribbon" : Nanoruban de graphène
BTE	"Boltzmann Transport Equation" : Equation de transport de Boltzmann
MD	"Molecular Dynamics" : Dynamique moléculaire
CNT	"Carbon NanoTube" : Nanotube de carbone
SWCNT	"Single Wall Carbon NanoTube" : Nanotube de carbone mono paroi
MWCNT	"Multi Wall Carbon NanoTube" : Nanotube de carbone multi-paroi
GNF	"Graphene NanoFlake" : Nanoflocon de graphène
GNR	"Graphene NanoRibbon" : Nanoruban de graphène
AGNR	"Armchair Graphene NanoRibbon" : Nanoruban de graphène de type armchair
ZGNR	"Zigzag Graphene NanoRibbon" : Nanoruban de graphène de type zigzag
MGNR	"Mixed Graphene NanoRibbon" : Nanoruban de graphène de type mixte
MJ-GNR	Nanoruban de Graphène à Multi-Jonction
MKRT	Technique "Mayou-Khanna-Roche-Triozon"
TAGS	Tellure-Antimoine-Germanium-Argent
FCM	"Force Constant Model" : Modèle à constant de force
MFP	"Mean Free Path" : libre parcours moyen
GF	"Green's Function" : Fonction de Green
EGF	"Equilibrium Green's Function" : Fonction de Green à l'équilibre.
NEGF	"Non Equilibrium Green's Function" : Fonction de Green hors équilibre
SE	Self Energy
xNNFC	"xst Nearest Neighbor Force Constant" : modèle à constante de force limité au x-ème plus proche voisin
NNTB	"Nearest neighbor tight binding" : liaisons fortes à premier plus proche voisin.
IETS	spectroscopie électronique à effet tunnel inélastique
VDOS	"Vibrational Density of States" : Densité des états vibrationnels
LVDOS	"Local Vibrational Density of States" : Densité d'états locale des états vibrationnels
DOS	"Density of States" : Densité d'états.
LDOS	"Local Density of States" : Densité d'états locale.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

Contenu

1.1. L'ère du graphène 10
1.2. Graphène : nouveauté et limites 12
1.2.1. Du graphène 2D à la forme 1D et 0D 12
1.2.2. Propriétés thermiques et applications 13
1.2.3. Propriétés thermoélectriques 20
1.3. Le graphène et nanorubans expérimentaux 22
1.4. Proposition de thèse 24

1.1. L'ERE DU GRAPHENE.

Pour situer la large place prise ces dernières années par l'étude des nanoruban de graphène et de leurs propriétés, objet de cette thèse, il est important de replacer ce matériau dans l'histoire récente des systèmes basés sur le graphène. Le graphite, empilement de couches de graphène 2D, est un matériau connu depuis plusieurs siècles, mais son potentiel n'a jamais été totalement exploité avant ces 25 dernières années. La raison de cet intérêt tardif est surtout liée aux limites technologiques qui rendaient inaccessibles toutes les manipulations des matériaux à l'échelle atomique, et aussi à la forte conviction que les systèmes purement 2D ne pouvaient pas exister car thermodynamiquement instables [Landau1937 ; Landau1980 ; Mermin1968 ; Peierls1934].

Après la découverte du premier fullerène, le C60, en 1985 [Kroto1985], la communauté scientifique a démarré toute une série de travaux consacrés aux allotropes du carbone et plus particulièrement aux structures basées sur le graphène qui prennent une grande place en recherche aujourd'hui. Pour comprendre l'excitation de la communauté scientifique, il suffit de lire la préface de Mikhailov [Mikhailov2011]: "The Stone Age, the Bronze Age, the Iron Age ... Every global epoch in the history of the mankind is characterized by materials used in it. In 2004 a new era in the material science was opened: the era of graphene or, more generally, of two-dimensional materials".

En réalité, la découverte des nanotubes de carbone avait déjà exalté la communauté scientifique [Iijima1991]. Hormis leurs propriétés mécaniques et chimiques, énormément d'attentes furent placées sur les nanotubes de carbone en tant que nouveau matériau susceptible de remplacer ou compléter le silicium comme matériau de conduction dans les transistors à effet de champ. Beaucoup de travaux sont encore en cours dans cette direction, mais si les premières applications qui exploitent la résistance mécanique des tubes sont déjà une réalité, l'utilisation des nanotubes dans les dispositifs électroniques reste encore modeste. Bien que les nanotubes présentent des propriétés électroniques intrinsèques bien plus intéressantes que celles du silicium (la mobilité des porteurs peut y dépasser 100 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [Dürkop2004]) la

principale difficulté à leur large déploiement en tant que canal de transistor est surtout un problème d'intégration. Il n'existe pas encore de technique fiable industrialisable pour déposer ou faire croître les nanotubes à une position déterminée, avec une chiralité et une taille déterminée.

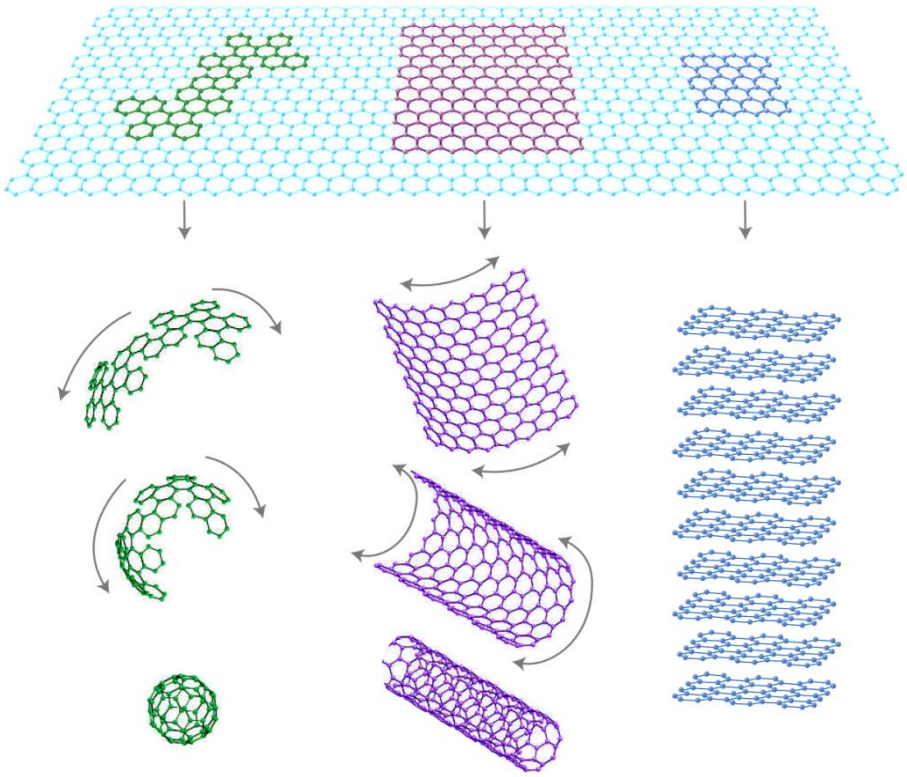

Figure 1 : Allotropes du graphène [Novoselov2004]

Mais après la forme 0D, les fullerènes, et la forme 1D, les nanotubes, il manquait la forme 2D qui est à l'origine de toutes les structures basées sur le graphène comme montré en Figure 1. L'isolement d'une ou quelques couches planaires de graphite est enfin réalisé en 2004 par Novoselov et Geim [Novoselov2004]. La découverte du graphène et de ses propriétés surprenantes a eu une telle résonance dans la communauté scientifique que Novoselov et Geim furent primés en 2010 avec le Nobel de physique. Depuis, énormément de projets ont démarré dans différents domaines, et pas uniquement sur la structure 2D. A la recherche de nouvelles propriétés, le graphène est étudié sous différentes formes : bicouche ou multi-couche, couche contrainte ou hydrogénée, sous forme de ruban ou de flocon ("confetti" 0D de graphène). La découverte des propriétés thermiques et électroniques des rubans de graphène est aujourd'hui un important sujet d'étude. C'est dans ce cadre que ce travail

de thèse s'intègre : à la recherche de nouvelles propriétés thermiques de la forme 1D du graphène et de ses applications potentielles.

1.2. GRAPHENE : NOUVEAUTE ET LIMITES

Le graphène 2D présente d'énormes potentialités dans différents domaines [Geim2009]. Le graphène est un des matériaux les plus résistants mais aussi les plus étirables [Lee2008]. Il détient le record de la conductivité thermique entre (4.84±0.44) $\times 10^3$ et (5.30±0.48) $\times 10^3$ $Wm^{-1}K^{-1}$ [Balandin2008] et il est pratiquement transparent [Nair2008]. Ces propriétés font déjà du graphène un matériau unique, mais ce sont les propriétés électroniques [Neto2009] qui attirent le plus la communauté scientifique. Avec une mobilité mesurée de 15.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [Geim2007] qui pourrait atteindre 200.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [Chen2008] à température ambiante le graphène devient extrêmement prometteur. Il intéresse ainsi la nanoélectronique [Schwierz2010 ; Yazyev2010], la spintronique [Tombros2007], la photonique et l'optoélectronique [Bonaccorso2010]. Ses propriétés mécaniques et sa transparence permettent la conception de couches conductrices, transparentes et flexibles [Kim2009], utilisables dans un nombre infini d'applications. Mais la recherche ne se focalise pas uniquement sur la forme 2D du graphène. Grace à la nanostructuration d'un plan 2D, il est désormais possible de synthétiser le graphène sous sa forme 1D : les nanorubans de graphène (GNR), ou 0D : les nanoflocons de graphène (GNF).

1.2.1. **Du graphène 2D à la forme 1D et 0D**

Bien que le graphène 2D ait des propriétés électroniques hors normes, il reste un semi-métal c'est-à-dire un semi-conducteur à gap nul. Il pourra donc être utilisé en nanoélectronique pour des applications en haute fréquence mais pourra difficilement remplacer le silicium comme canal de transmission dans des transistors pour la réalisation de porte logique. Enormément de projets ont été lancés pour explorer les propriétés des structures dérivant du graphène avec l'espoir de pouvoir contrôler les bandes électroniques. Le graphène monocouche apparait alors comme le point de départ pour l'élaboration de systèmes plus complexes : le graphène bicouche présente

un gap d'énergie modulable par le champ électrique perpendiculaire ou plus généralement l'empilement de plusieurs couches atomiques [Neto2011], ou encore le graphène contraint mécaniquement qui voit ses bandes d'énergie se modifier proportionnellement à l'étirement [Ni2008]. Plus récemment, il a été démontré qu'en faisant des trous périodiques dans le réseau cristallin et en jouant sur la forme et la périodicité du motif périodique on pouvait modifier le gap d'énergie. Des résultats très récents démontrent qu'il est possible de transformer le graphène 2D de semi-métal à semi-conducteur en perçant ainsi la surface périodiquement [Bai2010].

Dans cette direction, une des voies les plus intéressantes est le confinement en rubans de graphène planaire. Comme dans les nanotubes de carbone CNT, le confinement dans les GNR parfaits a pour effet de générer un gap électronique fortement dépendant de la chiralité [Han2007 ; Son2006], mais, à la différence des nanotubes, la présence des bords génère un nombre infini de types de GNR, avec des propriétés électroniques qui dépendent fortement des bords. L'effet du confinement 1D ainsi que la présence de bords modifient les propriétés de vibration du réseau et donc le transfert de la chaleur. Leur découverte récente associée à une complexité technologique pour le contrôle précis des bords font des GNR un sujet d'étude en constante évolution.

Pour conclure, il reste à citer la forme 0D du graphène appelée nanoflocons de graphène (GNF). Ce genre de structure présente des propriétés électroniques qui diffèrent fortement de celles du graphène planaire à cause du fort confinement 0D et de la présence des bords [Kuc2010]. Les effets de quantification liés au confinement des GNF sont exploités par exemple pour réaliser des transistors à un électron (SET) en utilisant le GNF comme une boite quantique [Ponomarenko2008].

1.2.2. Propriétés thermiques et applications

Nous avons déjà indiqué que les propriétés surprenantes du graphène n'intéressent pas uniquement le domaine électronique mais aussi le domaine thermique. Les propriétés électroniques ont déjà fait l'objet d'un grand nombre de projets dans la communauté scientifique internationale. Au sein de notre équipe, une étude portant plus particulièrement sur le transport polarisé en spin dans les nanostructures de graphène a déjà fait l'objet d'une thèse [Nguyen2010]. L'étude présentée dans ce mémoire se

concentre donc principalement sur les aspects thermiques du graphène et de ses allotropes, encore pour la plupart peu explorés. Le transport électronique sera également abordé mais uniquement pour pouvoir accéder aux propriétés thermoélectriques de ces matériaux. L'étude se concentre en particulier sur les aspects thermiques du graphène sous la forme de nanorubans. Sachant que plus grande est la largeur d'un ruban, plus ses propriétés s'approchent de celles du graphène 2D, il est utile de présenter d'abord les propriétés thermiques du graphène planaire pour comprendre ensuite l'effet du confinement 1D.

Le graphite était déjà connu pour sa conductivité thermique élevée, mais celle-ci augmente encore lorsque l'on réduit le nombre de couches, comme illustré en Figure 2. La conductivité thermique atteint ainsi une valeur maximale d'environ 4000 $Wm^{-1}K^{-1}$ sur une mono-couche. Le cas du graphène suspendu fait exception (l'échantillon utilisé pour les mesures thermiques est montré en Figure 3). En effet, l'absence d'interaction avec les autres couches fait nettement augmenter la conductivité thermique jusqu'à 5000 $Wm^{-1}K^{-1}$. Le graphène suspendu est ainsi le matériau avec la conductivité thermique la plus haute jamais mesurée [Balandin2008].

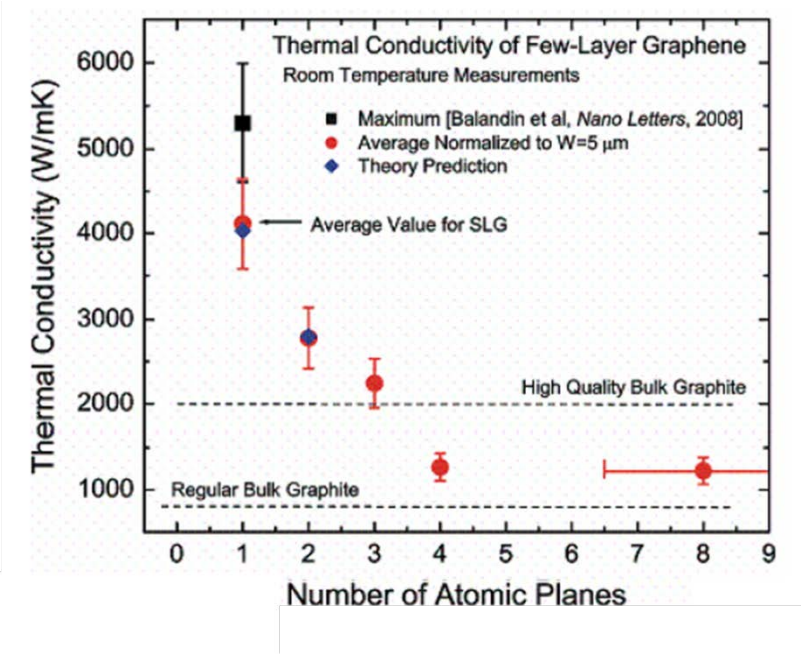

Figure 2 : Conductivité thermique en fonction du nombre de couches de graphène [Ghosh2010]

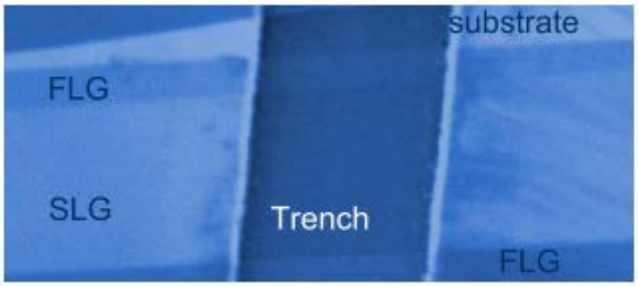

Figure 3 : Echantillon suspendu sur lequel a été mesuré le record de conductivité.[Balandin2008]

La conductance thermique du graphène suspendu mais également celle du graphène déposé sur substrat est largement supérieure à celle de tous les matériaux utilisés dans la microélectronique classique. Dans le Tableau 1, on a reporté la conductivité thermique expérimentale des allotropes du carbone. Une question se pose alors immédiatement : est-il possible d'exploiter ces propriétés thermiques dans la microélectronique actuelle ? Dans les paragraphes qui suivent, on montrera quelques solutions récemment proposées.

Echantillon	K (W $m^{-1}K^{-1}$)	Méthode	Référence
GRAPHENE MONOCOUCHE (suspendu)	*~ 5000*	*Optique*	*[Balandin2008 ; Ghosh2010]*
GRAPHENE MONOCOUCHE (déposé)	*~ 3000 - 4000*	*Optique*	*[Ghosh2010]*
GRAPHENE BICOUCHE	*~ 2800*	*Optique*	*[Ghosh2010]*
MW-CNT	*~ 3000*	*Electrique*	*[Kim2001]*
SW-CNT	*~1750-7000*	*Electrique et thermocouple*	*[Hone1999 ; Pop2005 ; Yu2005]*
CNT	*~1500 – 2900*	*Electrique*	*[Fujii2005]*
Diamant	*~ 1000 – 2200*	*3-omega;*	*[Slack1964]*

Tableau 1 : Liste des conductivité thermiques des allotropes du carbone et des principaux matériaux utilisées en électronique [Balandin2011].

On peut envisager d'exploiter les propriétés thermiques pour différents types de systèmes ou applications. Une première possibilité est d'introduire le graphène dans des technologies existantes, notamment celles basées sur silicium.

Le graphène complémentaire du silicium.

Une des limites actuelles de la technologie basée sur silicium est l'échauffement des dispositifs. L'application de la loi de Moore a multiplié le nombre de dispositifs par unité de surface avec une conséquente augmentation de la puissance dissipée et une augmentation du nombre de couches d'interconnections. Il devient alors difficile d'évacuer la chaleur générée dans les régions actives des dispositifs de plus en plus encapsulés en systèmes complexes et multicouches. Les conséquences sont les phénomènes de "break down" réversibles ou irréversibles qui conduisent à la dégradation ou au claquage du dispositif. L'origine des problèmes thermiques de tous les dispositifs en technologie silicium est la faible conductivité thermique des matériaux utilisés. Un objectif de la nanoélectronique est de trouver des solutions qui permettent de gérer les flux thermiques dans les circuits intégrés. Cet objectif est peu compatible avec les matériaux actuels (Si, SiO_2 et Cu pour les interconnections) présentant des conductivités thermiques faibles comparées à celle des allotropes de graphène, comme indiqué sur le graphe de la Figure 4 et dans le Tableau 2. La différence est très évidente, la conductivité thermique du graphène, en particulier, étant plus de trente fois supérieure à celle du silicium. Une solution possible est donc d'utiliser le graphène comme vecteur de diffusion de la chaleur [Prasher2010].

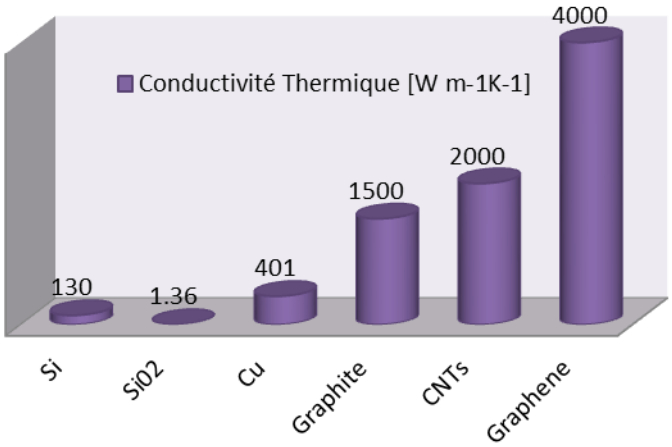

Figure 4 : Comparaison entre la conductivité thermique des matériaux utilisés dans la technologie silicium et celles des allotropes du Graphène

Echantillon	K($Wm^{-1}K^{-1}$)	Référence
GRAPHENE MONOCOUCHE	*~3000–5000*	*[Balandin2008]*
SILICIUM	*130*	*[Glassbrenner1964]*
SiO_2	*~1*	*[Burzo2003]*
Cu	*401*	

Tableau 2 : Conductivité thermique du graphène monocouche et des matériaux utilisés en microélectronique basé sur silicium.

Un exemple parmi les solutions technologiques possibles a eté proposé par Balandin et al. [Balandin2009b]. Dans un système classique les phonons émis dans le canal du transistor restent piegés autour du canal d'où ils diffusent difficilement vers l'extérieur à cause de la faible conductivité thermique. Par conséquent, la température augmente localement autour de la région active du dispositif. Ce problème pourrait être en partie résolu en introduisant une couche de graphène au dessus de la région active du transistor. Quand les phonons diffusent dans cette couche, ils peuvent rapidement rejoindre les dissipateurs thermiques externes grâce à la haute conductivité thermique du graphène.

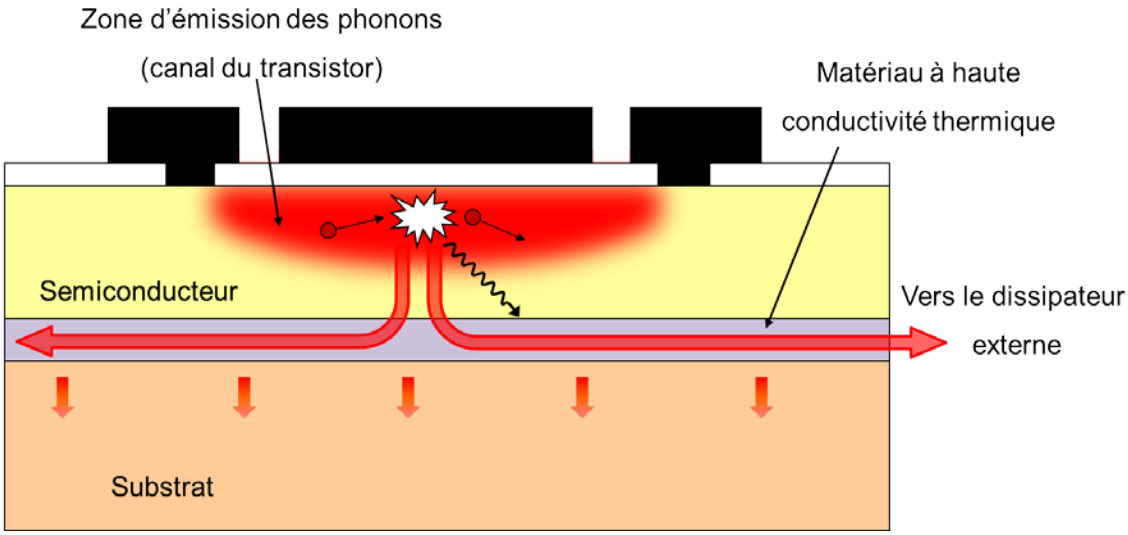

Figure 5 : Système de refroidissement d'un transistor MOSFET classique.

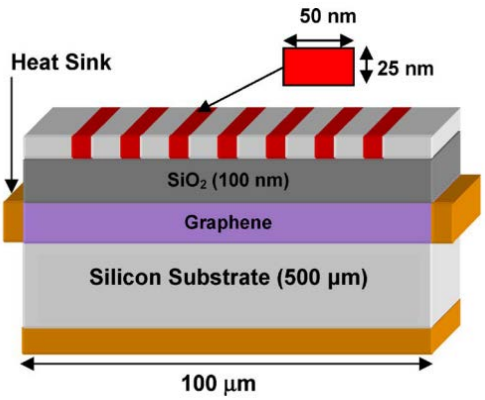

Figure 6. Circuit intégré SOI incluant une couche de graphène pour l'évacuation des phonons accumulés dans les régions actives.[Subrina2009]

Cette méthode d'évacuation de la chaleur pourrait devenir cruciale dans des systèmes SOI. Pour ce genre de dispositifs, le problème de la gestion de la chaleur devient critique car le SiO_2 enterré, matériau qui devrait diffuser vers l'extérieur les phonons générés dans la région active, a une conductivité thermique extrêmement faible, ce qui limite le refroidissement du système. Une solution qui exploite la haute conductivité thermique du graphène a récemment été proposée par Subrina et al. [Subrina2009]. Elle est présentée en Figure 6. Il s'agit d'un système SOI classique mais avec une couche de graphène placée entre le SiO_2 et le substrat. Avec cette structure la chaleur piégée dans le SiO_2 est évacuée vers l'extérieur par la couche inférieure en graphène.

Enfin, le principe d'utiliser le graphène comme vecteur de conduction de la chaleur peut être étendu à plus haut niveau. Le graphène peut s'intégrer au niveau du packaging pour améliorer le refroidissement de la puce entière. L'idée d'exploiter les bonnes qualités thermiques des allotropes du carbone, en particulier le graphite, est déjà une réalité [Smalc2005]. Avec la découverte du graphène les performances peuvent être largement améliorées par une gestion plus précise et efficace du flux de phonons. Une solution de ce type à été proposée par Balandin et al. [Balandin2009a] et est illustrée en Figure 7.

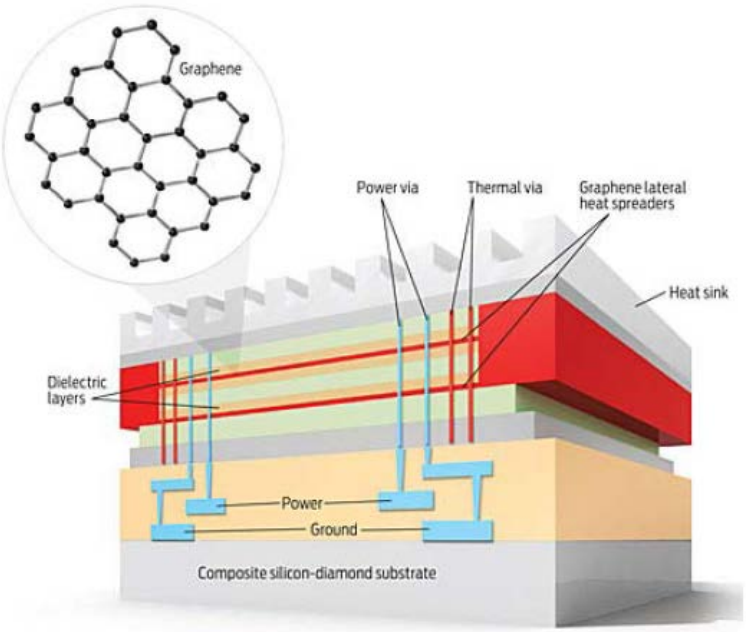

Figure 7 : Le graphène utilisé dans un système de refroidissement d'une puce[Balandin2009a].

Transport thermique dans les FET en graphène

Si le graphène peut s'intégrer en tant que vecteur de diffusion de la chaleur dans les transistors classiques afin d'y limiter l'échauffement, le discours devient plus complexe s'il est utilisé comme canal de conduction du transistor (GFET). En l'état actuel, la conception des GFET est en cours, mais l'absence de gap d'énergie limite fortement le domaine d'application et oblige à trouver une alternative technologique nouvelle comme l'utilisation du graphène perforé ou sous la forme de GNR. L'incertitude sur la structure du dispositif laisse alors ouverte la problématique liée à l'échauffement des GFET. On peut cependant prévoir que les propriétés thermiques remarquables du graphène permettront de mieux contrôler et optimiser les flux thermiques dans les GFET. Une question intéressante sera plutôt de comprendre comment le canal en graphène d'un GFET s'intègre au niveau thermique avec le reste du système. Vu la conductivité thermique élevée du graphène, les phonons émis à l'intérieur du canal seront libres de diffuser sur la surface. Mais l'évacuation des phonons qui permet le refroidissement du dispositif dépendra de la façon dont la surface de graphène est connectée au reste du système. Par exemple, en Figure 8 est montré comment dans un GFET la chaleur générée dans le canal de graphène déposé sur $Si0_2$ diffuse dans le système. La majorité (77%) de la puissance thermique diffuse

vers le substrat, le reste vers les contacts. Cette proportion varie énormément en fonction de la longueur du canal c'est-à-dire en fonction de la surface de l'interface Graphene-SiO_2 [Freitag2009].

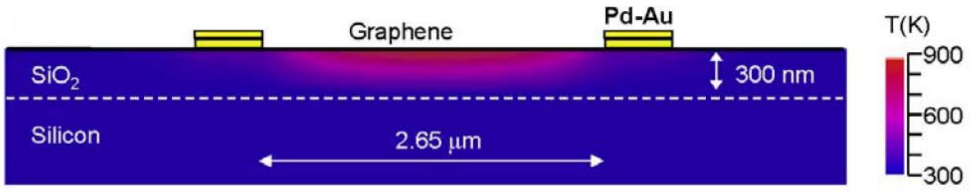

Figure 8 : Diffusion de la chaleur dans un GFET [Freitag2009].

Pour résumer, grâce à sa conductance thermique élevée, il sera plus simple de contrôler et optimiser les flux thermiques dans le canal pour tous les dispositifs électroniques qui utilisent une région active en graphène. Dans des systèmes fortement intégrés, le problème sera plutôt la gestion de la chaleur aux interfaces graphène-substrat ou graphène-contacts. Les interfaces peuvent présenter des résistances thermiques très importantes par rapport au graphène et limiter l'échange d'énergie.

1.2.3. Propriétés thermoélectriques

La possibilité de produire de l'électricité en puisant dans les sources de chaleur perdue dans les habitations, les usines ou les moteurs etc. fait de la thermoélectricité un sujet très actuel. La découverte des effets thermoélectriques date désormais de plus de deux siècles mais, jusqu'à maintenant, la diffusion des dispositifs qui exploitent ce phénomène reste à très petite échelle.

Si la commercialisation de masse de dispositifs thermoélectriques n'a jamais démarré, c'est parce que les matériaux thermoélectriques sont coûteux, peu efficaces [Rowe2006] et souvent rares ou toxiques. Un des principaux défis de la communauté scientifique est alors de lever ce verrou technologique et de trouver de nouveaux matériaux capables d'améliorer fortement cette efficacité.

L'expression du facteur de mérite thermoélectrique *ZT* résume à elle seule la difficulté à trouver un matériau thermoélectrique parfait :

$$ZT = \frac{G_e S^2}{K} \tag{1.1}$$

Où G_e est la conductance électronique, S le coefficient de Seebeck et K la conductance thermique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique, caractéristique des métaux, et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Le matériau doit très bien conduire le courant mais doit faire obstacle au flux de chaleur. Dans le cas contraire, la chaleur transportée par le courant électrique se répand dans tout le volume et vient réduire l'effet recherché.

Les énormes progrès qui ont été faits durant ces dernières années ont permis de synthétiser des nouveaux matériaux complexes avec des facteurs de mérite ZT qui peuvent dépasser 2 [Snyder2008]. Mais, jusqu'à maintenant, les dispositifs qui exploitent ces matériaux à ZT élevé n'ont pas confirmé l'efficacité attendue. La plupart des matériaux utilisés actuellement dans les dispositifs thermoélectriques ont des ZT qui ne dépassent pas l'unité et qui dépendent fortement de la température de fonctionnement. Autour de la température ambiante, le Bi_2Te_3, utilisé pour des applications thermoélectriques depuis les années 1950 [Heikes1961] reste le matériau le plus courant. Il a été montré qu'en l'alliant avec du Sb_2Te_3 et du Bi_2Se_3 on pouvait régler la concentration des porteurs et la conductivité thermique et maximiser le ZT à différentes températures. Il est alors possible d'ajuster la composition du matériau pour des applications spécifiques telles que le refroidissement ou la production d'énergie [Kuznetsov2002]. Les valeurs de crête de ZT pour ces matériaux sont typiquement dans la gamme de 0,8 à 1,1. Pour des températures de fonctionnement moyennes (de 500 à 900 K), des matériaux à base d'éléments du groupe IV comme le PbTe, GeTe ou SnTe sont généralement utilisés avec des pics de ZT d'environ 0,8 [Heikes1961]. Là encore, le réglage de la concentration des porteurs permet de modifier la température des pics de ZT. Récemment, pour la même plage de température, des alliages particuliers de tellurures d'antimoine Sb_2Te_3, de germanium GeTe et d'argent Ag_2Te (TAGS), avec des ZT > 1.2 [Skrabek1995], ont été utilisés avec succès dans des générateurs thermoélectriques. Enfin, à haute température (supérieure à 900 K) l'alliage SiGe dopé *n* est classiquement utilisé dans des dispositifs ; la figure de mérite est beaucoup plus faible pour le même matériau dopé *p*. Ces valeurs sont résumées en Figure 9.

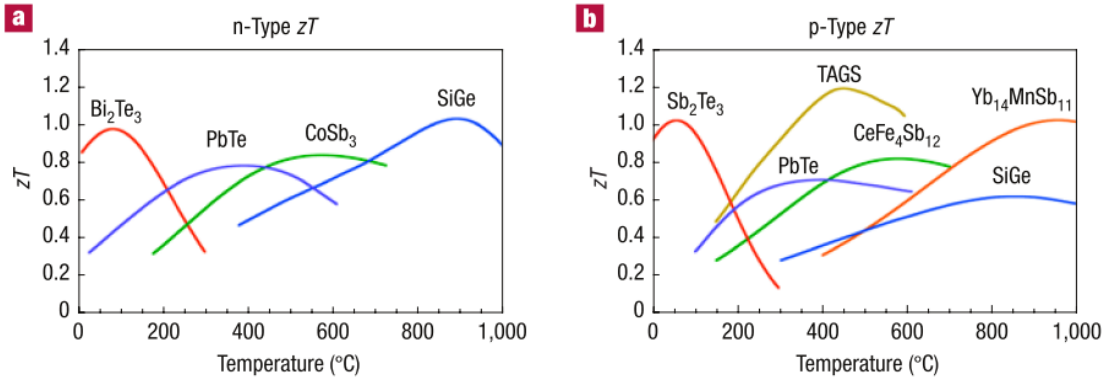

Figure 9 :Etat de l'art sur les matériaux utilisés pour les applications thermoélectriques [Snyder2008]. Valeurs de ZT pour transport électronique (a) et des trous (b) en fonction de la température.

La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques reste ouverte. Dans ce cadre, le graphène 2D n'est pas a priori un bon candidat, en raison de ces propriétés décrites dans les sections précédentes. En particulier, même s'il présente un coefficient Seebeck géant [Dragoman2007], sa conductivité thermique élevée fait baisser ses performances thermoélectriques. Cependant, il a été suggéré que la nanostructuration en rubans du graphène 2D permet de moduler fortement et surtout indépendamment les propriétés thermiques [Shi2009] ainsi que les propriétés électroniques [Han2007]. A ce propos, des premiers résultats ont montré comment il est possible d'obtenir théoriquement des figures de mérite supérieures à l'unité avec des rubans très fins [Ni2009], avec des GNR longs présentant des bords désordonnés [Sevinçli2010] ou en introduisant des lacunes atomiques dans le réseau cristallin [Ouyang2009]. Les GNR ainsi conçus peuvent alors se placer parmi les matériaux à plus haute figure de mérite et représenter une solution intéressante pour les dispositifs thermoélectriques de demain.

1.3. LE GRAPHENE ET NANORUBANS EXPERIMENTAUX

Le grand effort de la communauté scientifique, ajouté au savoir-faire cumulé en 15 ans de recherche sur les nanotubes, a permis que le graphène soit aujourd'hui assez facilement reproductible et manipulable expérimentalement. Enormément de progrès ont été faits après l'obtention des premiers échantillons de graphène par exfoliation mécanique [Novoselov2004]. Il s'agit d'une technique simple et économique qui

exploite la faible interaction de van der Waals pour décoller les couches atomiques supérieures. Cette technique ne permet cependant pas un contrôle précis en termes de nombre de couches et l'échantillon reste souvent contaminé par le matériau collant. Bien que cette technique ait été raffinée, par exemple en utilisant des nanoparticules pour séparer les couches [Si2008], elle reste une technique non reproductible à large échelle. Le problème du contrôle sur l'uniformité de l'échantillon a été résolu récemment par des techniques "bottom-up". De larges surfaces uniformes de graphène 2D peuvent être réalisées par sublimation du carbure de silicium [Berger2004 ; Berger2006 ; Qi2010]. Cette technique présente cependant des points faibles : la première couche atomique n'a pas exactement les caractéristiques du graphène à cause du fort couplage avec le substrat ; une ou plusieurs couches supplémentaires sont alors indispensables pour retrouver vraiment les propriétés du graphène. De plus, le substrat SiC induit des ondulations importantes sur la surface [Varchon2008] qui dégradent les propriétés électroniques. Par graphitisation de petites molécules comme le méthane ou l'acétylène, un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet d'obtenir du graphène sur différents substrats en évitant les problèmes des ondulations de la surface. Les substrats catalyseurs classiquement utilisés sont le ruthénium [Sutter2008], le platine, l'iridium, le nickel et le cuivre [Li2009 ; Reina2008]. Une dernière étape est cependant nécessaire pour séparer le graphène du substrat catalyseur [Bae2010] et le reporter sur un substrat isolant.

Comme dans le cas des propriétés thermiques, les meilleurs performances électroniques ont été obtenues pour du graphène suspendu (jusqu'à 200000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour une densité électronique de $2\times10^{11}cm^{-2}$ [Bolotin2008]), mais pour des applications pratiques il est nécessaire de transférer la couche de graphène sur un substrat. Le substrat le plus traditionnellement utilisé est le SiO_2, qui présente pourtant un certain nombre d'inconvénients. Sa surface est relativement rugueuse et la présence d'impuretés induit des fluctuations de la densité de charge, ce qui conduit à une forte réduction de la mobilité électronique à moins de 20000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [Hong2009]. Ce type de substrat dégrade également le transport de phonons (spécialement les modes de vibration perpendiculaires au plan) en introduisant des interactions importantes causées par le couplage avec le SiO_2. Cela fait décroitre la conductivité de 5000 $Wm^{-1}K^{-1}$ mesuré sur un échantillon suspendu à 600 $Wm^{-1}K^{-1}$pour le graphène sur SiO_2 [Seol2010].

Très récemment le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est apparu comme un candidat extrêmement prometteur pour constituer le substrat des dispositifs à base de graphène [Dean2010 ; Decker2011 ; Usachov2010]. En effet, le h-BN présente une surface très lisse, presque exempte de liaisons pendantes et de pièges. De surcroit, son paramètre cristallin est très proche de celui du graphène (désaccord de seulement 1,7% [Dean2010]) et présente une largeur de bande interdite très élevée (environ 6 eV). Sur un tel substrat, des mobilités d'environ 60000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ont été obtenues, trois fois supérieures aux meilleures mobilités mesurées pour du graphène sur substrat SiO_2.
Beaucoup plus complexe est le problème de la nanostructuration du graphène en forme de ruban. La contrôlabilité et la stabilité des bords est encore un sujet tout à fait à l'ordre du jour. Il reste encore complexe de réaliser des rubans de largeur vraiment nanométrique avec un profil de bord bien contrôlé. Des GNR de largeur inférieure à environ 20 nm ont été réalisés par lithographie à partir du graphène 2D [Chen2007 ; Han2007] mais ils présentent une rugosité de bord trop importante qui peut atteindre jusqu'à 5 nm de profondeur. Des GNR de largeur inférieure à 10 nm avec des bords très réguliers sont obtenus par approche chimique [Li2008] ou par l'ouverture de nanotubes de carbone [Kosynkin2009]. Encore plus récemment, des techniques pour définir localement le profil des bords avec une résolution atomistique ont été proposées. Le microscope à force atomique, par exemple, est utilisé dans plusieurs travaux pour couper les bords au niveau atomique [Masubuchi2009 ; Tapaszto2008]. Cependant, il s'agit encore de techniques très spécialisées qui pourront difficilement être étendues sur une large échelle. De ce point de vue, un travail récent de Cai et al. montre qu'il est possible par une approche "bottom-up" de réaliser des GNR présentant un profil de bord quelconque avec une résolution atomique [Cai2010]. La recherche de techniques simples et reproductibles sur une large échelle pour obtenir des bords précis et stables reste un défi technologique majeur, mais les énormes progrès dans cette direction montrent que ce n'est pas qu'une utopie.

1.4. PROPOSITION DE THESE

Ce travail de thèse a pour objectif l'étude approfondie des propriétés thermiques et thermoélectriques de la forme 1D du graphène. L'étude se concentre à la fois sur les

principes physiques et sur les applications qui pourraient exploiter ces propriétés. Pour ce faire, un simulateur ad hoc qui permet d'identifier les modes de vibrations du ruban et d'étudier la propagation de ces modes a été développé. Le simulateur est basé sur un modèle atomistique pour décrire les GNR. Il résout le problème du transport de phonons par l'approche quantique des fonctions de Green hors équilibre.

Il faut noter que pour pouvoir accéder aux propriétés thermoélectriques des GNR, il est indispensable de connaître à la fois les propriétés thermiques et électroniques du matériau. Pour cette raison, le problème du transport électronique est également résolu dans le simulateur. L'analyse des propriétés électroniques fait l'objet d'une étude dans ce manuscrit, mais elle est uniquement dédié à la compréhension des phénomènes thermoélectriques qui caractérisent les GNR. La description du modèle utilisé pour la simulation du transport électronique ainsi que les résultats obtenus sont donc limités à la description détaillée de la partie thermoélectrique.

La présentation de ce travail de thèse se développe en cinq parties principales. Dans ce chapitre, on a commencé par donner une vision d'ensemble sur le graphène et ses structures dérivées en se focalisant sur les propriétés thermiques. On a expliqué comment ce matériau peut être utile pour la gestion du flux électronique ou pour des applications thermoélectriques. Le deuxième chapitre présente le modèle et la méthodologie utilisés pour les calculs des modes et du transport des phonons dans les GNR. Les chapitres qui suivent sont dédiés à la présentation et à l'interprétation des résultats majeurs. On présentera, dans le troisième chapitre, l'étude sur les modes de vibrations ou modes des phonons du réseau cristallin avec l'objectif de comprendre la dépendance de ces modes en fonction de la structure 1D. En particulier, on évaluera comment les bords des GNR influencent ces vibrations et quelles sont les différences par rapport aux vibrations dans un plan infini du graphène 2D. Ensuite, on analysera comment ces modes se propagent à l'intérieur du GNR. Encore une fois, les propriétés seront liées à la structure et en particulier aux bords. L'étude détaillée de la dépendance du transport thermique en fonction de la structure géométrique du GNR sera l'objet du chapitre quatre. Pour pouvoir accéder aux propriétés thermoélectriques l'analyse du transport électronique sera également considérée. Enfin, dans le dernier chapitre, une possible application qui exploite les résultats présentés dans les chapitres précédents sera proposée. Grâce à l'étude des principaux paramètres qui influencent les propriétés thermiques du réseau cristallin, on pourra suggérer une structure

particulière de GNR qui présente une haute efficacité thermoélectrique. En utilisant ce GNR à haut potentiel thermoélectrique, on a pu évaluer un premier dispositif thermoélectrique capable de générer de la puissance électrique à partir d'un gradient de température (fonctionnement en mode générateur) ou d'extraire de la chaleur à partir d'une différence de potentiel (fonctionnement en mode réfrigérateur)

Chapitre 2

Fonctions de Green pour les phonons

Contenu

2.1. Introduction au formalisme des Fonctions de Green. 28

2.2. Modes des phonons et fonction de Green à l'équilibre. 29

2.3. Transport des phonons et fonction de Green hors équilibre.....33

2.4. Transport non balistique. 40

2.5. Cas d'école la chaine linéaire d'atome.....42

2.5.1. Modes des phonons et fonction de Green non perturbée. 44

2.5.2. Fonctions de Green hors équilibre. 45

2.5.3. Fonction de transmission, courant et conductance thermique 46

2.6. Conclusions 48

2.1. INTRODUCTION AU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN.

Différentes approches permettent de décrire le transfert de la chaleur dans un dispositif. La validité de ces approches dépend fortement de la taille du système considéré. Un premier paramètre d'évaluation est certainement le libre parcours moyen (MFP) des phonons. Pour des dispositifs de dimensions largement supérieures au MFP à température ambiante, le transport phononique est de type diffusif et tous les aspects quantiques ou balistiques sont négligeables. Si on considère que le MFP est d'environ 250 nm pour le silicium [Ju2005] et 775 nm pour le graphène à température ambiante [Ghosh2008], on comprend pourquoi l'équation de diffusion de la chaleur peut suffire pour décrire le transport dans les matériaux massifs ou dans les dispositifs de taille millimétrique et micrométrique. Une telle approche devient grossière pour analyser les systèmes électroniques actuels où les dimensions sont plutôt nanométriques, c'est-à-dire comparables ou inférieures au MFP. La résolution de l'équation de transport de Boltzmann (BTE) est certainement la méthode la plus utilisée pour analyser la diffusion des phonons dans des systèmes microscopiques. Mais l'approche BTE, même à un niveau minimum d'approximations (par exemple à travers l'approche Monte Carlo [Majumdar2001]), devient également discutable lorsque l'on doit décrire le transfert des phonons à travers des interfaces où dans des systèmes d'échelle atomistique où les phénomènes quantiques dominent. Pour l'étude du transport de la chaleur à l'échelle nanométrique, une des approches les plus utilisées est la dynamique moléculaire (MD) [Schelling2002]. Il s'agit de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps en utilisant les équations de la dynamique classique. Le formalisme de la MD est souvent couplé au formalisme de Kubo [Kubo1957a ; Kubo1957b] qui permet d'exprimer les paramètres caractéristiques du transport comme la conductance thermique mais aussi électronique en fonction des fluctuations temporelles des variables du système. Récemment, une telle approche a été appliquée aux CNT d'abord [Berber2000] et ensuite aux GNR [Shi2009]. La limite principale de la MD est qu'elle reste une approche classique, qui n'est donc essentiellement valide qu'en régime diffusif où les aspects quantiques sont négligeables ; cela est généralement vérifié à haute température. Toutefois, il a été

montré récemment que la MD pouvait être étendue au traitement de certains problèmes quantiques [Dammak2009]. De plus, couplée au formalisme de Kubo, la MD a été revisitée en termes quantiques pour pouvoir étudier le transport thermique [Li2011]. Cette technique récente, développée d'abord pour les électrons Mayou-Khanna-Roche-Triozon [Roche1997 ; Triozon2002], simule l'évolution temporelle du système via la propagation de paquets d'onde et pourrait s'adapter au problème du transport quantique des phonons. Mais la méthode plus utilisé pour l'analyse des phénomènes quantiques sur des structures à l'échelle atomique est certainement la méthode des fonctions de Green (GF). Largement utilisée dans les théories récentes sur le transport des électrons [Lake1997], cette méthode a été efficacement adaptée au problème du transport des phonons [Mingo2006 ; Ozpineci2001].

Dans ce chapitre, la méthode des GF pour l'étude du transport de phonons est résumée ici en deux étapes principales. Dans une première étape le système est étudié sans perturbation externe. Il s'agit de l'analyse classique des modes de phonons et de leurs fréquences de vibration dans l'approximation harmonique, mais aussi de la définition de la GF à l'équilibre. La deuxième étape explique alors comment, à partir des vibrations atomiques du réseau, on peut définir les GF hors-équilibre et comment celles-ci donnent accès au coefficient de transmission et à la densité d'états vibrationnels (VDOS), puis au courant et à la conductance thermique. Une section est ensuite dédiée à la prise en compte des effets anharmoniques. Enfin, à titre d'illustration, cet algorithme est appliqué au cas d'école qu'est la chaine linéaire d'atomes.

2.2. MODES DES PHONONS ET FONCTION DE GREEN A L'EQUILIBRE.

L'analyse des modes de vibration décrite dans ce manuscrit est basée sur la théorie du cristal harmonique [Born1998 ; Neil1976 ; Yu2010]. Cette approche permet de calculer, à partir de l'équation du mouvement, les énergies propres et les modes de vibration dans un réseau d'atomes. Tous les calculs sont développés dans l'approximation de Born-Oppenheimer, ou adiabatique, qui consiste à considérer les électrons beaucoup plus rapides que les ions, c'est-à-dire qu'ils se réarrangent

instantanément autour des ions lorsque ces derniers bougent. On peut alors considérer séparément les Hamiltonien électronique, phononique et d'interaction électron-phonon, sachant que l'Hamiltonien total du système est la somme de ces trois composantes [Yu2010]. Dans ce chapitre, le premier objectif est donc l'identification de l'Hamiltonien phononique.

Pour ce faire, le réseau cristallin est traité comme un système de ressorts qui exprime les couplages interatomiques. Chaque ressort est défini par sa raideur, considérée comme constante. D'où l'appellation de modèle à constante de force (FCM). Pour exprimer le mouvement des atomes aux extrémités de ce ressort, le modèle se base simplement sur l'équation de Newton. La complexité du modèle tient alors au nombre de couplages que chaque atome forme avec ses voisins dans le réseau, ce qui nécessite la détermination d'un plus ou moins grand nombre de constantes. Le Hamiltonien du système peut alors être défini par la somme des énergies cinétiques de tous les atomes du réseau plus la somme de leur énergie potentielle due aux ressorts. Le Hamiltonien s'écrit donc comme :

$$H = T + P = \sum_i \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + \sum_j \frac{k_{ij}}{2} \vec{u}_i \vec{u}_j \right] \tag{2.1}$$

Où le premier terme correspond à la somme T des énergies cinétiques des ions i, et le deuxième à la somme P des énergies potentielles exprimée comme la somme des couplages de tous les ions du système avec l'ion i. Les quantités $\vec{p}_i$, m_i et $\vec{u}_i$ sont respectivement son impulsion, sa masse et son déplacement relatif par rapport à sa position d'équilibre. Enfin k_{ij} représente un élément du tenseur de force qui caractérise le couplage entre les ions i et j. Selon le nombre de degrés de liberté, $\vec{u}_i$ est un scalaire ou un vecteur. C'est un scalaire si la vibration de l'ion est possible dans une seule direction de l'espace comme dans le schéma présenté en Figure 10, où un vecteur de dimension α, où α est le nombre de degrés de liberté de l'atome. De même, k_{ij} est soit un scalaire, soit une matrice de dimensions $\alpha \times \alpha$.

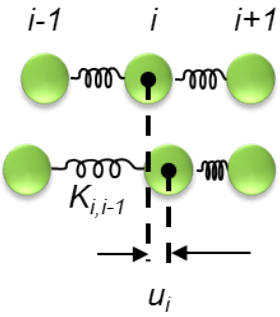

Figure 10 : Représentation de la vibration atomique 1D

La dynamique classique permet d'exprimer les vecteurs $\vec{p}$ et $\vec{u}$ en fonction du Hamiltonien grâce aux équations de Hamilton-Jacobi :

$$\frac{d\vec{u}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \tag{2.2}$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{u}_i} \tag{2.3}$$

Si on insère dans l'équation (2.3) la définition de la quantité de mouvement $\vec{p}_i = M_i \, d\vec{u}_i / dt$ et si on dérive les deux termes de l'équation par rapport au temps on obtient l'équation classique de Newton

$$-\frac{\partial H}{\partial \vec{u}_i} = M_i \frac{d^2\vec{u}}{dt^2} \Leftrightarrow -\sum_j k_{ij}\vec{u}_j = M_i \frac{d^2\vec{u}_i}{dt^2} \Rightarrow M_i \frac{d^2\vec{u}_i}{dt^2} + \sum_j k_{ij}\vec{u}_j \tag{2.4}$$

Le système d'équations (2.4) appliqué à tous les ions du réseau peut s'exprimer simplement sous la forme matricielle

$$\left[M \frac{d^2}{dt^2} + K \right] U = \overline{0} \tag{2.5}$$

Le système (2.5) exprime donc le déplacement relatif des ions en fonction du temps. U est alors un vecteur de dimension αN composé des N déplacements relatifs de chaque atome $\vec{u}$. La matrice K, ou matrice de couplage, est formée des $N \times N$ constantes de raideurs k caractéristiques des liens interatomiques et est donc de dimension $\alpha N \times \alpha N$. Enfin, M est la matrice des masses des atomes. De façon équivalente, on peut aussi exprimer le déplacement relatif en fonction de la fréquence de vibration. Par transformée de Fourier de l'équation (2.5) , on a alors :

$$\left[\omega^2 M + D \right] U = \overline{0} \tag{2.6}$$

Le système (2.6) est résolu différemment si la structure considérée est périodique dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ainsi, on peut distinguer deux cas :

- Aucune périodicité n'est identifiable dans la structure. C'est le cas des structures 0D comme les GNF. Dans ce cas, la matrice *D*, ou matrice dynamique, correspond exactement à *K* et est de dimension $\alpha N \times \alpha N$, avec *N* le nombre d'ions dans le réseau, ω la fréquence angulaire des vibrations des atomes et *U* la matrice des coordonnées des déplacements relatifs de tous les atomes du système. Le système est alors décrit par :

$$\left[\omega^2 M + K\right] U = \overline{0} \tag{2.7}$$

La complexité en terme de taille mémoire et de temps de calcul pour des systèmes de ce type augmente exponentiellement avec le nombre d'atomes dans le réseau. Pour cette raison, des technique de calcul parallèle ont été exploitées [Hernandez2005 ; Satish Balay2011]. Pour des systèmes de grande taille, cette approche reste inaccessible ; il faut alors tenter d'assimiler le système à un système périodique.

- La structure est infinie et périodique dans une direction de l'espace ou les dimensions permettent d'imposer des conditions aux limites périodiques (conditions aux limites de Born-Von Karman). C'est le cas du Graphène, GNR parfaits et longs et Super-réseaux. Dans ce cas, les solutions se présentent sous la forme d'ondes ayant la périodicité du réseau, ou ondes de Bloch. On peut alors calculer les modes de vibration des atomes de la première zone de Brillouin et ensuite appliquer les conditions de périodicité. Ainsi, l'atome *i* de la maille *m* du réseau est animé d'un mouvement décrit par :

$$\vec{u}_{m,i}\left(t,\vec{q}\right) = \vec{u}_{0,i}\left(\vec{q}\right) e^{i\left(\vec{q}\vec{R}_{m,i} - \omega t\right)} \tag{2.8}$$

où $\vec{u}_{0,i}\left(\vec{q}\right)$ est le déplacement relatif de l'atome *i* de la première zone de Brillouin et $\vec{R}_{m,i}$ est la distance entre cet atome et l'*i*-éme atome de la maille *m*. Dans ce cas, les modes de vibration de fréquence angulaire ω dépendent du vecteur d'onde $\vec{q}$. L'équation (2.6) s'exprime donc comme :

$$\left[\omega^2 M + D\left(\vec{q}\right)\right] U\left(\vec{q}\right) = \overline{0} \tag{2.9}$$

où maintenant est mise en évidence la dépendance en vecteur d'onde $\vec{q}$ de *U* et de la matrice dynamique *D*. En particulier, *D* est la transformée de Fourier de la matrice *K :*

$$D(\vec{q}) = \sum_{R_{mn}} K(R_{mn}) e^{-i\vec{q}R_{mn}} \tag{2.10}$$

où $K(R_{mn})$ est la matrice de couplage entre les mailles élémentaires m et n et R_{mn} est la distance entre les deux. Dans ce cas, le vecteur U est de dimension αM, c'est-à-dire composé des coordonnées des déplacements relatifs de tous les M atomes de la maille élémentaire et la matrice dynamique est de dimension $\alpha M \times \alpha M$.

Dans les deux cas, les valeurs propres ω^2, solutions du système (2.6), correspondent aux fréquences de vibration possibles du réseau cristallin (fréquences des phonons) et les vecteurs propres U sont les déplacements des atomes associés à ces vibrations (ou modes de phonon). Une autre valeur caractéristique du réseau que l'on peut extraire de la solution du système (2.6) est la densité d'états phononique. La densité d'états de vibration (VDOS) dans le cas d'un système périodique est obtenue par

$$VDOS(\omega) = \int_{\vec{q}} \sum_{i,p=1}^{3N} \left|\vec{u}_i^p(\vec{q})\right|^2 \delta(\omega - \omega_p) d\vec{q} \tag{2.11}$$

où $\vec{u}_n^p(\vec{q})$ représente le vecteur à trois dimensions qui décrit la vibration de l'atome i pour le mode p en fonction du vecteur d'onde $\vec{q}$. Pour un système 0D, on utilise la même expression sans l'intégration sur le vecteur d'onde.

On peut de là définir la matrice de fonctions de Green à l'équilibre (EGF) comme la matrice solution du système (2.6).

$$G(\omega^2) = \left[(\omega^2 + i\delta)M - D\right]^{-1} \tag{2.12}$$

Avec $\delta \to 0$ un terme infiniment petit utilisé pour rendre inversible la matrice pour toutes les valeurs de ω. La fonction de Green à l'équilibre n'a pas d'importance particulière ici, sinon de servir de point de départ à l'établissement de la fonction de Green hors équilibre qui fait l'objet de la section suivante.

2.3. Transport des phonons et fonction de Green hors equilibre.

On considère maintenant que la structure est couplée à deux contacts qui peuvent induire une perturbation externe dans le système. Dans la suite, on considèrera

toujours un système constitué d'un contact de gauche et un contact de droite semi-infinis, avec une région active finie, comme montré en Figure 11. Par souci de simplicité, on considèrera toujours ces contacts à l'équilibre thermodynamique à une température et à un potentiel connus et uniformes sur tout le contact.

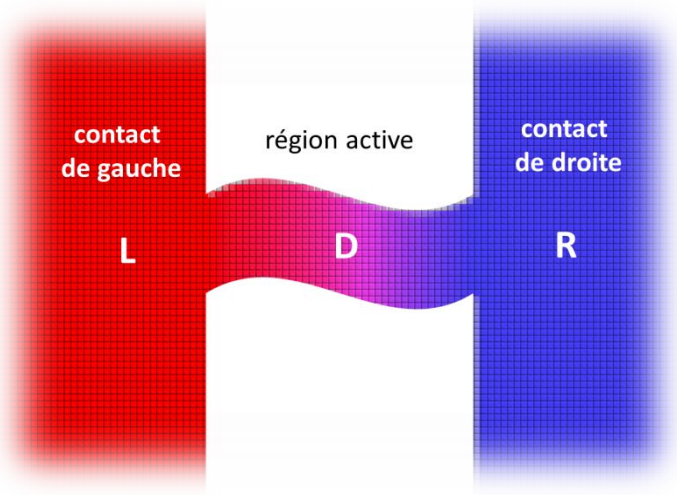

Figure 11 : Système standard constitué d'un contact de gauche, une région active et un contact de droite.

Imaginons que l'on applique une différence de température entre les contacts de droite et de gauche ; l'objectif est alors de calculer le flux thermique transféré d'un contact à l'autre. Pour ce faire, on considère que le Hamiltonien du système complet, défini comme en (2.1), est la somme de cinq contributions, c'est-à-dire celles du contact de gauche H_L, du contact de droite H_R, de la région active H_D et des couplages entre le contact de gauche (droite) et la région active H_{LD} (H_{RD}). Ainsi :

$$H_{sys} = H_L + H_D + H_R + H_{LD} + H_{RD} \tag{2.13}$$

En particulier, si on néglige les pertes dans la région active, c'est-à-dire si toute l'énergie fournie par un contact est transférée vers l'autre, le flux thermique du contact de gauche vers le contact de droite est défini par la variation d'énergie du contact de gauche par rapport au temps (lois de continuité de l'énergie). En physique classique cela s'exprime comme :

$$J_{th} = -\frac{dQ_L}{dt} \tag{2.14}$$

Où Q_L est l'énergie dans le contact de gauche et sa dérivée en fonction du temps, correspond au courant thermique échangé avec le système. Q_L est une quantité physique classique et le courant thermique de l'équation (2.14) peut donc être obtenu par une approche purement classique, comme par exemple l'équation de Boltzmann [Guyer1966]. L'approche quantique des NEGF est différente. Dans ce cas, le courant

thermique est toujours défini comme l'évolution dans le temps de l'énergie du contact de gauche mais il est maintenant évalué comme la moyenne statistique hors équilibre de l'observable H_L :

$$J_{th} = -\left\langle \frac{d}{dt} H_L \right\rangle \tag{2.15}$$

Le taux de variation dans le temps de l'énergie du contact de gauche, c'est-à-dire le flux thermique échangé entre le contact et le reste du dispositif, s'exprime par l'équation de continuité du courant thermique via le commutateur entre H_L et le Hamiltonien du système complet H_{sys}.

$$\frac{d}{dt} H_L = \frac{1}{i\hbar}\left[H_L, H_{sys} \right] \tag{2.16}$$

Si on développe le commutateur en utilisant le Hamiltonien (2.1), on arrive à exprimer le courant thermique en fonction des déplacements des atomes aux instants *t* et *t'*. Le courant peut alors s'exprimer comme (les calculs complets sont développé dans l'annexe A)

$$J_{th} = i\hbar \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{K_{ij}}{2} \lim_{t'\to t} \frac{d}{dt}\left(-\frac{i}{\hbar}\left\langle u_i(t) u_j(t') \right\rangle + \frac{i}{\hbar}\left\langle u_i(t') u_j(t) \right\rangle \right) \tag{2.17}$$

Où la première somme porte sur tous les atomes *i* du contact de gauche et la deuxième sur tous les atomes *j* de la région active. On peut alors introduire la définition des fonctions de Green supérieure et inférieure comme

$$G_{ij}^{>}(t,t') = -\frac{i}{\hbar}\left\langle u_i(t) u_j(t') \right\rangle \tag{2.18}$$

$$G_{ij}^{<}(t,t') = -\frac{i}{\hbar}\left\langle u_i(t') u_j(t) \right\rangle \tag{2.19}$$

et réécrire le courant thermique présenté sous la forme (2.17) en fonction des fonctions de Green supérieures (2.18) et inférieures (2.19)

$$J_{th} = \lim_{t'\to t} i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{K_{ij}}{2} \left(G_{ij}^{>}(t,t') - G_{ji}^{<}(t,t') \right) \tag{2.20}$$

L'objectif ici est de traiter le problème en termes d'états stationnaires. Pour ce faire, on peut exprimer les termes de l'équation (2.20) en fonction de la différence τ entre les deux instants *t* et *t'*, ce qui donne

$$J_{th} = \lim_{\tau\to 0} i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{K_{ij}}{2} \left(G_{ij}^{>}(\tau) - G_{ji}^{<}(\tau) \right) \tag{2.21}$$

On préfère généralement travailler dans le domaine des fréquences plutôt que celui des temps. Pour ce faire, la fonction de Green supérieure (inférieure) est exprimée en fonction de la fréquence par sa transformé de Fourier

$$G_{ij}^{>(<)}(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int G_{ij}^{>(<)}(\omega)e^{-i\omega\tau}d\omega \tag{2.22}$$

et sa dérivée temporelle vaut

$$\frac{d}{dt}G_{ij}^{>(<)}(\tau)=\frac{1}{2\pi}\int G_{ij}^{>(<)}(\omega)e^{-i\omega\tau}(-i\omega)d\omega \tag{2.23}$$

Si on injecte (2.23) dans l'équation du courant (2.21) et si on considère que pour $\tau\to 0$ le terme exponentiel est égal à 1, on obtient une expression dépendant uniquement de la fréquence

$$J_{th}=\sum_{\substack{i\in L,\\ j\in D}}\frac{K_{ij}}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\hbar\omega\left(G_{ij}^{>}(\omega)-G_{ji}^{<}(\omega)\right) \tag{2.24}$$

L'expression de l'intégrale peut être encore simplifiée en utilisant la propriété des NEGF

$$G_{ij}^{>}(\omega)=G_{ji}^{<}(-\omega) \tag{2.25}$$

La fonction intégrée en équation (2.24) est alors symétrique et l'intégrale peut être calculée uniquement sur les fréquences positives, c'est-à-dire

$$J_{th}=\sum_{\substack{i\in L,\\ j\in D}}K_{ij}\int_{0}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\hbar\omega\left(G_{ij}^{>}(\omega)-G_{ji}^{<}(\omega)\right) \tag{2.26}$$

L'expression (2.26) reste en général encore complexe dans le sens où tous les propagateurs entre tous les atomes du contact de gauche et tous les atomes de la région active sont pris en compte a priori. L'objectif est alors d'exprimer le courant uniquement en fonction de la région active et de la perturbation liée aux contacts. On veut alors réécrire la formule précédente en ne prenant en compte que les GF de la région active et les "Self Energies" (SE) représentant la perturbation des contacts sur la région active. Les SE dépendent alors du couplage entre les contacts et la région active et la GF des contacts. Dans notre cas, la SE supérieure $\Sigma_L^{>(<)}$ (inférieure) associé au contact de gauche s'exprime sous forme matricielle comme montré pour les électrons dans la Réf. [Do2007] (équation 1.143)

$$\Sigma_L^{>(<)}=H_{DL}G_L^{>(<)}H_{LD} \tag{2.27}$$

avec H_{DL} la matrice qui exprime le couplage vu par le dispositif vers le contact de gauche et vice versa pour H_{LD} (sachant que $H_{DL}=\left(H_{LD}\right)^{\dagger}$). Dans l'équation (2.27),

$G_L^{>(<)}$ est la GF supérieure (inférieure) du contact de gauche non connecté à la région active. Dans le cas simple d'une chaine linaire d'atomes, en supposant que *j* est le dernier atome à l'extrémité du contact de gauche et *i* le premier atome du dispositif, la SE supérieure $\Sigma_{i,j}^{>}$ qui quantifie la perturbation de l'atome *j* sur l'atome *i* s'exprime comme

$$\Sigma_{ij}^{>} = k_{ij} g_{jj}^{>} k_{ji} \quad i \in D, \quad j \in L \tag{2.28}$$

où la fonction de Green $g_{jj}^{>}$ (ou plus généralement $G_L^{>(<)}$ du contact de gauche non connecté) s'obtient par l'équation de Dyson de manière similaire aux électrons [Meir1992] et peut être résolue analytiquement pour le cas d'école considéré dans la suite (Section 2.5). L'équation du courant (2.26) peut alors se réécrire en fonction des SE et des GF comme

$$J_{th} = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \sum_{\substack{i\in L,\\ j\in D}} \left(\Sigma_{ij}^{<}(\omega) G_{ij}^{>}(\omega) - \Sigma_{ji}^{>}(\omega) G_{ji}^{<}(\omega) \right) \tag{2.29}$$

De plus, comme montré pour les électrons [Haug2008], la somme sur tous les propagateurs peut s'écrire sous forme matricielle en calculant la trace de la matrice [Yamamoto2006]

$$J_{th} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \mathrm{Tr}\left[\Sigma_L^{<}(\omega) G_D^{>}(\omega) - \Sigma_L^{>}(\omega) G_D^{<}(\omega) \right] \tag{2.30}$$

On obtient finalement une équation qui dépend uniquement de la matrice des fonctions de Green supérieures (inférieures) $G_D^{>(<)}$ de la région active, et des SE supérieures (inférieures) du contact de gauche $\Sigma_L^{>(<)}$.

Pour le calcul du courant, les contacts sont considérés comme des réservoirs de phonons toujours à l'équilibre thermodynamique ; les fonctions de Green (supérieures et inférieures) des contacts et donc aussi les SE (supérieurs et inférieures) sont alors liées à la fonction d'occupation des phonons à l'équilibre. C'est-à-dire que $\Sigma_{L(R)}^{>(<)}$, les SE supérieures (inférieures) du contact de gauche (droite), dépendent de la distribution de Bose-Einstein

$$n_{L(R)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T_{L(R)}}} - 1} \tag{2.31}$$

Pour tenir compte de cette dépendance, on peut introduire le concept de taux de transfert aux contacts $\Gamma_{L(R)}$, couplé aux SE et à la fonction d'occupation par les relations [Do2007]

$$\Sigma_{L(R)}^{>}(\omega) = -i\left(n_{L(R)}(\omega)+1\right)\Gamma_{L(R)}(\omega) \tag{2.32}$$

$$\Sigma_{L(R)}^{<}(\omega) = -in_{L(R)}(\omega)\Gamma_{L(R)}(\omega) \tag{2.33}$$

De plus, en utilisant les propriétés des GF on peut introduire les GF retardée et avancée (G^R et G^A respectivement) à partir des $G^>$ et $G^<$ comme

$$G^R(\omega) - G^A(\omega) = G^>(\omega) - G^<(\omega) \tag{2.34}$$

$$G^A(\omega) = \left[G^R(\omega)\right]^\dagger \tag{2.35}$$

Où la fonction de Green retardée (avancée) est définie par l'équation de Dyson comme :

$$G_D^{R(A)} = \left[\left(\omega^2 + i\delta\right)M - D - \Sigma_L^{R(A)}(\omega) - \Sigma_R^{R(A)}(\omega)\right]^{-1} \tag{2.36}$$

où D et M sont la matrice dynamique et la matrice des masses présentées dans l'équation (2.6). Calculer $G_D^{R(A)}$ via l'équation (2.36) signifie inverser une matrice de dimension importante qui peut demander énormément de ressources en termes d'espace mémoire et de temps de calcul. Dans notre calcul un algorithme plus performant décrit en Réf. [Anantram2008] sera préféré à la résolution directe de l'équation (2.6).

Il est alors intéressant de montrer la différence entre l'EGF de l'équation (2.12) et la fonction de Green hors équilibre (NEGF) de l'équation(2.36). La première permet d'analyser les modes de vibration du réseau sans perturbation externe, la deuxième permet d'analyser comment ces modes se transmettent lorsque le système est couplé aux contacts. Cette perturbation est prise en compte grâce aux SE.

De plus, la relation entre $G^{R(A)}$ et $G^{>(<)}$ est donnée par les équations de Keldysh

$$G_D^{>(<)}(\omega) = G_D^R(\omega)\left(\Sigma_L^{>(<)}(\omega) - \Sigma_R^{>(<)}(\omega)\right)G_D^A(\omega) \tag{2.37}$$

Les équations (2.34) et (2.35) sont valables aussi pour les SE. On peut alors exprimer les SE retardées et avancées (Σ^R et Σ^A respectivement) en fonction de $\Sigma^>$ et $\Sigma^<$

$$\Sigma^R(\omega) - \Sigma^A(\omega) = \Sigma^>(\omega) - \Sigma^<(\omega) \tag{2.38}$$

$$\Sigma^A(\omega) = \left[\Sigma^R(\omega)\right]^\dagger \tag{2.39}$$

De plus, si on insère (2.32) et (2.33) dans (2.38), le taux de transfert aux contacts peut s'exprimer comme

$$\Gamma_{L(R)}(\omega) = i\left(\Sigma^{R}_{L(R)}(\omega) - \Sigma^{A}_{L(R)}(\omega)\right) \tag{2.40}$$

En utilisant les formules (2.40) et (2.37) on peut réécrire l'équation du courant (2.30) en fonction des taux de transfert des contacts de gauche et de droite, des fonctions de Green avancée et retardée de la région active ainsi que des nombres d'occupation des phonons $n_{L(R)}$ dans les contacts :

$$J_{th} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L(\omega) G_D^R(\omega) \Gamma_R(\omega) G_D^A(\omega)\right]\left[n_L(\omega) - n_R(\omega)\right] \tag{2.41}$$

Ou sous forme plus compacte

$$J_{th} = \int_{0}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega T(\omega)\left[n_L(\omega) - n_R(\omega)\right] \tag{2.42}$$

avec

$$T(\omega) = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L(\omega) G_D^R(\omega) \Gamma_R(\omega) G_D^A(\omega)\right] \tag{2.43}$$

T(ω) est ici la fonction de transmission, une grandeur physique adimensionnelle qui exprime, à une fréquence donnée, le taux de transmission des modes de vibration qui traversent la région active.

A partir du courant, on peut enfin accéder à la conductance thermique par sa définition

$$K_{th} = \lim_{\substack{T_L \to T \\ T_R \to T}} \frac{J_{th}}{T_L - T_R} \tag{2.44}$$

Les calculs développés dans l'annexe B conduisent à l'expression suivante de la conductance thermique :

$$K_{th}(T) = \int_{0}^{\infty} \frac{d\omega}{8\pi} T(\omega) K_B \frac{(\hbar\omega)^2}{(K_B T)^2} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right)} \tag{2.45}$$

La résolution du transport ici décrite a été intégrée dans un programme en langage C++. Le programme permet alors d'obtenir la relation de dispersion, VDOS, courant thermique, et conductance thermique à partir de la définition de la structure atomique du GNR. En Figure 12 est représenté le diagramme de flux qui décrit les étapes de l'algorithme de calcul. Ce module "thermique" est ensuit intégré dans un programme à plus haute niveau qui intègre également la résolution du transport électronique destiné à déterminer la figure de mérite thermoélectrique du GNR. L'algorithme du programme principal est décrit dans l'Annexe C.

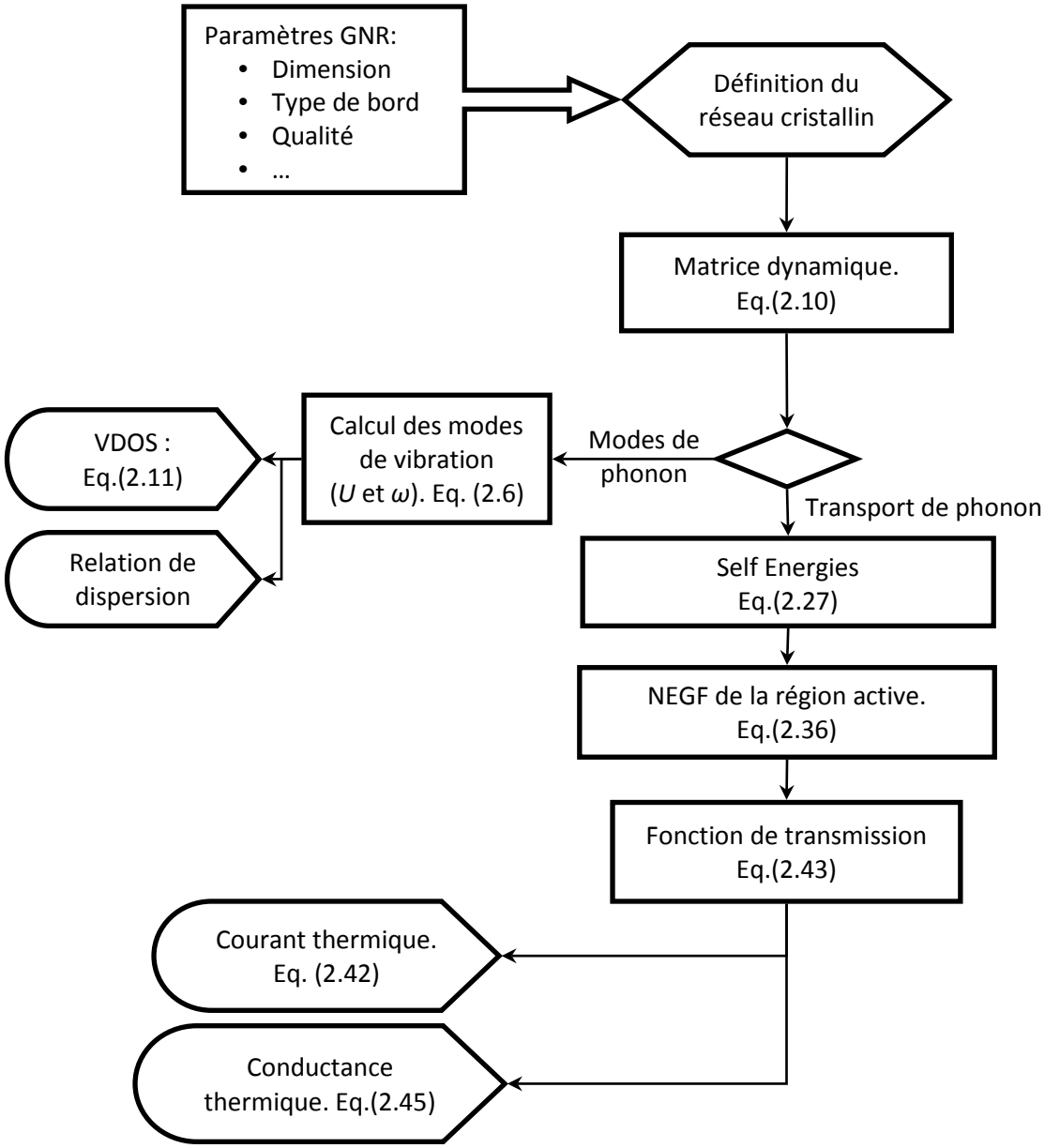

Figure 12 : Algorithme de résolution de l'approche NEGF

2.4. TRANSPORT NON BALISTIQUE.

Tous les calculs développés dans la section 3 sont réalisés dans l'approximation harmonique, c'est-à-dire que pour tous les ressorts qui décrivent les déplacements relatifs interatomiques on a négligé tous les effets anharmoniques. Le développement de Taylor du tenseur d'énergie potentielle est donc limité au deuxième ordre. De

façon générale, si on considère l'énergie potentielle du ressort entre les atomes *i* et *j*, on a

$$P_{ij} = E_0 + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial u_j} u_i u_j + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 E}{\partial u_i \partial u_j \partial u_k} u_i u_j u_k + \ldots \qquad (2.46)$$

Le premier terme E_0 représente l'énergie du ressort avec les atomes dans leur position d'équilibre, le deuxième est le terme Harmonique utilisé dans la définition du Hamiltonien du système (2.1) où $\partial^2 E / \partial u_i \partial u_j$ correspond à la raideur k_{ij} du ressort. Enfin, le troisième terme inclut génériquement tous les effets anharmoniques du ressort. Une première simplification consiste à considérer comme constant le terme anharmonique $k_{ah} = \partial^3 E / \partial u_i \partial u_j \partial u_k$. Mais il reste complexe et difficile, en raison des énormes ressources informatiques que cela demande, de tenir compte des effets anharmoniques dans l'Hamiltonien du système. On procède alors par une approche perturbatrice ; c'est-à-dire que les effets anharmoniques sont considérés comme une perturbation du système et, comme montré précédemment pour les contacts, cette perturbation est prise en compte en rajoutant un terme de SE associée. On peut alors rajouter à la GF de l'équation (2.36) la SE anharmonique pour obtenir

$$G_D^R = \left[\left(\omega^2 + i\delta \right) M - D - \Sigma_L^R(\omega) - \Sigma_R^R(\omega) - \Sigma_{pha}^R(\omega) \right]^{-1} \qquad (2.47)$$

où $\left[\left(\omega^2 + i\delta \right) M - D \right]^{-1}$ représente la fonction de Green à l'équilibre $\Sigma_{L(R)}^R$ la SE qui exprime la perturbation due au contact de gauche (droite) et Σ_{pha}^R est alors la SE qui tient compte des effets anharmoniques. Une méthode pour calculer Σ_{pha}^R est proposée par Mingo [Mingo2006] mais demande une définition précise du potentiel cristallin qui est souvent inconnu. Cependant, dans la suite le transport est toujours supposé balistique et les effets anharmoniques sont négligés. D'autre part, le libre parcours moyen dans le graphène est d'environ 775 nm. On peut alors supposer que même si le confinement 1D des GNR réduit le MFP des phonons dans le graphène, pour les GNR simulés qui ne dépassent jamais 100 nm, on reste toujours en régime balistique.

2.5. CAS D'ECOLE LA CHAINE LINEAIRE D'ATOME

Dans cette section, la méthode de résolution du problème présenté dans les sections 2 et 3 est illustrée en l'appliquant à la chaîne linéaire d'atomes. Par souci de simplicité, on analysera la vibration seulement dans une direction de l'espace : la direction parallèle à la chaine d'atomes. Le couplage interatomique est alors représenté par un ressort défini par un tenseur d'ordre 0. En particulier, pour rendre plus intéressante la résolution du problème, on considère l'influence des interfaces sur le transport des phonons. Le système qu'on considère dans la suite est divisé en trois parties, deux contacts semi-infinis de gauche et de droite et une région active finie, comme schématisé en Figure 13. On considère alors le même couplage interatomique k dans tous les ressorts mis à part pour le lien à l'interface région active/contacts définie par le paramètre k_C.

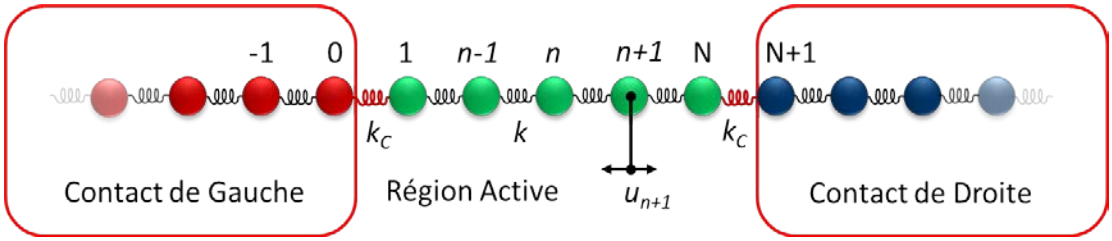

Figure 13 : Système contacts/dispositif pour une chaîne linéaire d'atomes.

Pour rendre l'analyse plus intéressante et introduire le matériau qui sera largement étudié dans la suite on a considéré comme chaine linéaire d'atomes la séquence d'atomes sur différents couches consécutives de graphène 2D, comme montré en Figure 14(b). Plusieurs approximations ont été appliquées pour simplifier le système : les atomes sont supposés être alignés parfaitement sur la direction perpendiculaire aux plans qui est aussi le seul degré de liberté des atomes. Les vibrations dans les plans seront étudiées dans le chapitre suivant et elles sont dans tous les cas indépendantes des modes perpendiculaires. Enfin, la distance ainsi que les constantes de couplage interatomiques sont calculées à partir d'un potentiel cristallin de Lennard-Jones classique, c'est-à-dire

$$E(x) = -\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_{12}}{x^{12}} \tag{2.48}$$

avec C_6=15.2 eV Å^6 et C_{12}=24100 eV Å^{12}, valeurs caractéristiques calculées pour le graphène [Girifalco2000].

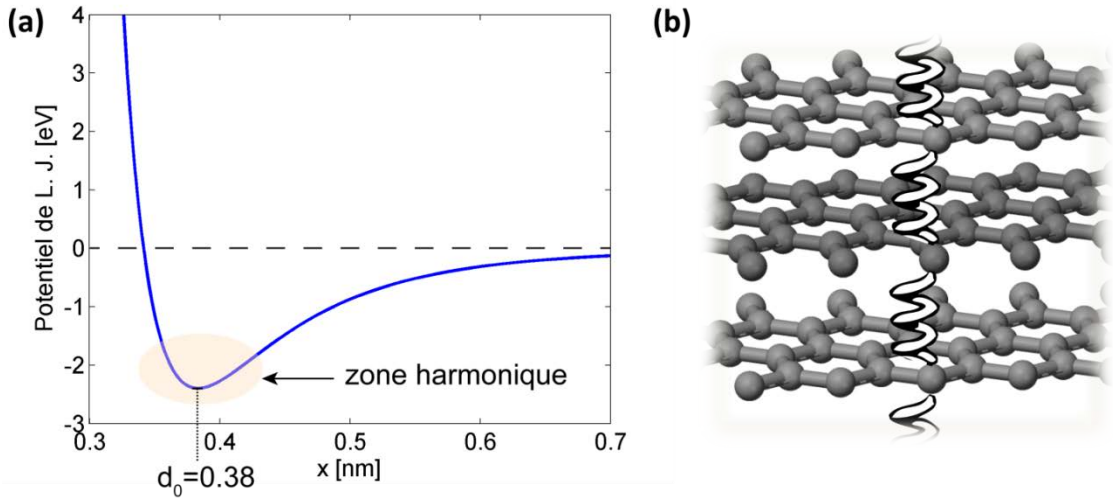

Figure 14 : (a) Potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser la chaine linéaire. (b) Couplages entre plans de graphène approximés à une chaine linéaire d'atomes.

La constante de couplage k est alors calculée en fonction de la position de relaxation comme :

$$k = \left.\frac{d^2E}{dx^2}\right|_{x_0} \tag{2.49}$$

En particulier, dans la suite on a considéré deux cas principaux : On considère d'abord le cas du graphite parfait où tous les plans et donc les atomes de la chaine sont à $x_0=d_0=3.8$Å, position de relaxation correspondant au minimum du potentiel cristallin. La constante *k* est alors la même pour tous les ressorts de la chaine. Ensuite on suppose que les contacts sont couplés différemment à la région active. Dans ce cas, on considère que la raideur k_c des jonctions contact/région active est différente de la raideur *k* pour tous les couplages restants, comme montré en Figure 13. k_c est alors calculée par la relation (2.49) en supposant un couplage plus fort ($k_c=k_1$ pour $x_0=d_0-\Delta x$) ou plus faible ($k_c=k_2$ pour $x_0=d_0+\Delta x$) qu'entre deux atomes de la région active. Un schéma de ce trois cas est montré en Figure 15.

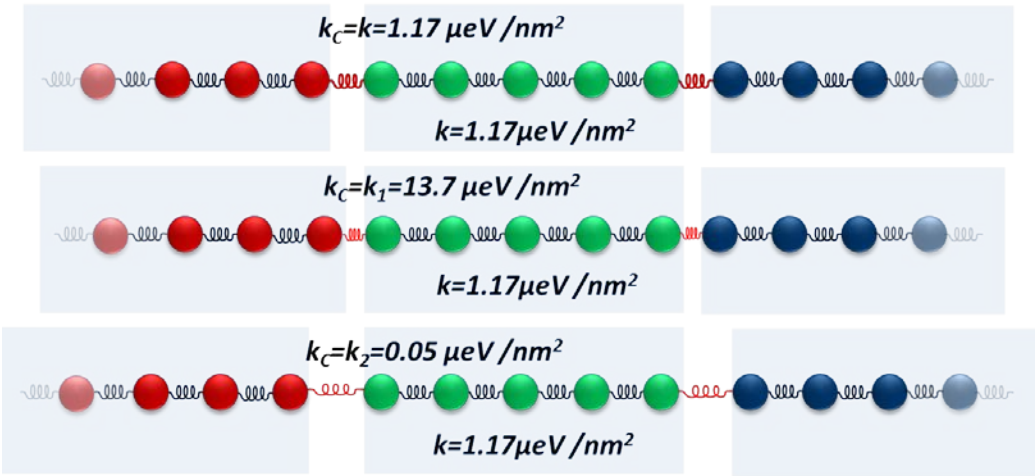

Figure 15 : Chaine d'atomes avec la même raideur à l'intérieur des zones et aux jonctions contact/région active et pour des raideurs k_c différentes

2.5.1. **Modes des phonons et fonction de Green non perturbée.**

On commence par traiter la chaine atomique sans perturbation, c'est-à-dire que l'on considère la région active isolée des contacts. On peut alors déterminer la matrice K de l'équation (2.5) en appliquant l'équation du mouvement à l'atome n supposé loin de la jonction

$$m\ddot{u}_n = -\frac{\partial H}{\partial u_n} = -k\left(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}\right) \tag{2.50}$$

Où on considère tous les atomes de masse m. Si l'équation (2.50) est appliquée uniquement aux N atomes de la zone active de la chaine, la matrice K est de dimension $N\times N$ et de forme :

$$K_D = \begin{pmatrix} k_c+k & -k & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -k & 2k & -k & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -k & 2k & \cdots & -k & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2k & -k \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -k & k_c+k \end{pmatrix}_{N\times N} \tag{2.51}$$

On peut alors en faire la transformée de Fourier et calculer les modes des phonons en résolvant le système (2.7). On ne rentrera pas dans les détails des calculs qui ont été largement explorés pour une chaine infinie d'atomes [Valentin2008], mais un aspect intéressant peut être souligné ici. C'est la forme tri-diagonale de la matrice (2.51) qui est caractéristique de tous les systèmes 1D.

A partir de l'équation (2.12) on peut enfin définir les fonctions de Green à l'équilibre (EGF) de toute la région active sous forme matricielle où le terme correspondant à l'atome *i* (loin des jonctions) s'écrit

$$g_{i,i}\left(\omega^2\right)=\left[\left(\omega^2+i\delta\right)m-2k\right]^{-1} \tag{2.52}$$

2.5.2. **Fonctions de Green hors équilibre.**

On couple maintenant la région active à deux contacts semi-infinis de gauche et de droite supposés du même type que la région active, c'est-à-dire constitués d'une chaine d'atomes de même masse atomique *m* et de même couplage interatomique *k*. Les calculs sont développés pour le premier cas particulier, c'est-à-dire que la jonction contact/région est considérée comme un ressort équivalent aux autres (k_c=k). On doit alors calculer les *self-énergies* associées aux contacts de gauche et de droite. Pour ce faire, on commence par définir l'EGF sur l'interface isolée du contact de gauche g_{00} (l'atome *0* de la chaine) à partir de l'expression (2.52). Les lettres minuscule et majuscule sont utilisées ici pour distinguer respectivement l'EGF de la NEGF et les indices indiquent pour quel atome est calculée la FG ; par exemple, $G^R_{-1,0}$ est la NEGF retardée du couplage entre les atomes -1 et 0. On définit alors la NEGF sur la même interface en couplant l'atome *0* avec le reste du contact de gauche. Cela se traduit par l'équation

$$G^R_{0,0}=g^R_{0,0}+g^R_{0,0}T_{0,-1}G^R_{-1,0} \tag{2.53}$$

avec

$$G^R_{-1,0}=G^R_{-1,-1}T_{-1,0}G^R_{0,0} \tag{2.54}$$

Où $T_{-1,0}$ exprime le couplage entre les atomes *-1* et *0*. On a donc exprimé la fonction de Green de l'atome *0* couplé au reste du contact. De façon récursive, on pourrait calculer $G_{-1,-1}$, $G_{-2,-2}$ etc. mais vu que l'on considère une série d'atomes de même masse et avec le même couplage interatomique, alors $G_{0,0}$=$G_{-1,-1}$=$G_{-2,-2}$=… . D'où

$$G^R_{0,0}=g^R_{0,0}+g^R_{0,0}\overbrace{T_{0,-1}}^{=-k}\underbrace{G^R_{-1,-1}}_{=G^R_{0,0}}\overbrace{T_{-1,0}}^{=-k}G^R_{0,0} \tag{2.55}$$

On obtient ainsi une simple équation de deuxième degré

$$g^R_{0,0}k^2x^2-x+g^R_{0,0}=0 \quad x=G^R_{00}=G^R_{-1,-1} \tag{2.56}$$

qui a comme solution

$$G_{0,0}^{R} = \frac{1 \pm \sqrt{1-\left(2g_{0,0}^{R}k\right)^{2}}}{2g_{0,0}^{R}k^{2}} \sqrt{} \tag{2.57}$$

où les deux solutions sont équivalentes en termes de fonction de transmission finale.

Sachant que, pour ce modèle simple, seul le premier ion du dispositif est connecté avec le contact de gauche et seul le *N*-ième ion est connecté au contact de droite, les seuls éléments non nuls des différentes SE retardées sont :

$$\Sigma_{1,1}^{R} = T_{1,0}G_{0,0}^{R}T_{0,1} = k^{2}G_{0,0}^{R} = \Sigma_{N+1,N+1}^{R} \tag{2.58}$$

Mis à part pour les cas simples présentés ici dans lesquels la solution est calculée analytiquement, le problème récursif explicité dans l'équation (2.55) pour le calcul des SE sera toujours traité par une méthode itérative développé par Sancho et al. [Sancho1984].

Enfin, les FG retardée et avancée (calculée comme la matrice complexe conjuguée de la G_{D}^{R}) sont obtenues directement en remplaçant les valeurs des self énergies et de l'Hamiltonien dans l'équation (2.36).

2.5.3. Fonction de transmission, courant et conductance thermique

On peut alors utiliser l'équation (2.43) pour calculer la fonction de transmission. L'allure de la fonction de transmission en fonction de la vitesse angulaire des phonons pour une chaine linéaire de 10 atomes est montrée en Figure 16. Dans la Figure 16(a), la fonction de transmission est tracée pour les trois cas décrits dans la section précédente et schématisés en Figure 16(b). Sur les trois courbes on voit apparaitre un effet de résonance avec 10 pics de transmission à des fréquences particulières. Les 10 pics correspondent à l'énergie des 10 modes de vibration possibles du système.

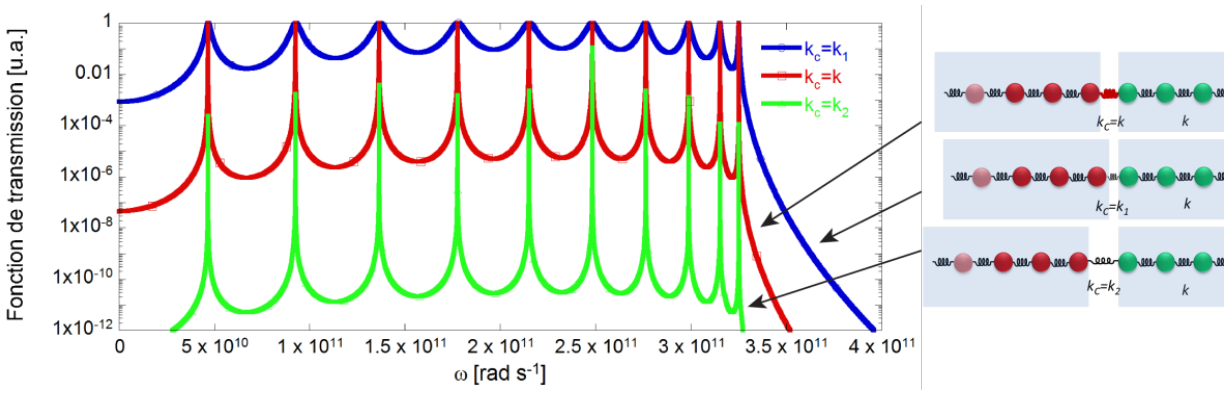

Figure 16 : fonction de transmission pour une chaine à 10 atomes avec la même raideur à l'intérieur des zones et aux jonctions contact/région active et pour des raideurs k_c différentes (k=1,17µeV /nm^2, k_1=13,7µeV /nm^2, k_2=0,05µeV /nm^2).

On peut observer clairement que pour des jonctions rigides (k_c=k_1) la fonction de transmission est beaucoup plus importante par rapport à la jonction parfaite (k_c=k) et encore plus par rapport à la jonction faible (k_c=k_2). Il s'agit d'un résultat logique si on considère que l'effet de la vibration à la surface du contact est d'autant plus ressenti par la région active que les deux régions sont proches. Par conséquent, tous les modes de vibration sont transmis si le couplage de la jonction est fort ; Au contraire, les phonons sont partiellement bloqués si le couplage est faible.

Ce résultat influence directement les valeurs de courant et de conductance thermique calculées ici par les expressions (2.42) et (2.45), respectivement. Le courant (Figure 17(a)) et la conductivité thermique (Figure 17(b)) ont été calculés pour les trois cas précédents en fonction de la température. L'augmentation du courant et de la conductivité thermique pour des ressorts plus rigides aux contacts est justifiée par l'allure du coefficient de transmission. Pour les couplages forts, la fonction de transmission est souvent proche de l'unité ; Pour les couplages plus faibles (k_c=k et k_c=k_2), les ressorts aux contacts agissent comme un filtre sélectif pour les phonons et la fonction de transmission devient importante uniquement à la résonance. Cela limite le courant et la conductance thermique qui dépendent notamment de l'intégrale de la fonction de transmission.

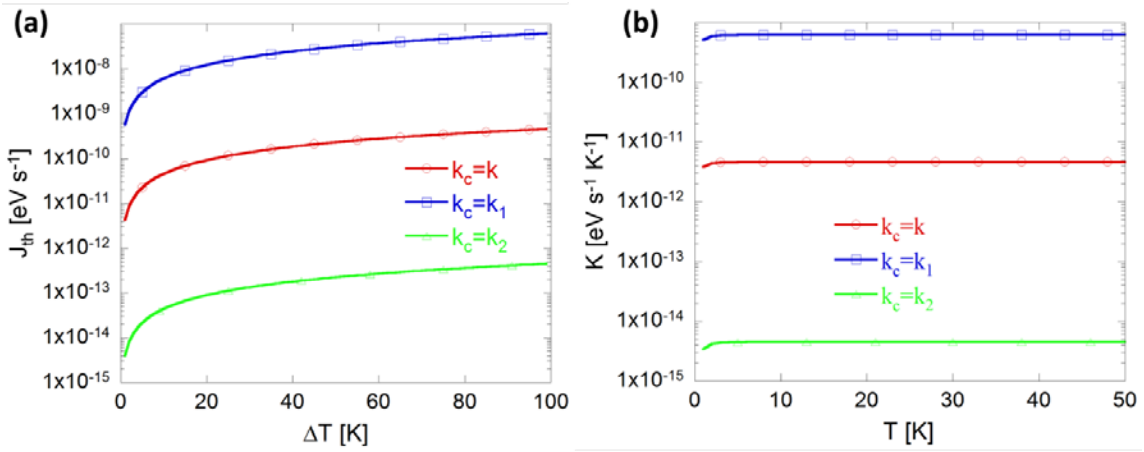

Figure 17 (a) Courant thermique en fonction du gradient de température entre les contacts. (b) conductance thermique en fonction de la température.

Il s'agit d'un modèle très simplifié. Cependant on constate que dans les trois cas le flux thermique qui traverse perpendiculairement les couches de graphène est très faible. Ce résultat est normal si l'on considère la distance importante entre les couches et le couplage interatomique faible de type van der Walls.

2.6. CONCLUSIONS

Ce chapitre a donné d'abord une vue d'ensemble sur les méthodes actuellement utilisées pour l'étude du transport des phonons. Parmi celles-ci, la méthode des NEGF est une des techniques les plus efficaces qui permet d'explorer tous les effets quantiques à toutes les températures. Elle permet d'accéder à toutes les principales propriétés thermiques d'un dispositif à partir de la modélisation atomistique du réseau. De plus, l'approche microscopique des NEGF peut être un point de départ pour les études macroscopiques de systèmes de dimensions plus importantes basés sur les équations de diffusion de la chaleur, ou sur la BTE. En particulier, les modèles macroscopiques nécessitent des données préalables sur la conductivité thermique et la résistance thermique des interfaces ; pour être résolue, la BTE a besoin de paramètres comme les énergies des phonons, leur vitesse, etc. Tous ces paramètres peuvent être extraits de l'approche des fonctions de Green. Mais c'est également vrai qu'une approche atomistique comme celle-ci demande une puissance de calcul trop élevé pour pouvoir simuler des systèmes 3D de taille micrométrique. NEGF et BTE restent alors des méthodes complémentaires plutôt que concurrentes.

Pour l'étude de nanorubans de quelque dizaines de nanomètres de long (maximum 100 nm), notre choix s'est naturellement porté sur une technique NEGF basée sur une description atomistique du réseau que nous allons expliciter par la suite. L'approche a été présentée d'abord d'un point de vue purement théorique et a ensuite été appliquée à un cas d'école : la chaine linéaire d'atomes. Même si l'exemple présenté ici n'offre que peu d'intérêt par rapport à un système réaliste, il résume bien l'algorithme utilisé dans la suite pour des systèmes plus complexes. Dans son principe, cet algorithme est en effet valide pour tous les systèmes 1D découplés en une série de couches consécutives. Dans les cas plus complexes des GNR, par exemple, au lieu de simples scalaires qui décrivent le couplage inter et intra-atomique on aura des matrices qui décrivent le couplage inter et intra-couches dans les trois dimensions de l'espace.

Chapitre 3

Modes des Phonons

Contenu

3.1. Introduction 52

3.2. Les Phonons dans le graphène 2D.....53

3.3. Effets de bords dans le Graphène 2D 56

3.4. Les phonons dans les GNR 57

3.4.1. Modélisation et types de GNR.....57

3.4.2. Modes de vibration des AGNR.....58

3.4.3. Modes de vibration des ZGNR 63

3.4.4. Influence de la largeur sur les modes de vibration 65

3.4.5. Modes de vibration des GNR à bords mixtes ou rugueux. 67

3.5. Modes de vibration des GNFs.....69

3.6. Conclusion.....70

3.1. INTRODUCTION

Une étude approfondie des modes de vibration du réseau cristallin des GNR devient d'une importance fondamentale pour différentes raisons. Un plan 2D de graphène infini détient le record de conductivité thermique jamais mesurée, mais quel est l'impact sur la vibration du réseau cristallin si la périodicité est interrompue selon une direction de l'espace réel comme dans les GNR ? Quel rôle ont les bords dans ces vibrations ? Les informations sur les modes de vibration du réseau peuvent-elles être utiles pour l'identification des bords ou de leur qualité ? Enfin, on s'interroge également sur le rôle des phonons vis-à-vis du transport électronique. Toutes ces interrogations justifient que l'on analyse ici les spécificités des modes de vibration atomique dans les GNR.

Les résultats obtenus seront interprétés vis-à-vis des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature qui jusqu'à maintenant restent assez limités. La spectroscopie Raman est une des techniques les plus performantes pour explorer les propriétés fondamentales du matériau. En particulier, elle permet d'explorer les propriétés de certains modes vibrationnels du matériau et donc indirectement les propriétés structurelles comme le dopage, la présence de défauts ou de contrainte mécanique [Ferrari2007 ; Tuinstra1970] etc. Cette technique a été largement utilisée pour étudier le graphite [Ferrari2007], le graphène monocouche ou multicouches [Ferrari2006 ; Malard2009], et récemment pour analyser les bords du graphène [Casiraghi2009] et les GNR[Ren2010]. Cependant, la comparaison des modes de vibration théoriques avec le spectre Raman reste assez indicative vu que seuls certains modes de vibration sont actifs en Raman. Une technique alternative comme la spectroscopie électronique à effet tunnel inélastique (IETS) [Červenka2010 ; Vitali2004] pourrait être utilisée pour la détection de tous les modes et sur une plage de fréquences plus large par rapport à la spectroscopie Raman, mais, jusqu'à maintenant, elle n'a à notre connaissance jamais été considérée pour l'étude des GNR.

Dans ce chapitre, on commencera par définir les modes de vibration dans le graphène planaire pour ensuite considérer l'impact des bords. En particulier, on analysera la relation de dispersion et la densité d'états vibrationnels totale ou locale (respectivement VDOS et LVDOS) pour différents types de bord.

3.2. LES PHONONS DANS LE GRAPHENE 2D

GNR et graphène 2D sont strictement liés étant donné que le réseau cristallin des GNR est en première approximation exactement celui du graphène 2D mais interrompu selon une direction de l'espace par des bords. Il est donc fondamental d'introduire d'abord les propriétés du réseau et les propriétés vibrationnelles du graphène 2D pour ensuite identifier l'effet de la quantification 1D et l'effet des bords.

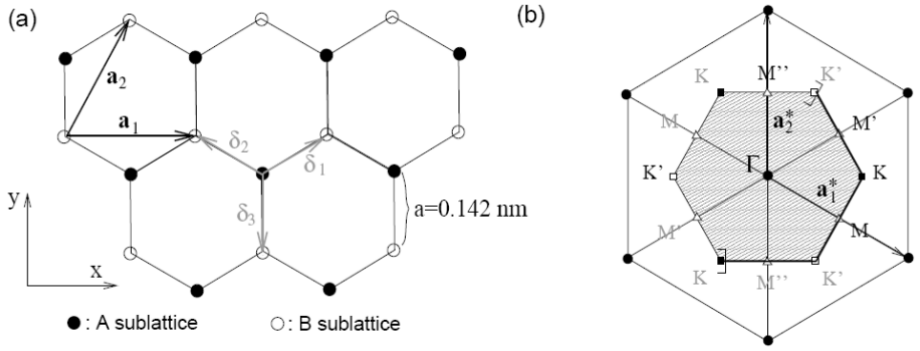

Figure 18 : (a) Réseau hexagonal du graphène avec les deux sous-réseaux de Bravais A et B. Les vecteurs $\vec{a}_i$ forment la base du réseau de Bravais, et les vecteurs $\vec{\delta}_i$ connectent les deux sous-réseaux. (b) Première zone de Brillouin (BZ) avec le centre Γ, les deux points non équivalents K et K' et les points cristallographiques M, M' et M''.

Dans le graphène les atomes de carbone s'assemblent en hexagones (anneaux de benzène) en raison de leur hybridation sp^2. La valeur du paramètre de maille du réseau hexagonal vaut a = 1,42 Å, distance moyenne des liaisons C–C et C=C. Comme montré en Figure 18(a), la zone de Brillouin (BZ) est d'une forme hexagonale découlant des deux sous-réseaux triangulaires inéquivalents notés A et B. Les points importants de la BZ sont les points Γ où se situent les excitations de grande longueur d'onde et les six coins K et K'. Ces points jouent un rôle important surtout vis-à-vis des propriétés électroniques car les excitations à basse énergie des électrons sont centrées autour de ces points. Les points M et M' sont les milieux des bords de la première BZ.

La relation de dispersion du graphène 2D, présentée en Figure 19, est calculée comme décrit dans la section 2.2. Les interactions interatomiques du réseau cristallin sont traitées comme des ressorts à raideur constante. Dans le cas du graphène, la validité de ce modèle dépend de la précision avec laquelle est décrite la zone d'influence de

chaque vibration atomique, c'est-à-dire quels atomes du réseau sont sensibles au mouvement d'un atome et comment. Pour pouvoir établir quel est le modèle le plus précis on a comparé plusieurs modèles avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Les calculs théoriques basés sur un modèle à constante de force limité aux premiers plus proches voisins (1NNFC, c'est-à-dire 1st Nearest Neighbor Force Constant) montrent un grand désaccord avec les résultats expérimentaux. Ce modèle néglige tous les modes de vibrations complexes qui impliquent plus de deux atomes [Saito1998]. Le nombre de plus proches voisins considéré dans le modèle est alors progressivement augmenté du deuxième au cinquième [Falkovsky2007 ; Falkovsky2008 ; Mohr2007 ; Saito1998] jusqu'à rejoindre un excellent accord avec les résultats expérimentaux. Pour le calcul des modes de vibration du graphène 2D mais également pour les GNR, on utilisera alors un modèle 5NNFC, c'est à dire qui tient compte du couplage jusqu'aux cinquièmes plus proches voisins, comme montré en Figure 19(a) avec les paramètres déterminés par Mohr et al. [Mohr2007].

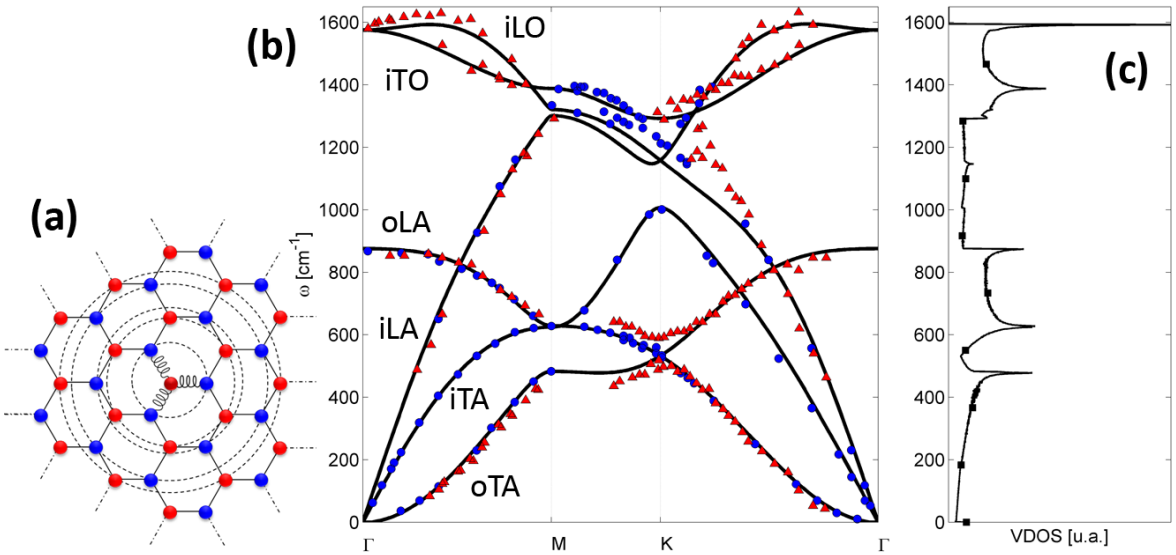

*Figure 19 : (a) Schéma de la zone d'influence de la vibration d'un atome de type A pour le modèle 5NNFC. (b) "Force constant model" appliqué au graphène avec les paramètres utilisés par Mohor et al. [Mohr2007]. Dans l'identification des modes le préfixe "*i*" est utilisé pour les modes dans le plan("in-plane modes") et "*o*" pour ceux hors du plans("out-of-plane modes"). Les symboles correspondent aux mesures expérimentales : cercles bleus [Mohr2007], triangles rouges [Yanagisawa2005]. (c) Densité d'états vibrationnels.*

La précision du modèle est alors montrée en Figure 19(b), où on a superposé la dispersion théorique calculée par le modèle 5NNFC et les points expérimentaux [Mohr2007 ; Yanagisawa2005]. Un très bon accord est obtenu dans presque la totalité

de la BZ mis à part pour les points autour du point K. Ce résultat est prévisible si on tient compte du fait que le 5NNFC est un modèle qui donne une description empirique des vibrations atomiques tout en négligeant les électrons et donc les interactions coulombiennes (voir paragraphe 2.2). Il ne permet donc pas de tenir compte de l'interaction électron/phonon qui a été montrée comme étant non négligeable autour des points K [Ferrari2007 ; Lazzeri2008] et qui cause un léger décalage des fréquences entre les résultats théoriques et expérimentaux.

La relation de dispersion du graphène planaire a été l'objet de plusieurs études théoriques [Falkovsky2008 ; Saito1998] et expérimentales[Yanagisawa2005]. On rappelle juste ici les caractéristiques principales et les questions qui restent ouvertes. Le graphène, comme montré en Figure 19(b), présente six modes de vibration : deux perpendiculaires à la surface du réseau, acoustique et optique, et quatre à l'intérieur du plan, deux acoustiques (transverse et longitudinal) et deux optiques (transverse et longitudinal). La densité d'états vibrationnels (VDOS) qui découle de ces six modes est montrée en Figure 19(c). On identifie deux pics autour de 1580 et 1400 cm^{-1} qui sont caractéristiques de tous les systèmes basés sur graphène et on les rencontre également dans les nanotubes et le graphite. Ces pics, observés à des fréquences similaires en spectroscopie Raman, sont connus respectivement comme les pics G et D. Bien que l'interprétation de ces pics soit un sujet fortement débattu [Ferrari2007 ; Grüneis2003 ; Wirtz2004], il est maintenant accepté que le pic G correspond aux phonons E2g du centre de la BZ [Ferrari2007 ; Tuinstra1970] et que le pic D, dérivant des phonons optiques autour du point K, est associé aux modes de respiration des liaisons sp^2 et nécessite la présence d'un défaut pour être activé via une double-résonance [Ferrari2000 ; Milani2006 ; Thomsen2000 ; Tuinstra1970].

Il faut noter enfin que deux approximations sont utilisées pour le calcul des modes du graphène 2D et le seront aussi pour les GNR. Il a été démontré que les vibrations perpendiculaires au plan et dans le plan peuvent être considérées comme indépendantes [Mounet2005]. Cette approximation permet de calculer séparément les modes hors du plan de ceux dans le plan avec un gain évident de temps et de complexité de calcul. Par ailleurs, les effets du substrat sont négligés. Cette approximation est généralement valable si les interactions atomiques entre le plan de graphène et le substrat sont de type Van der Waals. C'est le cas du graphite [Siebentritt1997] où la distance entre deux couches est plus de deux fois supérieure à

la distance interatomique dans le plan, ce qui explique la faiblesse de l'interaction et donc l'effet négligeable du substrat.

3.3. EFFETS DE BORDS DANS LE GRAPHENE 2D

On a jusqu'à maintenant considéré la vibration du graphène 2D sous l'hypothèse d'un réseau périodique infini. Mais il s'agit évidemment d'une approximation mathématique vu que dans la nature, un plan infini de graphène ne peut pas exister ; les échantillons traités se présentent sous la forme de flocons de dimensions très inhomogènes. L'approximation du plan infini reste valable si le flocon est suffisamment large pour pouvoir négliger les effets des bords, mais devient grossière pour de faibles surfaces. Dans ce dernier cas, les effets de bords influencent fortement les propriétés phononiques, mais aussi électroniques.

Les bords de graphène se présentent sous différentes orientations. Comme montré en Figure 20, on distingue deux types principaux de bords : armchair et zigzag. A ces deux types se rajoutent un nombre infini de possibles alternances de bords armchair et de bords zigzag. Si cette alternance est périodique on parlera de bords mixtes, si elle est complètement aléatoire on parlera de rugosité ou de désordre des bords. Il faut noter que dans la suite on discutera des propriétés vibrationnelles de chaque type de bord, mais, dans la nature, chaque orientation de bord présente une stabilité différente. Il existe donc des profils plus probables et des profils qui, à cause de leur instabilité, sont plus rares à observer [Girit2009]. De plus, selon l'environnement dans lequel il se génère, le bord peut être hydrogéné [Lee2009] ou se restructurer sous différentes formes [Koskinen2008].

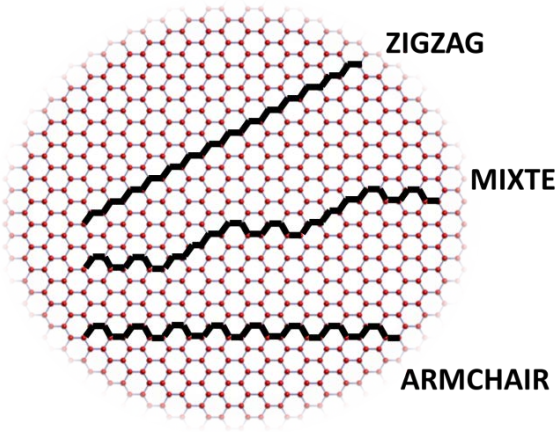

Figure 20 : Types de bords du graphène.

Les effets des bords d'un plan de graphène ont été récemment étudiés par Casiraghi et al. [Casiraghi2009]. L'étude se base principalement sur la spectroscopie des bords et montre que les bords armchair agissent comme des défauts cristallins et sont probablement responsables de la forte intensité du pic D détecté autour de 1350cm^{-1} [Cançado2004]. En accord avec ce résultat, le pic D n'apparait pas dans les spectres Raman des GNF avec des bords uniquement zigzag [Krauss2010]. Dans les sections qui suivent, ce sujet est repris et interprété pour des GNR.

3.4. LES PHONONS DANS LES GNR

3.4.1. **Modélisation et types de GNR**

Trois catégories de rubans sont analysées selon le profil des bords décrits dans la section précédente. Aucune condition aux limites n'est imposée, c'est-à-dire que les atomes aux bords sont libres de vibrer comme dans le cas d'un ruban suspendu. Les rubans sont définis par leur largeur W approximative, calculée comme la distance entre les dimères inférieur et supérieur ou, plus précisément, par le nombre de dimères *n* dans la cellule unité. Dans la suite, chaque GNR sera identifié par le préfixe A, Z ou M pour caractériser le profil des bords et par le nombre de dimères *n*. Les relations entre W et *n* sont données par (3.1) et (3.2)

$$W_{ZGNR} = \frac{1}{2}(n-1)a_0 \tag{3.1}$$

$$W_{AGNR} = \frac{\sqrt{3}}{2}(n-1)a_0 \tag{3.2}$$

où a_0 est la constante du réseau.

Il a été montré par Barnard et al. [Barnard2008] que la distance interatomique dans un réseau cristallin d'un GNF converge rapidement vers celle du graphène 2D en augmentant le nombre d'atomes du flocon. Si elle est valable pour la structure 0D cette considération peut être étendue à la forme 1D des GNR qui s'approche encore plus du graphène 2D. On a donc négligé pour la plupart des calculs la relaxation des GNR et on a utilisé comme distance de liaison celle du graphène 2D (a_0 = 1,42 Å). Les résultats obtenus pour les GNR très étroits peuvent probablement être sensiblement modifiés par la relaxation des bords.

Pour analyser l'impact des bords des GNR sur les propriétés vibrationnelles du réseau, on comparera la VDOS des GNR avec celle du graphène 2D. Cette comparaison sera rendue plus claire en séparant la VDOS des GNR en deux composantes : une composante associée aux vibrations des atomes intérieurs du GNR (centre LVDOS) et une deuxième associée aux vibrations des atomes des bords.

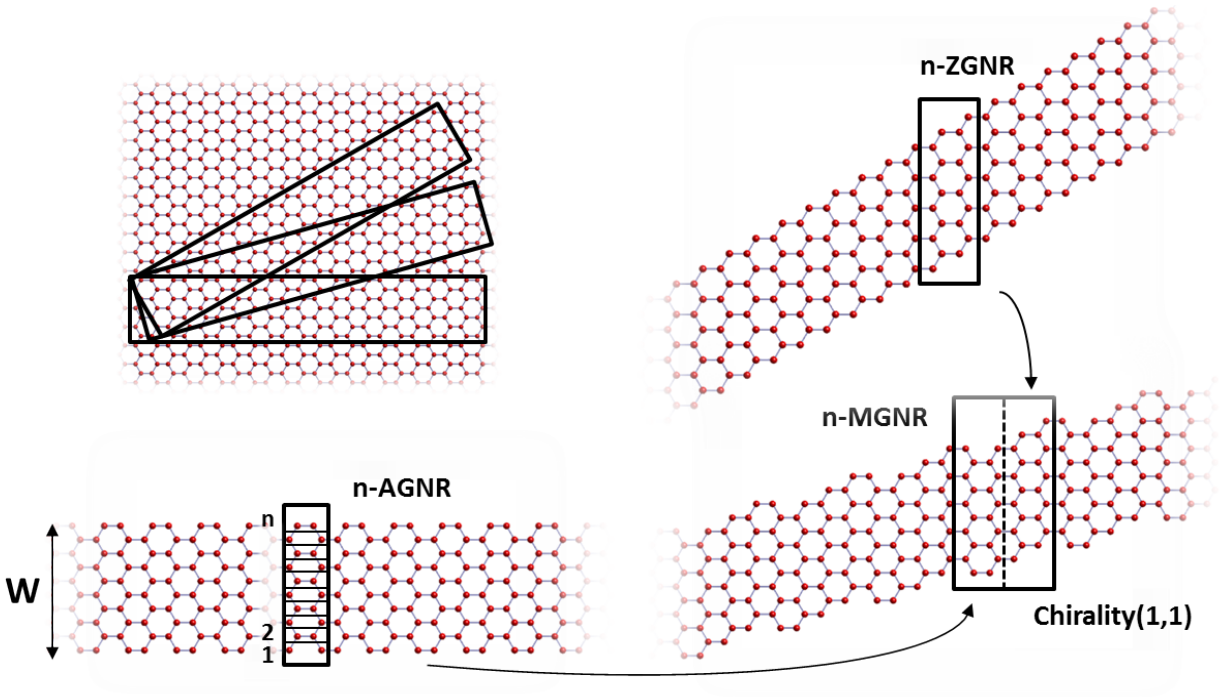

Figure 21 : Classement des GNR par orientation des bords et nombre de dimères

3.4.2. **Modes de vibration des AGNR**

L'étude se focalise maintenant sur l'étude des propriétés vibrationnelles des AGNR. Pour permettre une comparaison entre GNR et graphène 2D il faut choisir un GNR de

largeur minimum de quelques nanomètres. Comme expliqué dans le chapitre précèdent, le nombre de modes de phonons dépend du nombre d'atomes dans la maille élémentaire. Il faut donc un nombre minimum de dimères *n* pour pouvoir comparer les deux VDOS. La Figure 22 illustre cette exigence. En particulier, les relations de dispersion et la VDOS, sont tracées pour un 4-AGNR, un 16-AGNR et un 32-AGNR.

Les graphes montrent bien que le faible nombre de modes obtenus pour des rubans de quelques dimères produit une VDOS fortement discrétisée qui diffère énormément de celle du graphène 2D. Plus la largeur des GNR augmente, plus cette discrétisation s'amenuise et la VDOS se rapproche de celle du graphène. On peut alors comparer les résultats du 32-AGNR avec ceux du graphène 2D. La VDOS pour les deux structures est montrée en Figure 23. Si on observe la courbe de la VDOS du GNR, on voit bien tous les pics de la VDOS du graphène 2D, auxquels se rajoutent plusieurs pics comme ceux autour de 1450 cm^{-1} et de 1350 cm^{-1}. On s'interroge alors sur l'origine de ces vibrations qui existent uniquement pour le ruban.

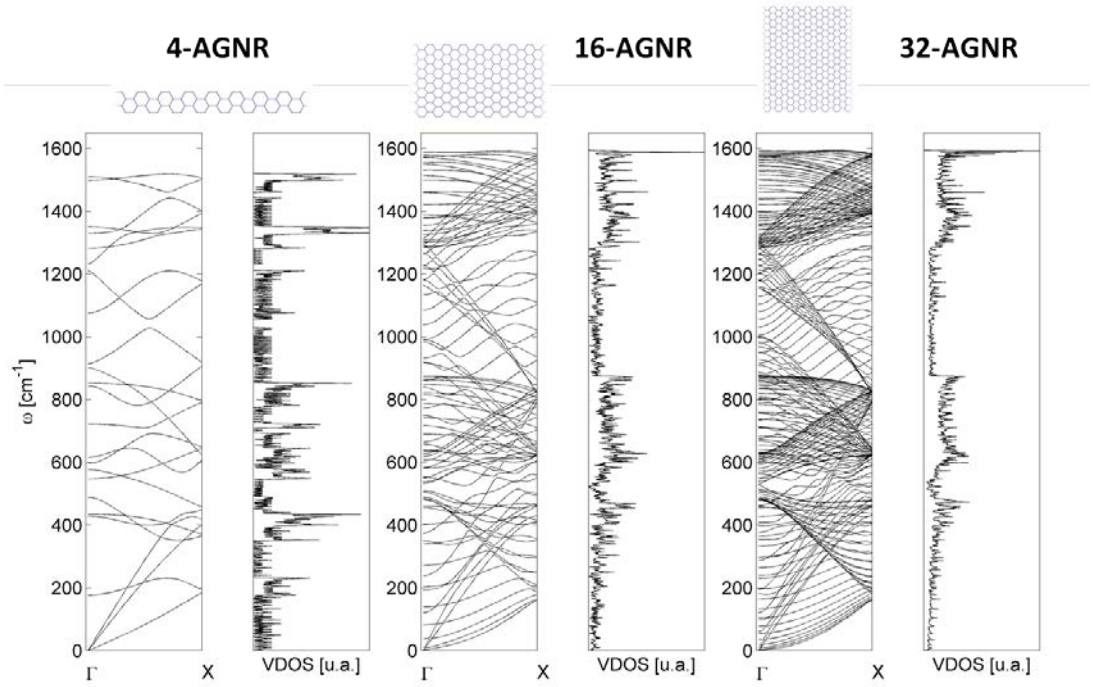

Figure 22 : Relation de dispersion et VDOS pour un 4-AGNR, un 16-AGNR et un 32-AGNR.

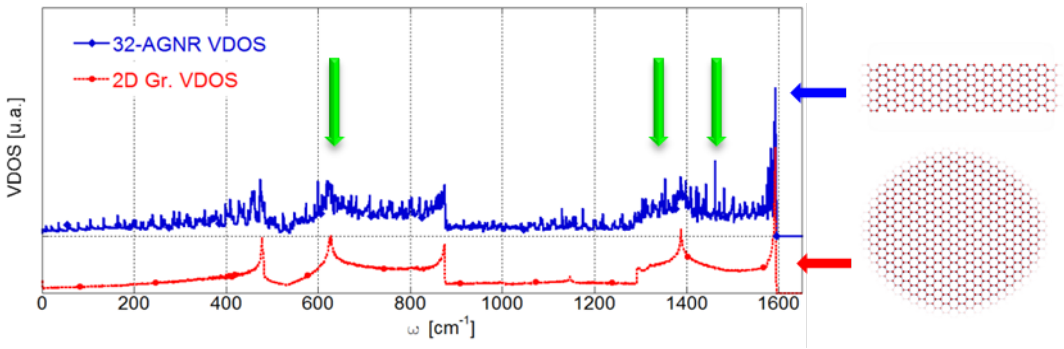

Figure 23 : VDOS calculée pour le graphène 2D et pour un 32-AGNR (décalé).

Pour comprendre ces modes de vibration spécifiques aux AGNR, on analyse la LVDOS associée aux atomes du centre et des bords pour le 32-AGNR. De plus, on peut séparer chaque LDOS en deux composantes : une composante liée aux modes dans le plan et une liée aux modes perpendiculaires au plan. Les quatre courbes sont tracées en Figure 24. Avant de les commenter, mentionnons que dans un travail récent, les spectres Raman des GNR ont été analysés et des différences sensibles par rapport au graphène 2D ont été détectées [Ren2010]. En particulier, un pic à la fréquence 1450 cm^{-1} dépendant de la largeur et de la nature des bords a été identifié. On observe alors une correspondance évidente entre le pic Raman et celui de la VDOS calculée. Si on analyse le pic détecté à 1450 cm^{-1} sur la LDOS de la Figure 24, on remarque qu'il concerne aussi bien des vibrations localisées dans le centre du ruban que des vibrations des bords.

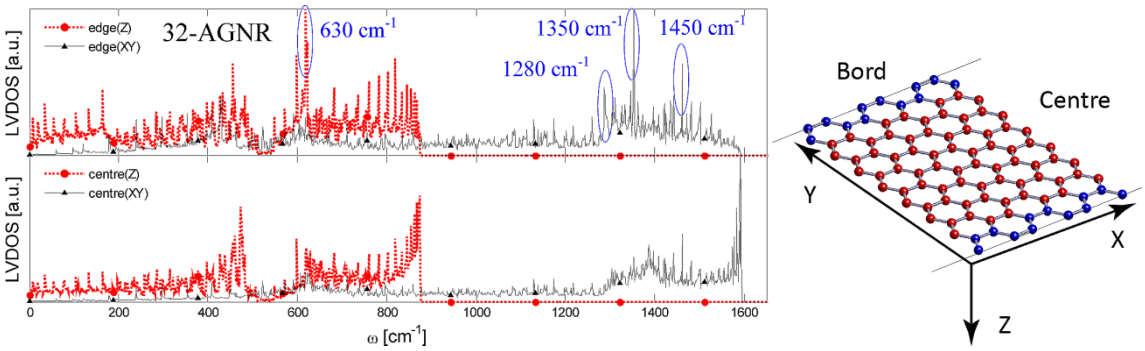

Figure 24 : VDOS localisée aux bords (dans le plan et perpendiculairement au plan) et VDOS localisée au centre (dans le plan et perpendiculairement au plan) pour un 32-AGNR.

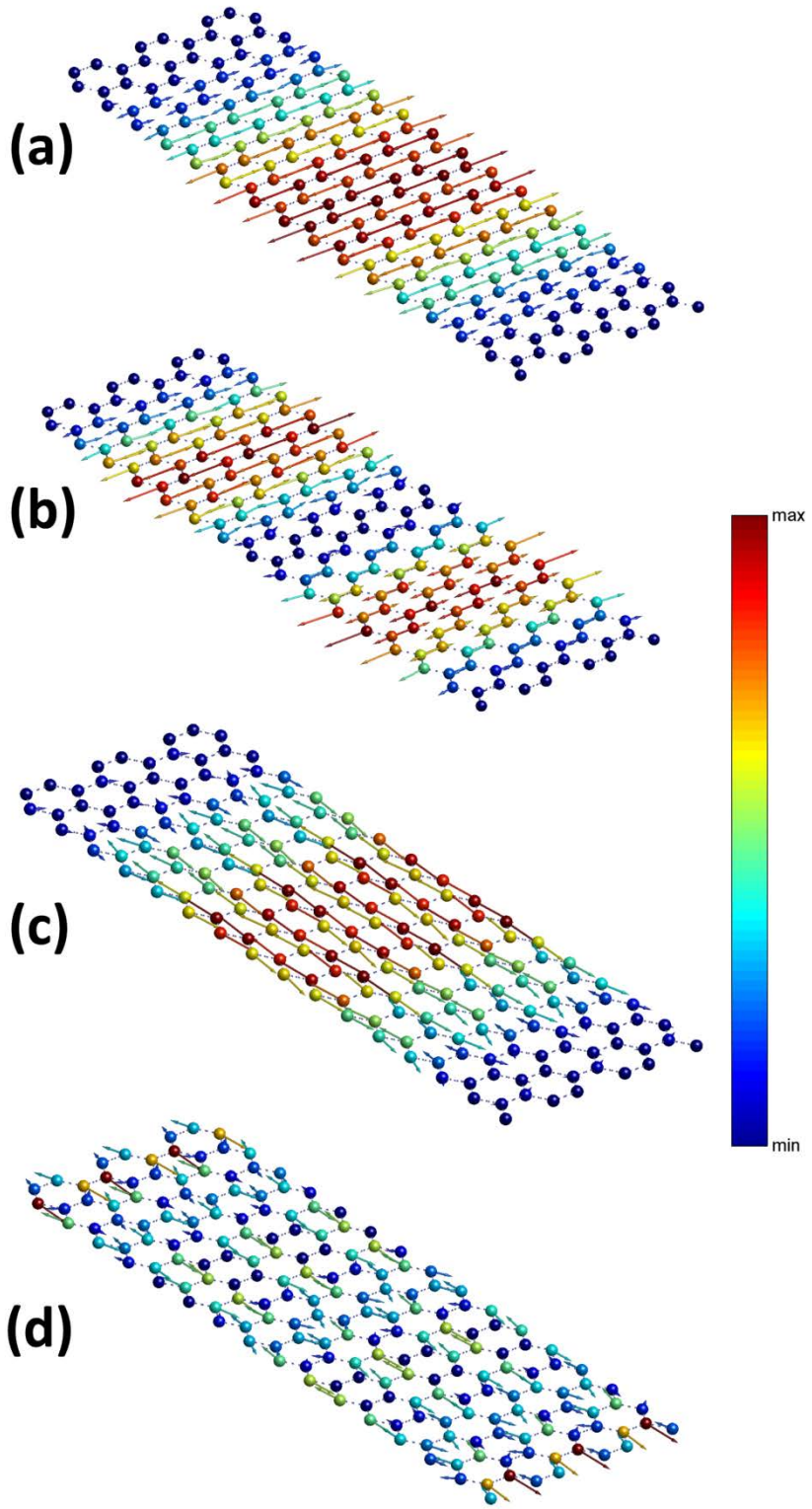

Figure 25 : Exemples de modes de vibration liés à la structure 1D des AGNR (ils n'existent pas dans le graphène 2D, non plus dans les ZGNR) observés autour de 1450 cm^{-1} (32-AGNR). Modes de vibration LO localisés dans la zone centrale (a) et en sous-rubans centraux (b). Modes de vibration TO localisés dans la zone centrale (c) et aux bords (d) du GNR.

Pour comprendre la nature de ces phonons détectés à 1450 cm^{-1} des exemples de modes centraux (a-c) et d'un mode de bord (d) sont schématisés en Figure 25. A cette fréquence se concentrent des modes longitudinaux (a et b) et transverses (c et d).

Un autre point intéressant dans la VDOS est le pic centré à environ 1350 cm^{-1}, c'est-à-dire sur la même fréquence que celle du pic D observé en spectroscopie Raman. Ce pic D a été considéré dans une étude expérimentale récente comme un indicateur de bords armchair en spectroscopie Raman [Casiraghi2009]. A ce propos, un fort pic peut être distingué à cette fréquence sur la LVDOS de bord du 32-AGNR (Figure 24). Les modes correspondants sont associés à des vibrations fortement localisées sur les dimères à l'extrémité de la maille élémentaire. Un exemple de ces modes est présenté en Figure 26 : il s'agit d'un mode similaire à un mode optique et il est surement une conséquence de la symétrie centrale de la cellule élémentaire armchair. Ceci est alors une autre signature des bords AGNR.

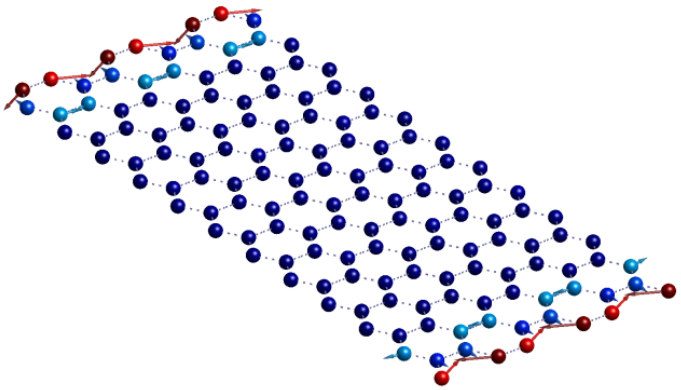

Figure 26 : Exemples de mode de vibration observé autour de 1350 cm^{-1}(32-AGNR). Modes de vibration LO localisés aux bords du GNR.

Si on se concentre maintenant sur la vibration perpendiculaire au plan (courbe rouge en Figure 24) un pic à 630 cm^{-1} peut être facilement identifié dans la LDOS des bords du 32-AGNR. A cette fréquence se concentrent plusieurs modes associés à de fortes oscillations des atomes aux extrémités. En Figure 27 sont montrés plusieurs exemples : en Figure 27(a) et (b) des modes longitudinaux avec une torsion des bords respectivement symétrique et asymétrique, et des modes optiques (c).

Les trois pics observés à 630, 1350 et 1450 cm^{-1} sur la LVDOS de bord n'ont pas une correspondance dans la LVDOS de bord des ZGNR et pourraient être considérés comme des signatures des bords armchair.

On peut noter enfin que les pics à 480 cm^{-1} et 880 cm^{-1} sont associés à des modes centraux et perpendiculaires au plan (voir LVDOS centrale de Figure 24). Ce résultat est tout à fait cohérent vu que ces modes indépendants des bords sont présents également dans la VDOS du graphène 2D.

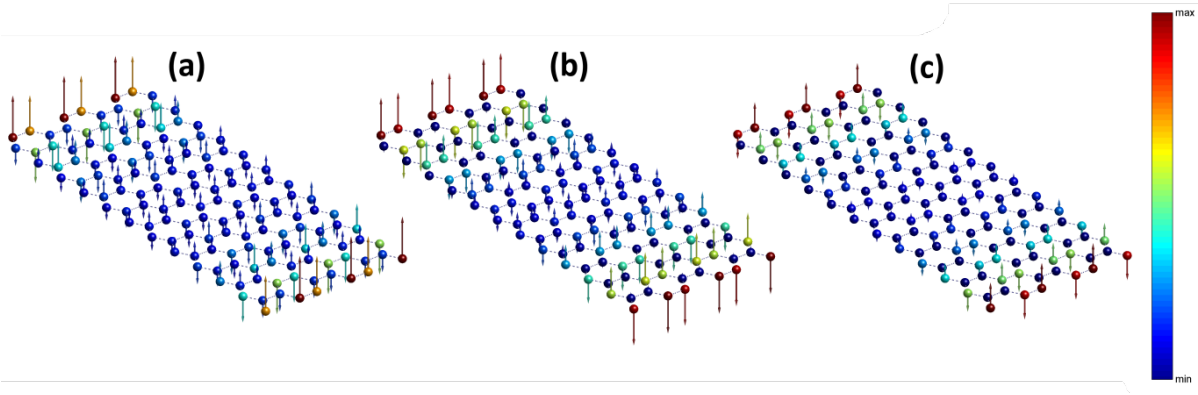

Figure 27 : Exemples de modes de vibration perpendiculaires au plan observés autour de 650 cm^{-1}(32-AGNR).

3.4.3. **Modes de vibration des ZGNR**

L'attention se centre maintenant sur la dynamique de vibration des ZGNR. Une analyse similaire à celle des AGNR est présentée ici.

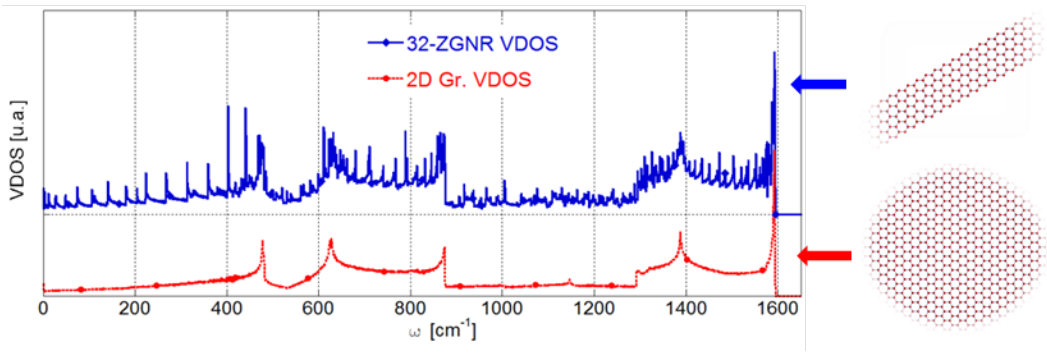

Figure 28 : VDOS calculée pour le graphène 2D et pour un 32-ZGNR (décalé)

Si on compare la VDOS d'un 32-ZGNR avec la VDOS du graphène 2D, la différence entre les deux courbes est évidente. Les deux courbes sont montrées en Figure 28. La VDOS du ruban présente tous les pics caractéristiques du graphène 2D auxquels se rajoutent plusieurs pics supplémentaires. En particulier, deux pics principaux, apparemment caractéristiques des ZGNR peuvent être distingués à basse fréquence. Comme précédemment pour les AGNR, afin de comprendre l'origine de ces pics, on a séparé la VDOS en quatre composantes : LVDOS du centre et de bord divisées

respectivement en modes de vibration dans le plan et perpendiculaires au plan. Les quatre composantes sont tracées en Figure 29. De la LDOS centrale on peut comprendre que les deux pics observés à 400 et 440 cm^{-1} sont associés à des modes de vibration fortement localisés dans le centre du ruban. Ils correspondent principalement à des vibrations perpendiculaires au plan cristallin. L'orientation zigzag des bords est surement à l'origine de ces modes, car aucun de ces pics de faible énergie n'est visible dans la LVDOS centrale des AGNR.

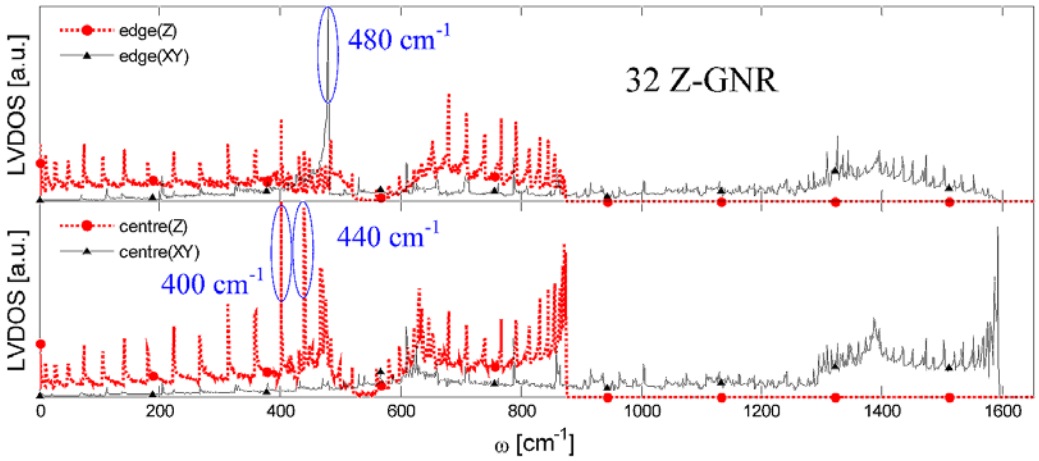

Figure 29 : VDOS localisée aux bords (dans le plan et perpendiculairement au plan) et VDOS localisée au centre (dans le plan et perpendiculairement au plan) pour un 32-ZGNR.

Pour ce qui concerne les modes de bord, il n'existe pas de pic évident dans la composante perpendiculaire de la LDOS comme observé précédemment pour les AGNR. L'analyse peut alors se concentrer sur les modes dans le plan. Concernant ces modes, on observe un pic très net de la LVDOS autour de 480 cm^{-1}. Les fortes vibrations des atomes sur les bords sont donc responsables de ce pic dont l'intensité est liée à la présence de modes longitudinaux et transverses non dégénérés. Dans la Figure 30, on a représenté deux exemples de modes de bord longitudinal (a) et transverse (b). Ce dernier mode avec un mouvement en phase et symétrique par rapport au centre du ruban rappelle le mode appelé de " respiration " dans les nanotubes et il est une signature claire des ZGNR. Enfin les modes supplémentaires observables autour de 400 cm^{-1} et 440 cm^{-1} sont des modes de vibration fortement localisés au centre du ruban (non montrés ici) de manière analogue à ceux montrés en Figure 25(c) pour les AGNR.

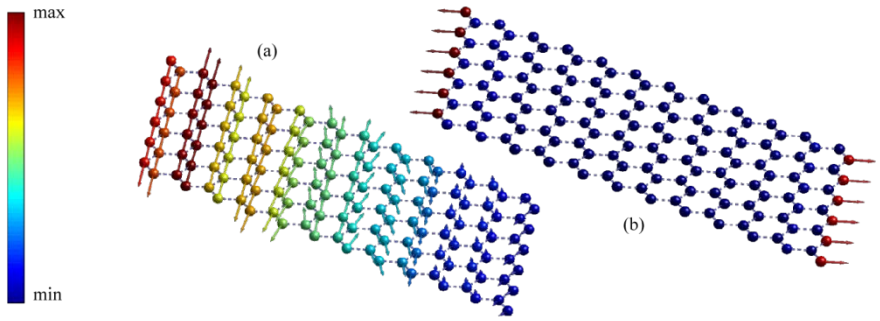

Figure 30 : Exemples de modes de vibration liés à la structure 1D des ZGNR (ils n'existent pas dans le graphène 2D, non plus dans les AGNR) observés autour de 480 cm^{-1} (32-ZGNR)

3.4.4. **Influence de la largeur sur les modes de vibration**

Jusqu'à maintenant, l'étude a été présentée pour un seul AGNR et un seul ZGNR de largeur n = 32 dimères, c'est-à-dire un peu supérieure à 3 nm. Afin de pouvoir généraliser les résultats présentés dans le paragraphe précédent, l'évolution des pics caractéristiques armchair et zigzag en fonction de la largeur du ruban est étudiée. La LVDOS est alors calculée pour les AGNR et les ZGNR de largeur *n* = 16, 32, 56 et 82 dimères.

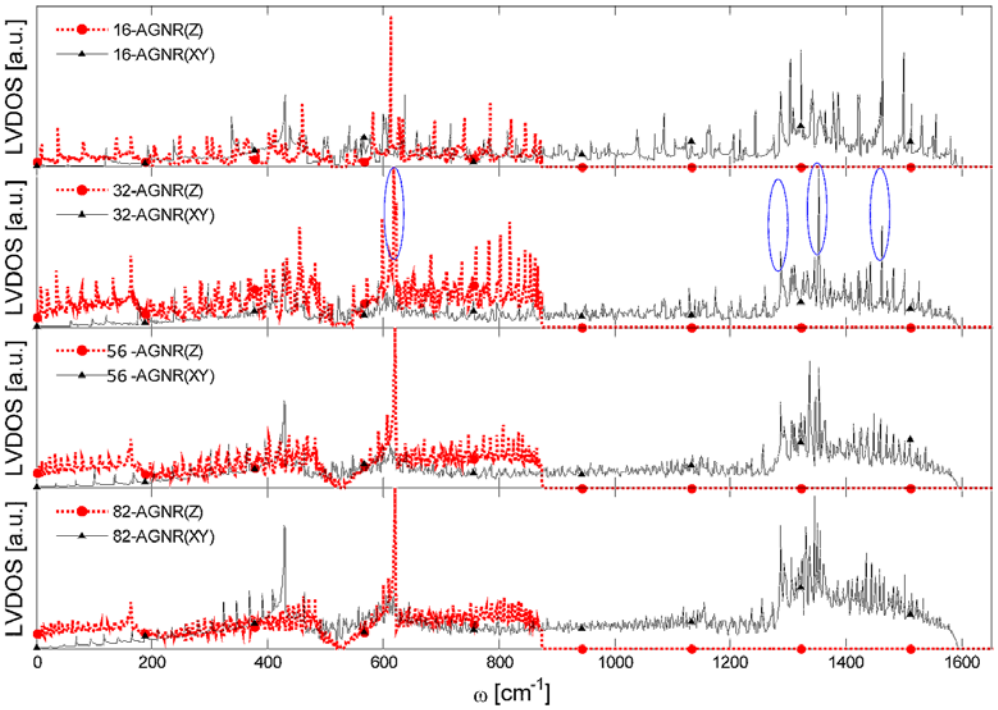

Figure 31 : LVDOS des vibrations dans le plan XY, et perpendiculaire au plan (direction Z) pour un 16-AGNR, 32-AGNR, 56-AGNR et 82-AGNR.

Pour ce qui concerne les AGNR, les courbes sont montrées en Figure 31. On remarque que le pic de faible énergie, observé à environ 630 cm^{-1} et associé aux vibrations des atomes de bords perpendiculaires au plan, reste élevé indépendamment de la largeur. Les pics observés à plus haute énergie dans les 32-AGNR (1350 cm^{-1} et 1480 cm^{-1}) apparaissent beaucoup plus sensibles à la largeur et ne peuvent pas être considérés comme typiques de tous les AGNR.

Pour ce qui concerne les ZGNR, les courbes sont présentées en Figure 32. La vraie signature remarquable dans la LVDOS pour des bords zigzag est le pic observé à 480 cm^{-1}. Il est le seul qui reste important et à la même fréquence indépendamment de la largeur du ruban. Ces modes, associés à la vibration dans le plan des atomes de bord, ne sont pas affectés par la largeur du ruban. À plus haute énergie, il n'est pas possible de généraliser, l'intensité des pics ainsi que leur fréquence étant fortement sensibles à la largeur du ruban.

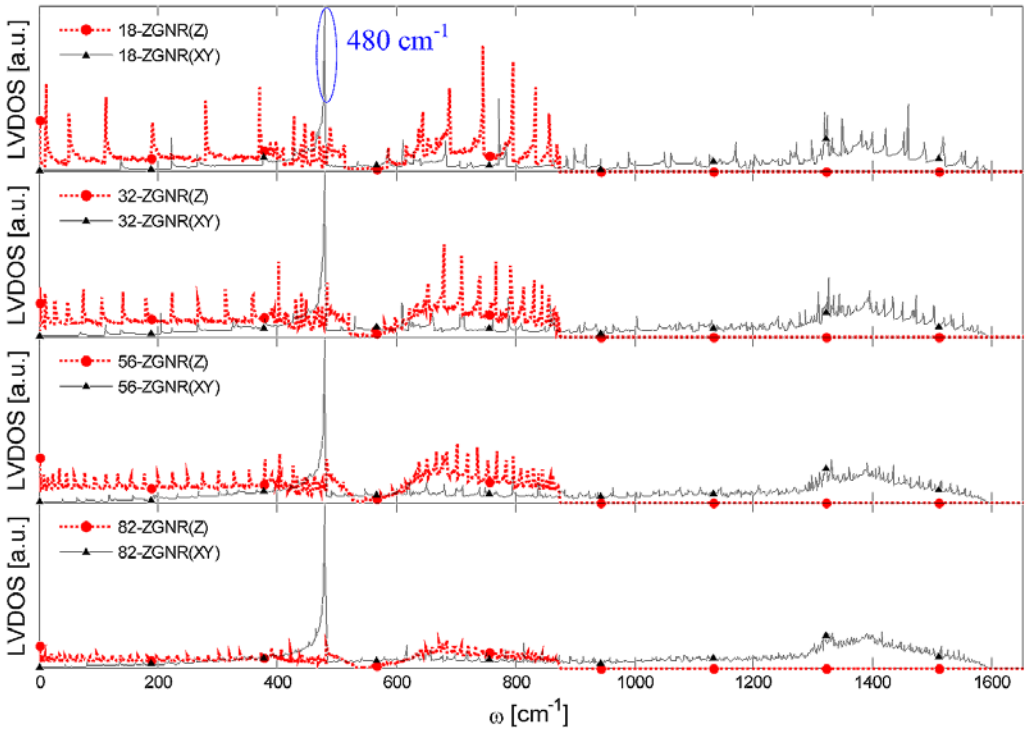

Figure 32 : LVDOS des vibrations dans le plan XY, et perpendiculaire au plan (direction Z) pour un 16-ZGNR, 32-ZGNR, 56-ZGNR et 82-ZGNR.

Finalement, chaque type de GNR, armchair ou zigzag, présente clairement dans sa LVDOS un pic tout à fait caractéristique qui se manifeste à fréquence constante quelle que soit la largeur du ruban.

- AGNR : un pic à 630 cm^{-1}.

- ZGNR : un pic à 480 cm^{-1}.

Du point de vue expérimental, ces modes ne sont pas accessibles aux caractérisations Raman, mais devraient pouvoir être observés par IETS.

3.4.5. Modes de vibration des GNR à bords mixtes ou rugueux.

On a jusqu'à maintenant focalisé l'étude sur des GNR avec un profil de bords purement armchair ou purement zigzag. Pour mettre en évidence les différences fondamentales entre les deux profils, on a tracé sur la même figure, la Figure 33, les LVDOS centrale et de bord pour un 32-AGNR et 32-ZGNR. Selon les résultats ci-dessus, on peut résumer que les GNR avec des bords armchair et zigzag parfaits présentent des pics très spécifiques dans leur LVDOS à 480 et 630 cm^{-1}, respectivement.

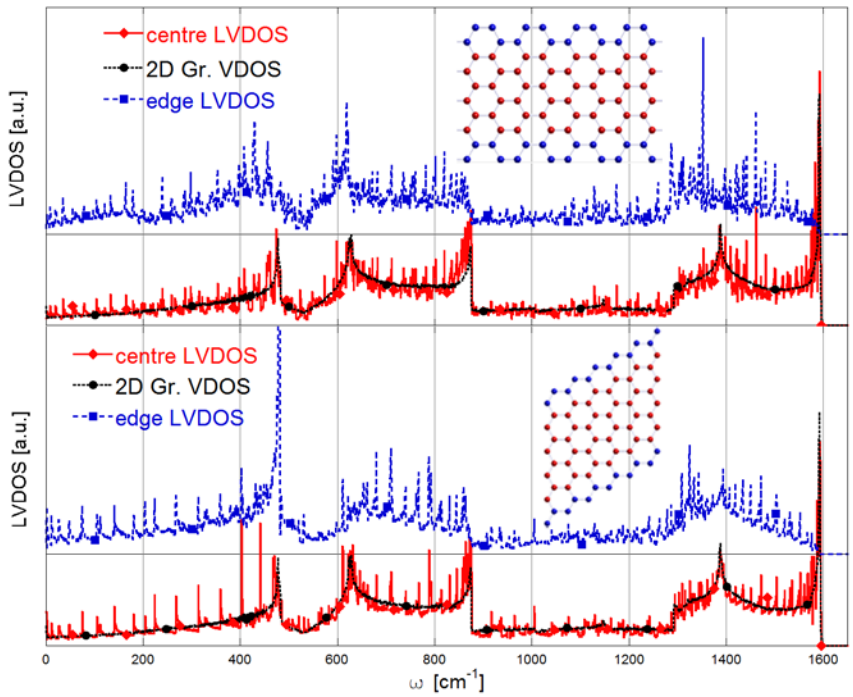

Figure 33 : LVDOS centrale et de bord pour un 32-AGNR et un 32-ZGNR. A l'intérieur les deux zones sur lesquelles est calculée la LVDOS.

Ici, nous étudions le comportement de ces pics lorsque la périodicité des bords parfaits et infinis des rubans AGNR et ZGNR est interrompue par des discontinuités du réseau cristallin, discontinuités qui sont modélisées ici comme des bords mixtes, c'est-à-dire une succession périodique de profils armchair et zigzag. Il s'agit d'une approximation pour s'approcher d'un modèle de GNR plus réaliste où même les

rubans de plus haute qualité présentent des discontinuités sur les bords que génériquement on appelle désordre de bord. On veut comprendre alors si ces discontinuités modifient sensiblement les pics caractéristiques et comment. En particulier, s'il existe une règle de proportionnalité entre l'intensité des pics et ces discontinuités, les pics ne fourniraient pas uniquement des informations sur le type de bord mais aussi sur la quantité ou plus précisément la proportion entre bords armchair et zigzag.

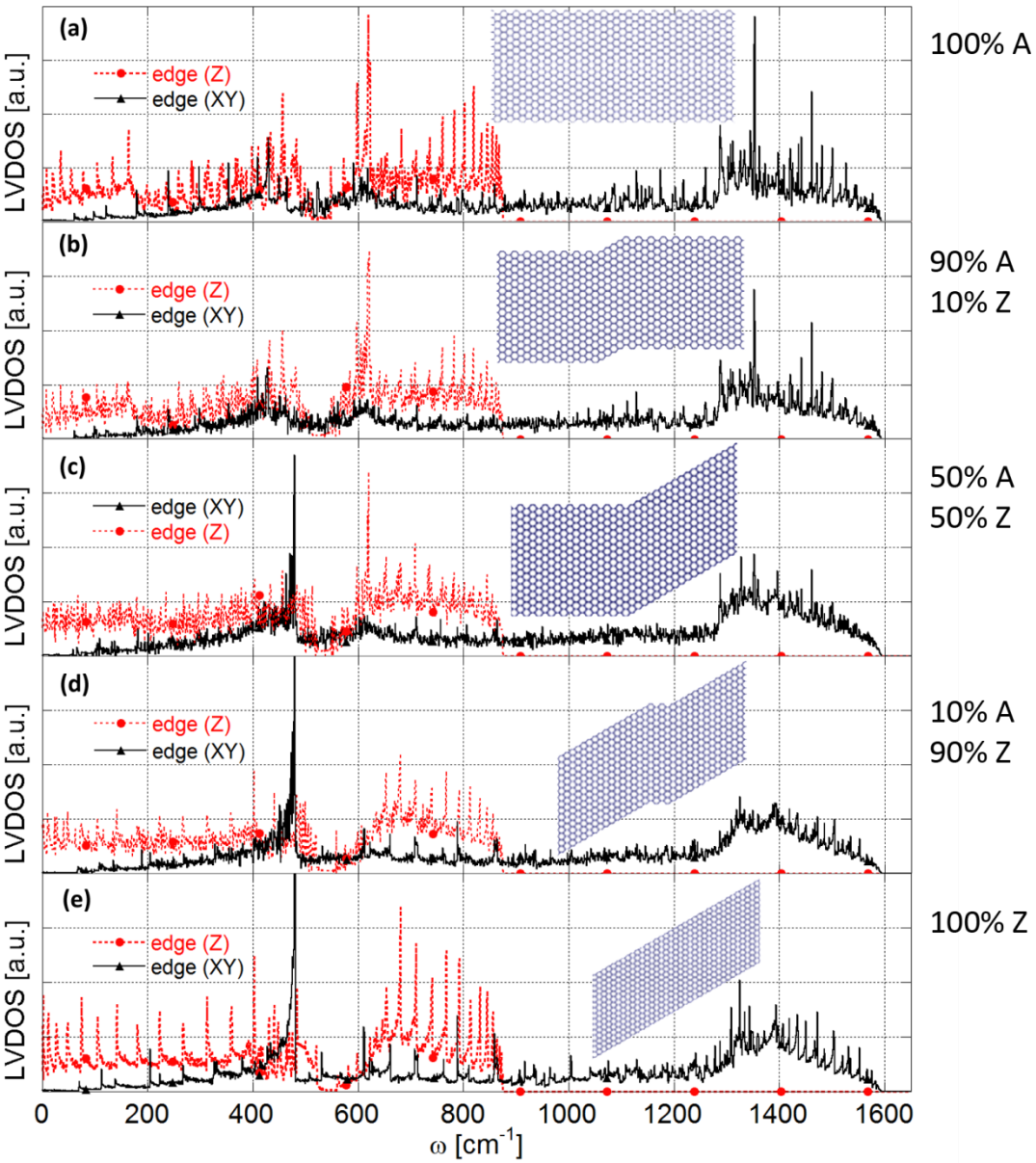

Figure 34 : LVDOS perpendiculaire au plan (ligne rouge pointillée) et dans le plan (ligne noire) pour un 32-GNR de type : (a) AGNR, (b) MGNR avec des bords 10% zigzag et 90% armchair, (c) MGNR 50% zigzag et 50% armchair, (d) MGNR 90% zigzag et 10% armchair, (e) ZGNR. La

En Figure 34 est montrée la LVDOS associée aux vibrations des atomes de bord pour cinq types de 32-MGNR. Chaque LVDOS est séparée en composantes dans le plan et perpendiculaire au plan. Il faut observer ces composantes indépendamment car l'aire de chaque courbe est normalisée à 1. Pour permettre la comparaison, chaque ruban contient le même nombre d'atomes et présente la même longueur de maille élémentaire. LVDOS associée aux vibrations des atomes de bord. La transition d'AGNR parfait à ZGNR parfait est clairement illustrée en faisant varier le pourcentage des bords de 100% armchair à 100% zigzag. La hauteur des deux pics spécifiques (armchair ou zigzag) est fortement corrélée au pourcentage du profil des bords. Ce comportement n'est pas limité aux cinq rubans pris en compte dans la Figure 34 mais a été observé également sur un ensemble beaucoup plus grand de rubans non représentés ici. Il est une confirmation supplémentaire que l'intensité relative de ces deux pics peut caractériser la nature des bords des GNR.

Le résultat obtenu pour des GNR mixtes suggère alors l'effet de la rugosité des bords sur la VDOS. Dans les GNR qui présentent une forte rugosité de bord, les pics spécifiques sont fortement atténués et difficilement identifiables. Plus la qualité des bords d'un AGNR ou un ZGNR s'améliore plus les pics caractéristiques se manifestent.

3.5. MODES DE VIBRATION DES GNFS

L'attention se centre maintenant sur la dynamique de vibration des GNFs avec l'objectif de comprendre si la longueur limitée d'un ruban peut affecter les caractéristiques de la VDOS et en particulier les modes spécifiques observés dans les rubans avec un profil parfaitement zigzag ou armchair. Dans ce but, on a calculé la LVDOS pour un 32-AGNR limité en longueur. En d'autres termes, la LVDOS est calculée pour des GNF de même largeur que celle des GNR précédents ($n = 32$), mais pour différentes longueurs finies. Les structures des GNF, illustrées en Figure 35, sont modélisées simplement comme des séquences finies de cellules élémentaires avec des bords armchair. Nous présentons ici les résultats obtenus pour deux GNF de dimensions $4\ \text{nm} \times 8\ \text{nm}$ et $4\ \text{nm} \times 13\ \text{nm}$ qui correspondent respectivement à une séquence de 20 et 30 cellules élémentaires. Les résultats pour les deux GNF sont

montrés en Figure 35 où la LVDOS est séparée encore une fois en vibrations centrales et en vibrations de bord. Seules les vibrations des atomes des bords supérieurs et inférieurs armchair sont utilisées pour calculer la LVDOS de bord. On a pu constater que pour des GNF de longueur de quelques nanomètres (non montrés ici), les modes spécifiques des AGNR ne sont pas identifiables. Les pics spécifiques armchair observés à 1380 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} commencent à apparaitre pour le GNF de la Figure 35(a) (4 nm × 8 nm). Cependant, ces pics ne sont pas dominant et leur intensité est beaucoup plus faible que dans le cas des AGNR. La faible intensité de ces pics est liée à la limite imposée sur la longueur. En fait, lorsqu'on augmente la longueur du GNF, les pics spécifiques apparaissent plus clairement, comme montré pour le deuxième GNF présenté sur la Figure 35(b), c'est à dire le GNF 4 nm × 13 nm. Dans ce cas, la VDOS est faiblement affectée par la longueur finie et devient similaire à celle du 32-AGNR.

A partir des résultats pour les GNF, on peut déduire que la longueur finie n'affecte pas la dynamique vibrationnelle des GNR si le ruban est de longueur supérieure à environ 10 nm. Pour des rubans courts, les pics spécifiques armchair voient leur intensité diminuer rapidement jusqu'à disparaitre totalement pour des longueurs de quelques nanomètres.

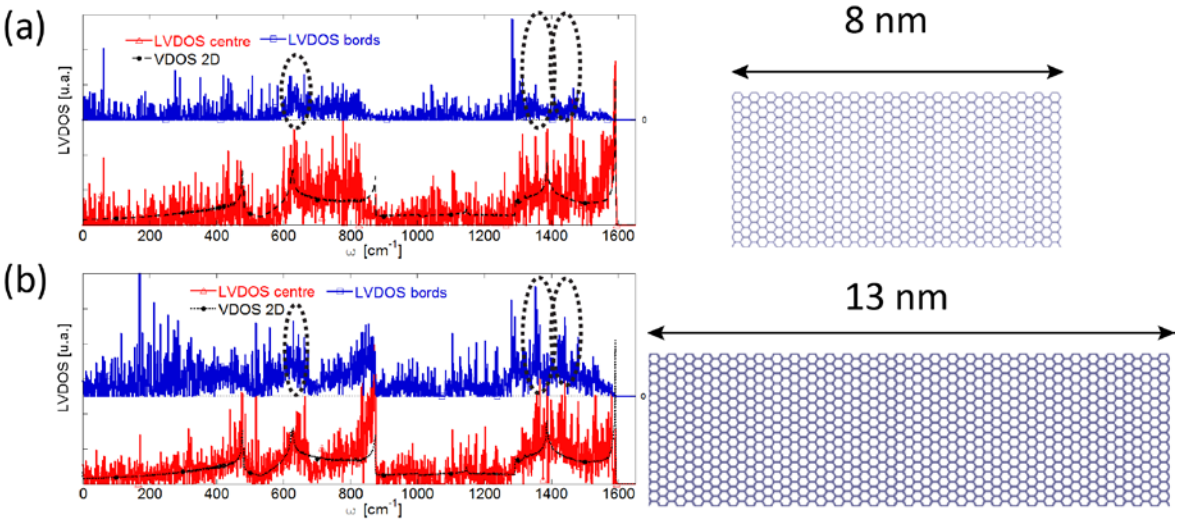

Figure 35 : LVDOS centrale et de bord pour un 32-GNF de longueur 8 nm (a) et un 32-GNF de longueur 13 nm (b) (les bords supérieur et inférieur sont de type armchair). En pointillé la VDOS du graphène 2D.

3.6. CONCLUSION

Le modèle 5NNFC a été utilisé pour étudier les propriétés vibrationnelles des GNR. Le modèle permet de décrire avec une bonne précision les modes des phonons dans les nanostructures de graphène. L'analyse détaillée de la VDOS locale a permis d'identifier certains pics spécifiques aux AGNR et aux ZGNR. Ces modes, observés respectivement à 630 et 480 cm^{-1}, sont liées à des vibrations localisées sur les bords qui pourraient être vérifiées expérimentalement par IETS. On a démontré pour ces pics que leur intensité est indépendante de la largeur du ruban et qu'elle reste significative pour des rubans avec des bords mixtes. Enfin, pour voir apparaitre ces pics, une longueur minimale d'environ 10 nm a été établie. La nature des bords du ruban peut alors être identifiée en examinant la courbe de la VDOS locale

Chapitre 4

Transport de Phonons

Contenu

4.1. Introduction 74
4.2. Les dispositifs considérés 75
4.3. Influence de la largeur 78
4.4. Influence de l'orientation des bords 79
4.5. Influence de la rugosité des bords 83
4.5.1. Effet de la qualité des bords 83
4.5.2. Effet de la longueur 85
4.5.3. Effet de la rugosité profonde 87
4.6. Influence des défauts cristallins intrinsèques ou générés sur le transport thermique 89
4.7. Influence des jonctions sur le transport thermique 90
4.8. Conclusion 92

4.1. INTRODUCTION

Après l'analyse détaillée des modes de phonons dans les GNR, l'étude se concentre maintenant sur le transport de ces modes à l'intérieur de la structure. Plusieurs travaux ont déjà montré le caractère planaire des modes de phonons dans une couche de graphène 2D [Saito2007] et montré en termes de conductivité thermique la différence avec le graphite [Nika2009a]. Avec les GNR, le transport thermique planaire caractéristique du graphène subit une quantification supplémentaire et passe de 2D à 1D. Mais il existe un nombre infini de structures différentes de GNR, dont le transport thermique dépend. La variabilité sur la structure des GNR vient principalement de l'orientation des bords, de leur largeur mais aussi de la présence de défauts, jonctions etc.

De là nait l'exigence d'utiliser un modèle atomistique pour décrire le transport des phonons dépendant de la structure particulière du GNR. Plusieurs travaux ont donné une première description du transport par l'approche de la dynamique moléculaire [Guo2009 ; Hu2009] ou par l'approche NEGF [Lan2009], tentant d'expliquer le rôle de la structure sur les propriétés thermiques. Dans le travail de Nika et al. [Nika2009b] par exemple, une première analyse des effets de bord sur le transport thermique a été développée. Cependant, plusieurs aspects du transport thermique restent encore à clarifier et il manque une étude systématique qui donne une vision d'ensemble sur la dépendance des propriétés thermiques de la structure cristalline des GNR. Cela constitue l'objectif de ce chapitre.

Dans ce qui suit, les propriétés thermiques sont explorées en simulant le transport des phonons dans le formalisme des NEGF, comme expliqué dans le chapitre 2. Ce formalisme permet d'accéder aux principales propriétés thermiques comme la fonction de transmission des phonons, le flux de phonons, la conductance et la conductivité thermique des GNR. Ces propriétés sont alors évaluées en fonction des différents types de structures. En particulier, on essaie de comprendre quels sont les rubans qui conduisent mieux la chaleur entre les AGNR, ZGNR et MGNR, et d'expliquer quel rôle jouent les bords et quels sont les effets sur le transport lorsque le réseau cristallin n'est pas parfait. Les imperfections du réseau peuvent correspondre à du désordre de bord ou des lacunes atomiques aléatoires à l'intérieur du ruban. Enfin,

on analyse l'impact sur le transport lorsque deux GNR de largeur différente sont mis en série.

4.2. LES DISPOSITIFS CONSIDERES

Pour la simulation du transport des phonons, on considère le système schématisé en Figure 36. Le ruban est divisé en trois parties fondamentales : deux contacts (de gauche et de droite) et une zone qu'on appelle région active, qui relie les deux contacts. Comme expliqué dans le chapitre 2, pour la simulation du transport via le formalisme des NEGF et en particulier pour calculer les SE, les contacts sont supposés semi-infinis. C'est-à-dire que dans les simulations les contacts sont supposés être des rubans de longueur infinie qui présentent généralement la même maille élémentaire que dans la région active. Chaque contact est supposé être couplé à un réservoir d'énergie externe qui fixe une température constante et uniforme sur le contact. Si un gradient de température ΔT est imposé entre les contacts de gauche et de droite, un flux thermique part du contact chaud, traverse la région active et rejoint le contact froid, comme montré en Figure 36. La structure du GNR de la zone active peut alors être transparente ou bloquer le passage de phonons, en modulant par conséquent la conductance thermique.

Ayant défini les trois régions, on peut alors classer les GNR simulés en deux catégories :

a. "Super réseaux". Si la maille élémentaire de la région active est identique à celle des contacts et sans défaut, le GNR devient alors une structure 1D infinie et parfaitement périodique étant donné que les deux contacts sont semi-infinis. La particularité de cette catégorie de structure est que la conductance thermique est indépendante de la longueur (si on reste en régime de transport balistique). La conductance thermique est liée uniquement à la transmission entre deux mailles consécutives. Cette transmission sera valable ensuite pour tout le système étant donné que la structure se répète périodiquement sans défaut.

b. "Système 0D". Si la région active diffère des contacts, par exemple dans le cas de GNR à bords rugueux, la conductance thermique est modulée par la région active et elle dépend donc de sa longueur.

Dans les deux cas, les simulations ne tiennent pas compte des interactions des phonons et elles se placent dans le cas d'un transport en régime balistique. La longueur des rubans simulés doit donc rester largement au-dessous du libre parcours moyen des phonons λ_{PH} et on doit se placer à des températures pas trop élevées. Ces conditions ne limitent pas vraiment le spectre des structures simulables. Dans un travail récent, le libre parcours moyen a été mesuré expérimentalement dans le graphène 2D à environ 775 nm à température ambiante [Ghosh2008]. On s'attend bien sûr à ce que le λ_{PH} soit sensiblement plus faible dans les GNR, mais on espère tout de même qu'il reste supérieur à 100 nm, ce qui valide l'hypothèse de transport balistique dans nos calculs.

Dans la suite, on montrera de préférence la conductance thermique au lieu de la conductivité thermique. La conductivité thermique κ peut généralement être calculée à partir de la conductance thermique K selon la relation

$$\kappa = K\frac{l}{S} = K\frac{l}{Wd_0} \tag{3.3}$$

où l est la longueur du ruban et S sa section. S peut être définie comme le produit largeur W fois l'épaisseur d_0. Il est complexe de définir l'épaisseur d'un GNR. Cependant, on peut l'évaluer raisonnablement comme la distance entre deux plan de graphène dans le graphite, c'est-à-dire $d_0 = 3{,}5$ Å.

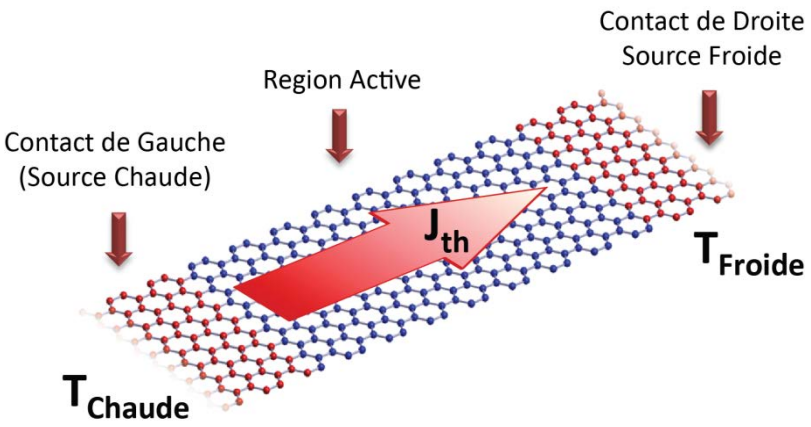

Figure 36 : Schéma du dispositif simulé.

Courant et conductance thermique sont calculés via les formules (2.42) et (2.45). Les deux dérivent d'une grandeur fondamentale : la fonction de transmission calculée ici

par la méthode des NEGF (équation (2.43)). Au niveau du transport, la fonction de transmission a une importance clé. En termes simples, elle exprime en fonction de l'énergie le nombre de phonons qui traversent la région active. La fonction de transmission intègre alors deux concepts : pour une énergie donnée, elle exprime à la fois le nombre de phonons et le coefficient de transmission pour ces modes. Pour une estimation simple, en négligeant les effets quantiques on fait souvent l'approximation d'un coefficient de transmission égal à 1, c'est-à-dire que tous les modes sont passants ; la fonction de transmission est alors directement déductible de la relation de dispersion des phonons. Ici, la transmission des phonons est calculée par l'approche des NEGF. Cependant, si une telle approche est appliquée à des systèmes parfaitement périodiques et sans défaut, elle donne des résultats similaires et on peut clairement observer une relation directe entre la fonction de transmission et la relation de dispersion.

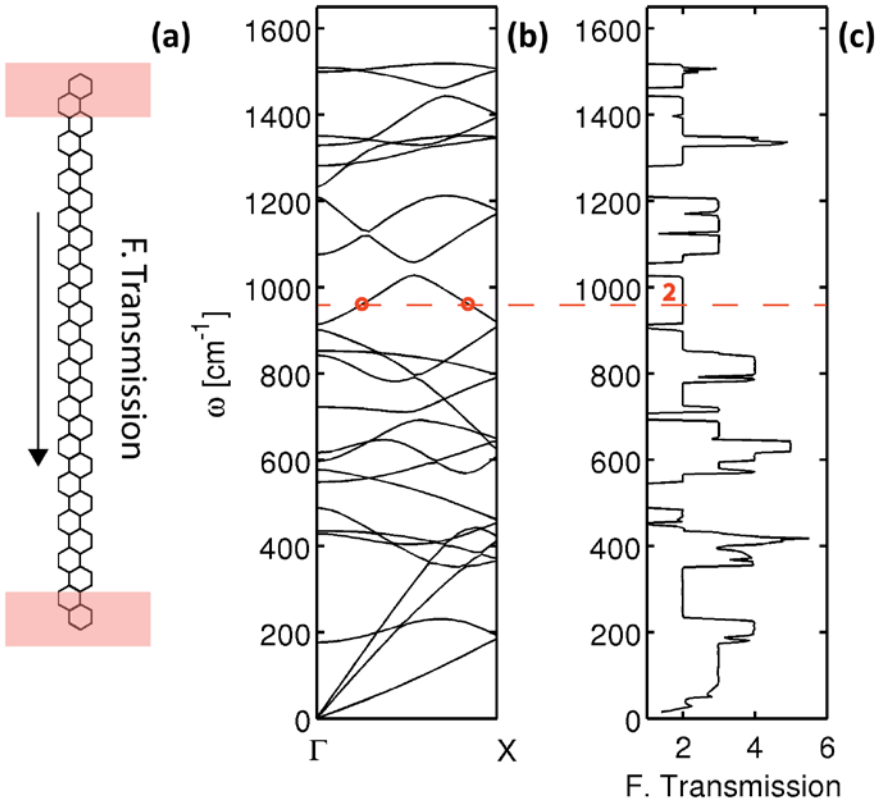

Figure 37. (a) Schéma du 4-AGNR simulé. (b) Relation de dispersion du 4-AGNR. (c) Fonction de transmission en fonction de l'énergie pour le 4-AGNR.

Un exemple est montré en Figure 37. Pour la structure simple de la Figure 37(a) (4-AGNR), on a tracé la relation de dispersion en Figure 37(b) et la fonction de

transmission en Figure 37(c). On peut clairement reconnaitre que dans cette structure sans défaut et périodique la fonction de transmission, à une fréquence donnée, vaut exactement le nombre de modes dans la relation de dispersion. Le coefficient de transmission vaut alors approximativement 1 et tous les modes sont passants. Cette approximation est cependant valable uniquement pour des systèmes périodiques et sans défaut. Dans des systèmes plus complexes, le coefficient de transmission peut fortement décroitre jusqu'à bloquer complètement la transmission de certains phonons.

4.3. INFLUENCE DE LA LARGEUR

Le premier objectif est de comprendre l'évolution des propriétés thermiques en fonction des dimensions du ruban. Dans cette première étude, le réseau des GNR est supposé parfait et périodique. Comme expliqué dans la section précédente, dans ce cas la conductance thermique est indépendante de la longueur ; il est donc intéressant de se concentrer sur l'effet de la largeur. En Figure 38(a), on a tracé la conductance thermique en fonction de la température pour différentes largeurs de AGNR : de 0,5 nm à 5 nm. Si l'augmentation de la conductance thermique avec l'élargissement du ruban était attendue, une relation aussi parfaitement linéaire n'était pas a priori prévisible. En Figure 38(b), la conductance thermique à 300 K est tracée en fonction de la largeur. Mis à part pour les faibles largeurs ($W < 1$ nm), la conductance thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la largeur des AGNR. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur, la conductance augmente de 1,2 nW K^{-1} à 15 nW K^{-1} pour des rubans de largeur respective 1 nm et 10 nm. Si les deux AGNR sont de longueur 100 nm la conductivité thermique varie alors d'environ 342 W m^{-1} K^{-1} à 428 W m^{-1} K^{-1} et pour des longueurs de 1 µm la conductivité varie de 3420 W m^{-1} K^{-1} à 4280 W m^{-1} K^{-1}, valeurs qui s'approchent de la valeur de conductivité thermique de 5000 W m^{-1} K^{-1} mesurée sur un échantillon de graphène 2D suspendu [Balandin2008 ; Ghosh2010]. La raison de cette tendance est simple : l'augmentation de la largeur augmente le nombre d'atomes dans la maille élémentaire et par conséquent aussi le nombre de modes de vibration (voir Figure 22). Une augmentation de la largeur conduit alors à une augmentation proportionnelle du nombre de phonons. Etant donné

qu'ils sont tous passants, la conductance thermique augmente également de façon linéaire.

Les résultats obtenus pour des largeurs $W < 1$ nm font sensiblement exception. Pour ces GNR, la largeur est si réduite que la quantification lié au faible nombre de phonons (voir Figure 37) détruit la relation proportionnelle largeur-conductance. Cependant, ce résultat reste purement indicatif car pour un nombre si faible d'atomes la relaxation des liaisons atomiques peut sensiblement modifier les résultats.

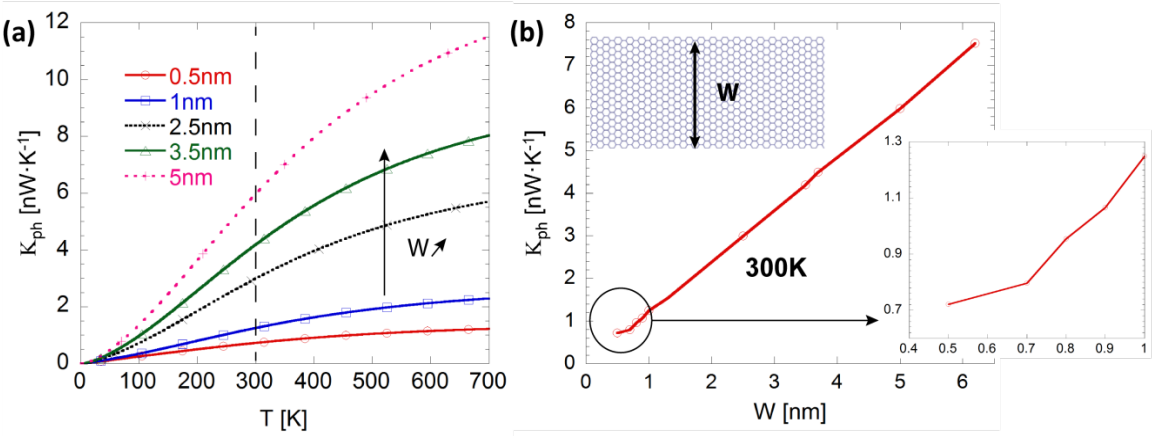

Figure 38 : (a) Conductance thermique en fonction de la température pour des AGNR de largeur qui varie entre 0,5 nm et 5nm. (b) Conductance thermique à 300 K en fonction de la largeur W. Dans l'insert la courbe est zoomée pour W < 1 nm.

4.4. INFLUENCE DE L'ORIENTATION DES BORDS

On analyse ici l'effet des bords sur le transport thermique, ou plus précisément l'effet de la chiralité des rubans. Pour ce faire, on a comparé d'abord trois types de rubans : AGNR, ZGNR et MGNR de chiralité (1,1). La conductance thermique à 300 K pour les trois types de GNR en fonction de la largeur W est montrée en Figure 39. La largeur des rubans est définie ici comme la distance entre les dimères du bord supérieur et inférieur sur l'axe perpendiculaire au transport. Dans le cas des MGNR, où on peut identifier une largeur pour les parties AGNR W_A et une autre pour les parties zigzag W_Z, la plus faible des deux est considérée, c'est-à-dire W_Z.

De la Figure 39(a), on peut déduire qu'à largeur identique les ZGNR sont les rubans qui conduisent le mieux la chaleur et les AGNR sont les plus mauvais conducteurs. La conductance des MGNR est entre les deux mais s'approche particulièrement de la

courbe de conductance des AGNR. Ce sont dans ce cas les fractions AGNR qui limitent le transport.

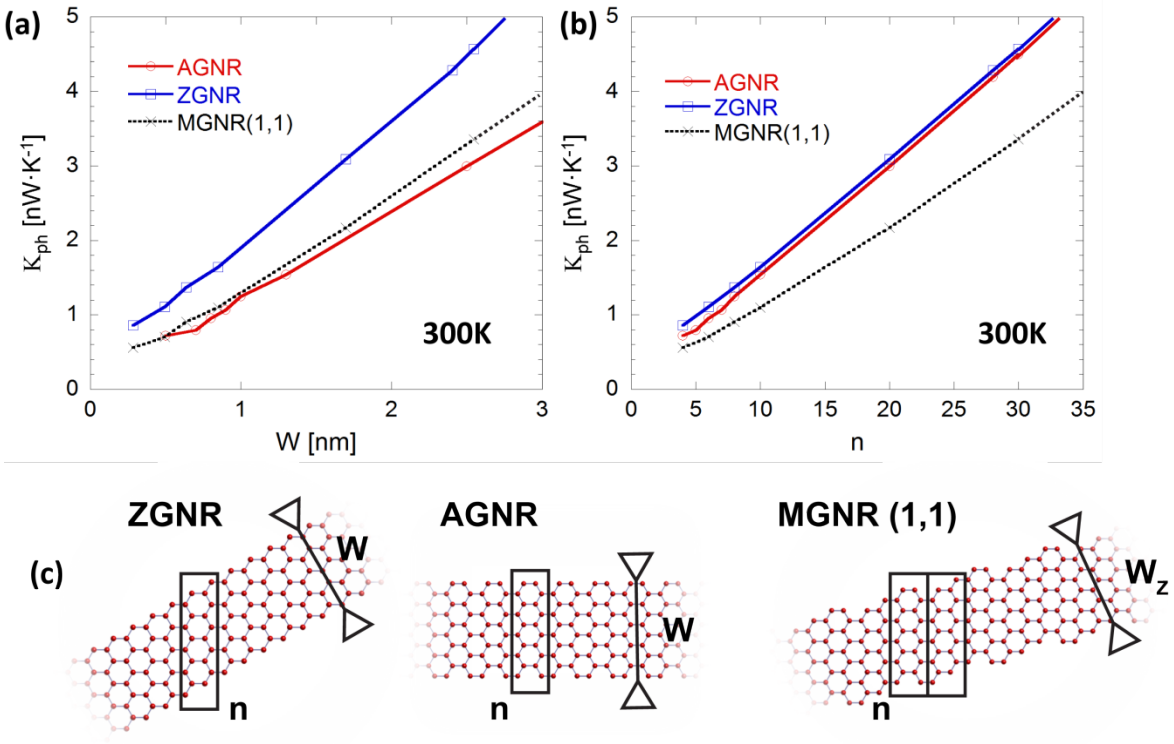

Figure 39 : (a) Conductance thermique en fonction de la largeur pour des AGNR, ZGNR et MGNR avec chiralité (1,1). (b) Conductance thermique en fonction du nombre de dimères dans la maille élémentaire (double pour le MGNR). (c) Pour les trois types de GNR sont montrés les atomes dans une maille élémentaire et la définition de la largeur du ruban.

La différence entre la conductance des AGNR et celle des ZGNR est à attribuer à la densité atomique différente. A égalité de largeur, la concentration atomique par unité de longueur est beaucoup plus importante dans les ZGNR. Ce résultat est déduit par les relations largeur-nombre de dimères définies dans les équations (3.1) et (3.2), respectivement pour ZGNR et AGNR. Pour une largeur d'environ 10 nm, par exemple, on peut compter respectivement 141 et 82 dimères dans la maille élémentaire des ZGNR et AGNR. Par conséquent, on a un nombre de modes de vibrations supérieur dans les ZGNR et donc une conductance thermique supérieure. Cette interprétation est confirmée si la conductance thermique est tracée en fonction du nombre d'atomes dans la maille élémentaire. En particulier, les trois courbes précédentes pour GNR à bords armchair, zigzag et mixtes sont tracées en Figure 39(b) en fonction du nombre de dimères *n* dans la maille élémentaire. Les deux manières

pour définir la largeur des GNR (*n* et *W*) sont illustrées en Figure 39(c). A nombre de dimères identique on remarque que AGNR et ZGNR présentent pratiquement la même conductance thermique. Les MGNR, par contre, ont une conductance thermique nettement inférieure. Si le résultat pour AGNR et ZGNR est compréhensible et attendu (même nombre d'atomes, même nombre de phonons transmis), le résultat pour les MGNR est à analyser en détail.

La maille élémentaire des MGNR à chiralité (1,1) présente en réalité deux fois le nombre d'atomes *n* étant donné qu'elle est construite par la séquence d'une maille élémentaire AGNR et d'une autre maille ZGNR à *n* atomes chacune. On s'attendrait à obtenir pour les MGNR un nombre de modes supérieurs à ceux des AGNR ou ZGNR et donc une conductance thermique plus importante. Or, au niveau de la conductance, c'est l'effet contraire qui est observé. Le nombre de modes de vibration dans le MGNR est effectivement deux fois supérieur par rapport à celui obtenu pour les AGNR et ZGNR. Ceci peut se voit en Figure 40 où on a tracé la relation de dispersion des 6-AGNR, 6-ZGNR et 6-MGNR. On constate que la dispersion du 6-MGNR présente 2 fois plus de modes qui sont sensiblement modifiés par rapport aux modes des AGNR et ZGNR.

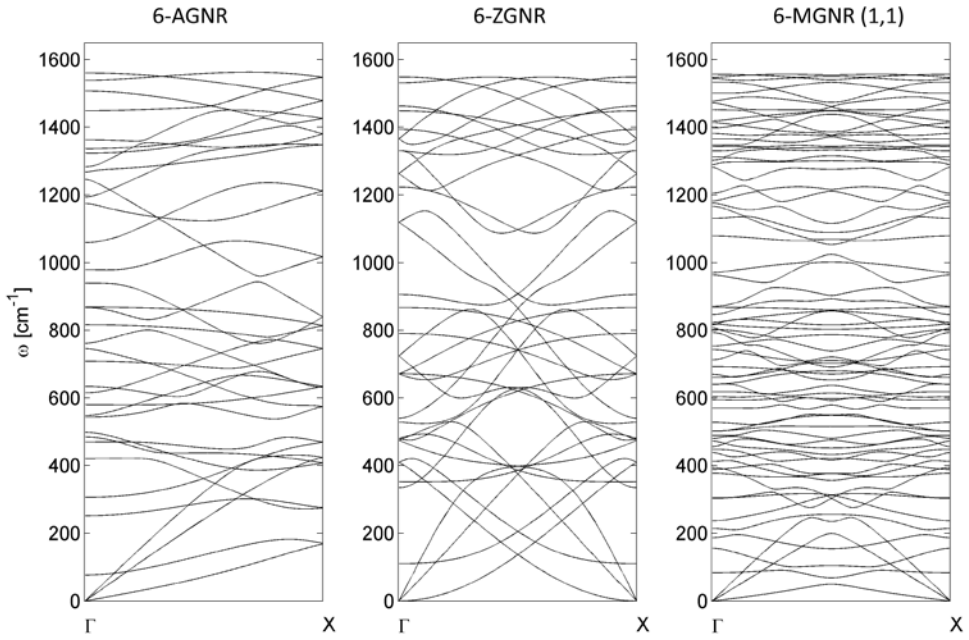

Figure 40 : Relation de dispersion calculée pour un 6-AGNR, un 6-ZGNR et un 6-MGNR.

Cependant, la plupart de ces modes ne sont pas transmis. Pour mieux comprendre le phénomène, on a comparé en Figure 41 le coefficient de transmission des trois rubans précédents, c'est-à-dire les 6-AGNR, 6-ZGNR et 6-MGNR. La transmission du 6-MGNR est, pour la plupart des énergies, inférieure à la transmission des 6-AGNR et 6-ZGNR, signe clair que seulement une partie des phonons est transmise dans le MGNR. Ce phénomène peut être expliqué si on compare les relations de dispersion de la Figure 40. On peut remarquer que plusieurs modes de vibration du MGNR ont des énergies constantes ou quasi-constantes sur tout l'espace réciproque. En d'autres termes, le MGNR présente plusieurs modes à vitesse nulle ou quasi nulle qui ne contribuent pas ou presque pas au transport de la chaleur. Ce phénomène est probablement lié au désaccord entre les modes de vibration AGNR et ZGNR présentés en chapitre 3. Ces modes sont donc mal transmis ; et ils n'apparaissent dans la fonction de transmission de la Figure 41 que sur une plage de fréquences très limitée (visibles sous forme de pics). Ces pics contribuent faiblement dans le calcul intégral sur les énergies qui permet d'accéder au courant thermique. Le poids de chaque phonon dans les MGNR est donc beaucoup moins important par rapport au cas des AGNR et ZGNR.

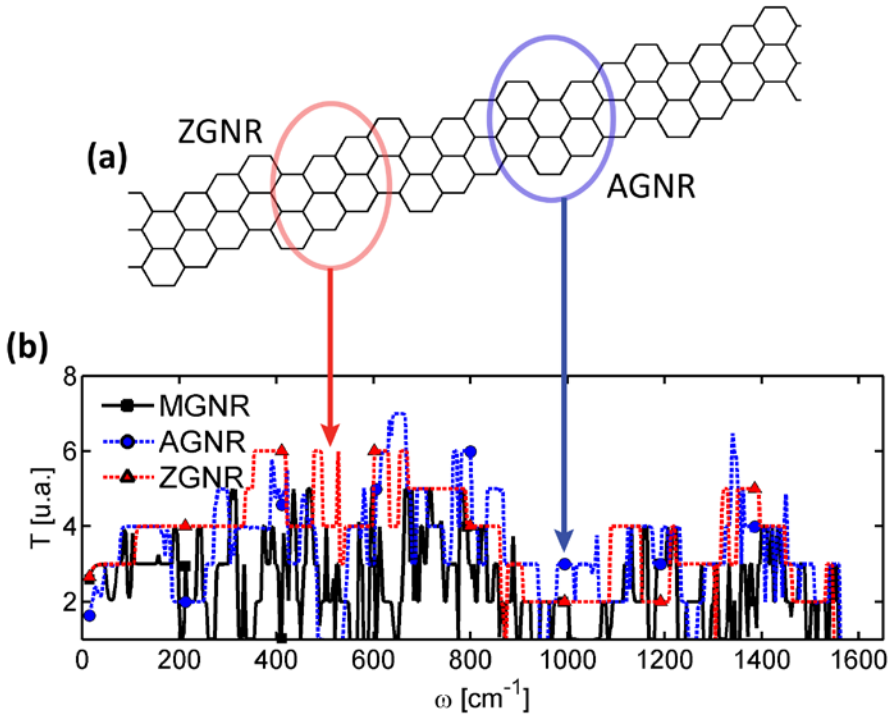

Figure 41 : (a) Structure d'un 6-MGNR. (b) Fonction de transmission tracée pour un 6-AGNR, 6-ZGNR et 6-MGNR en fonction de l'énergie des phonons.

4.5. INFLUENCE DE LA RUGOSITE DES BORDS

Jusqu'à maintenant, on a considéré des GNR sans défaut et parfaitement périodiques. Enormément d'efforts ont été faits pour arriver à produire expérimentalement des GNR avec des bords parfaits avec des résultats encourageants [Li2008]. Cependant, dans la plupart des cas les GNR présentent des bords rugueux. Il a été démontré que le désordre de bords modifie sensiblement les propriétés électroniques [Querlioz2008] : l'objectif est alors de comprendre quels sont les effets sur la conductance thermique. En particulier, on pourra évaluer l'évolution de la conductance thermique en fonction de la qualité des bords, de la longueur des GNR et de la profondeur de la rugosité.
La rugosité des bords est considérée uniquement dans la région active ; les contacts restent parfaits et semi-infinis. La qualité des bords est ici caractérisée par une valeur *R* en pourcentage qui représente la probabilité qu'un atome de bord soit détaché du GNR. Pour des AGNR, le concept est appliqué au dimère plutôt qu'à l'atome isolé. La rugosité peut être limitée uniquement aux dimères de bords ou être plus profonde. A ce propos, on peut définir un indice de rugosité n_d qui exprime le nombre maximal de dimères qui peuvent être enlevés aux extrémités d'une maille élémentaire. Enfin, dans toutes les structures seront évités les configurations atomiques plus instables comme le couplage C≡C ou des profils de bords trop abrupts.

4.5.1. **Effet de la qualité des bords**

On analyse d'abord la conductance thermique en fonction de la qualité des bords. Pour ce faire, à partir d'un 30-AGNR parfait (R= 0%) avec une longueur de la région active de 50 nm, on a introduit progressivement un désordre de bord de R=10% à R=100%. Une valeur de désordre de R=100% correspond à un ruban où tous les dimères de bords de la région active ont été enlevés. Les contacts sont alors des 30-AGNR et la zone active est réduite à un 28-AGNR avec par conséquent deux jonctions au niveau des contacts. Pour comprendre l'importance de cette jonction on a également calculé la conductance thermique d'un 28-AGNR sans jonction. Des exemples de 30-AGNR avec différentes rugosités de bords sont montrés en Figure 42(a). La rugosité est limitée, dans cette première étude, aux dimères extrêmes de la maille élémentaire. Une longueur de 50 nm a été choisie pour tous les rubans. Pour

des GNR plus courts, les résultats peuvent être fortement influencés par la configuration particulière des bords aléatoires et un calcul moyen sur plusieurs structures serait nécessaire.

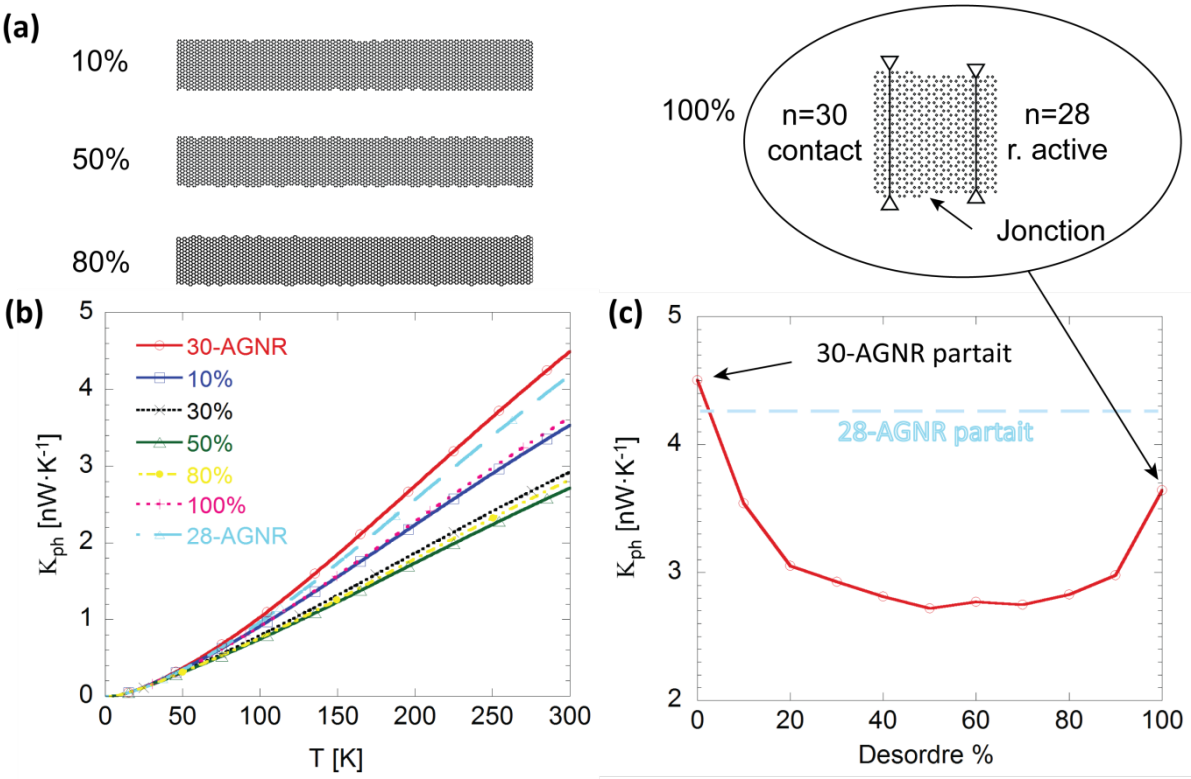

Figure 42 : (a) Exemples de 30-AGNR rugueux et de la jonction 30-AGNR/28-AGNR. (b) Conductance thermique en fonction de la température pour des 30-AGNR avec une rugosité de bord de 0%(30-AGNR parfait), 10%, 30%, 50%, 100% et un 28-AGNR parfait. (c) Conductance thermique calculée à 300 K en fonction du désordre de bord à partir d'un 30-AGNR.

En Figure 42(b) est tracée la conductance thermique en fonction de la température pour différentes valeurs de rugosité. En particulier, on a comparé la conductance thermique d'un 30-AGNR et 28-AGNR parfait avec celle d'un 30-AGNR avec rugosité de 10%, 30%, 50%, 100%. Une rugosité de 50% correspond à une configuration où un dimère de bord sur deux en moyenne est enlevé. Cette configuration correspond à la pire qualité que l'on peut attendre et détruit complétement le caractère armchair des bords originels. Comme prévu, alors, le 30-AGNR avec une rugosité de 50% présente la plus faible conductance thermique qui décroît à 300K de presque la moitié par rapport au 30-AGNR parfait. Pour des valeurs de rugosité supérieures à 50%, la conductance thermique remonte car on s'approche plutôt d'un 28-AGNR sur les bords duquel il reste des dimères supplémentaires. La

conductance remonte jusqu'à R=100%, configuration qui correspond à une structure de type 30-AGNR/28-AGNR/30-AGNR, respectivement contact de gauche, région active et contact de droite. Cette tendance est montrée en Figure 42(b), où le 30-AGNR avec rugosité 80% présente une conductance thermique légèrement supérieure par rapport au cas d'une rugosité de 50%. Cela se voit encore plus en Figure 42(c), où la conductance thermique à 300 K est tracée en fonction de la rugosité. La conductance décroît progressivement de 4,5 nW K^{-1} pour le 30-AGNR parfait à 2,5 nW K^{-1} pour une rugosité importante de 50%. Ensuite, elle remonte jusqu'à 3,6 nW K^{-1} pour R=100%.

Quant à la conductivité thermique, elle passe de 173 W m^{-1} K^{-1} pour R=0% à 104 W m^{-1} K^{-1} pour R=50% pour remonter à 138 W m^{-1} K^{-1} pour R=100%.

Il est intéressant enfin de considérer la structure 100% correspondant à une structure 30-AGNR/28-AGNR/30-AGNR. Vue la structure de la région active on s'attendrait à retrouver la conductance thermique d'un 28-AGNR, c'est-à-dire 4,3 nW K^{-1}. Mais le résultat obtenu est sensiblement inférieur. Cette dégradation de conductance thermique est liée à la présence des deux jonctions 30-AGNR/28-AGNR au niveau des contacts. Ce constat nous a incité à analyser le rôle des jonctions. Cette analyse sera discutée dans la section 4.7.

4.5.2. **Effet de la longueur**

Jusqu'à maintenant, la longueur des GNR a été maintenue constante. Cependant, comme déjà annoncé en section 4.2, les structures non périodiques comme les GNR à bords rugueux présentent une conductance thermique sensible à la longueur. Pour comprendre l'effet de la longueur dans le cas des GNR à bords rugueux, on a considéré des 30-AGNR avec une rugosité fixée à R=10% et avec une longueur variable. La rugosité est encore une fois limitée au premier dimère de bord. En Figure 43, on compare la conductance thermique d'un 30-AGNR parfait, ayant une conductance thermique indépendante de la longueur, avec celle de 30-AGNR avec bords rugueux (R=10%) de longueur 10, 25, 50 et 100 nm. On peut constater que pour des AGNR courts, l'effet de la rugosité est moins important et la conductance décroît de moins de 1 nW K^{-1} par rapport au ruban parfait. La dégradation de la conductance thermique devient plus importante pour une longueur plus réaliste, c'est-à-dire pour

une longueur supérieure à 20 nm, avec une différence de conductance par rapport au 30-AGNR parfait qui dépasse 1 nW K^{-1}. Enfin, à partir d'une certaine longueur, environ 50 nm, la conductance thermique converge vers une valeur constante.

Cette tendance est explicitée en Figure 43(b) où la conductance thermique à 300K est tracée en fonction de la longueur pour des 30-AGNR. La rugosité est fixée pour tous à R=10% sauf le point à 0 nm qui correspond à la conductance thermique du 30-AGNR parfait (indépendante de la longueur). La courbe est tracée pour des 30-AGNR mais aussi pour des 30-ZGNR. Il faut préciser qu'un ruban de longueur 10 nm, correspond à seulement 23 mailles élémentaires dans la région active ; la conductance thermique peut être alors fortement sensible à la configuration aléatoire des bords avec une variance importante sur les résultats. A ce propos, pour des rubans de faible longueur ($L < 5\ 0$) les valeurs de conductance thermique sont moyennées sur un large nombre de structures aléatoires. Pour des GNR longs, la variance sur le calcul de conductance est beaucoup moins importante vue que le tirage au sort est fait sur un nombre très large de mailles élémentaires.

On peut remarquer l'allure décroissante qui converge à partir d'une certaine longueur à une valeur constante de conductance. Cette valeur asymptotique dépend alors de la rugosité *R*, de la profondeur de celle-ci et de la chiralité. En particulier, on retrouve selon la rugosité du ruban les résultats présentés en Figure 42(c). Pour le 30-AGNR avec rugosité 10%, par exemple, on retrouve bien une valeur asymptotique de conductance de 3,5 nW K^{-1}.

Un autre résultat intéressant qu'on peut extraire de la Figure 43(b) est la différence remarquable entre les courbes obtenues pour les 30-AGNR et les 30-ZGNR. La dégradation de la conductance thermique dans les ZGNR s'avère beaucoup plus importante que dans le cas des AGNR. En partant d'une valeur de 4,5 nW K^{-1} dans le cas des 30-ZGNR parfaits, la conductance converge ensuite à environ 2,5 nW K^{-1} pour des 30-ZGNR longs et rugueux, de 1 nWK^{-1} inférieur à celle des 30-AGNR. Les ZGNR sont donc plus sensibles à la rugosité des bords.

Pour résumer, la rugosité des bords dégrade la conductance thermique et cette dégradation est clairement identifiable pour des GNR de longueur supérieure à environ 50 nm. Pour de tels GNR rugueux, la conductance thermique converge à une valeur constante en fonction de la largeur du ruban et de la qualité de ses bords, valeur

qui peut être associée à un transport des phonons qui s'effectue sur une largeur effective du ruban réduite à cause de la rugosité.

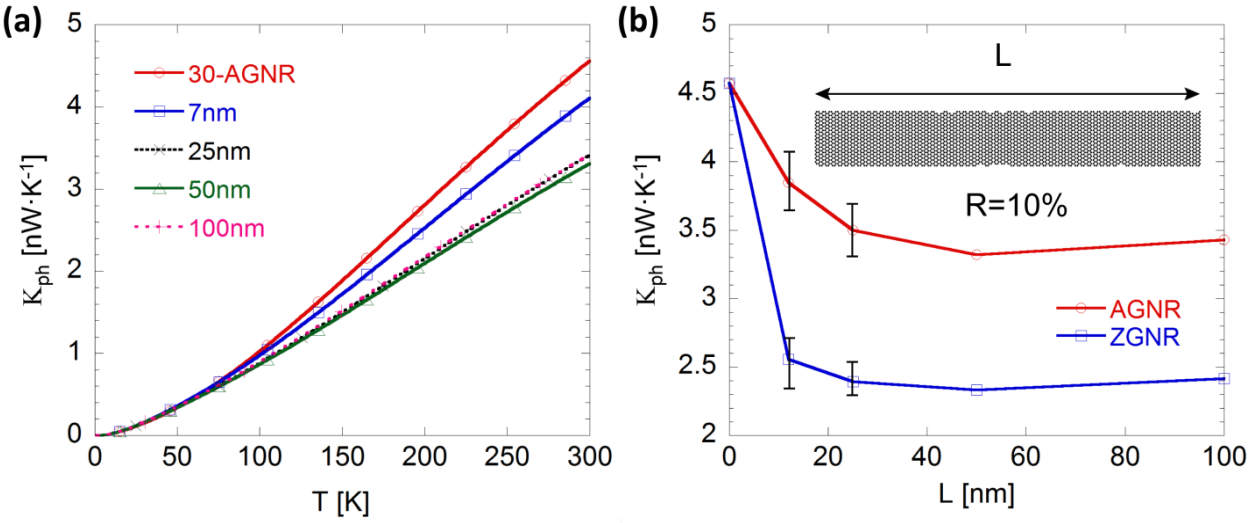

Figure 43 : (a) Conductance thermique en fonction de la température pour un 30-AGNR parfait et des 30-AGNR avec une rugosité de 10% et une longueur de 10, 25, 50 et 100 nm. (b) Conductance thermique en fonction de la longueur L à 300K pour des 30-AGNR et 30-ZGNR avec R=10%.

4.5.3. **Effet de la rugosité profonde**

On a jusqu'à maintenant limité la rugosité aux dimères de bord des mailles élémentaires. Ce modèle est sans doute un modèle simplifié par rapport à la réalité. Pour des rubans réalisés par lithographie à partir du graphène 2D et de largeur inférieure à environ 20 nm [Chen2007 ; Han2007], il est extrêmement complexe d'obtenir des bords avec une rugosité de bord de profondeur inférieure à 5 nm. Même si par approche chimique il est possible d'améliorer fortement la qualité des bords [Li2008], il est indispensable de prévoir qu'une rugosité avec une profondeur de quelques nanomètres peut se présenter pour des GNR de largeur inférieure à 10 nm. On a alors évalué la conductance thermique des GNR lorsque ceux-ci présentent une rugosité profonde. La rugosité est alors modélisée comme suit :

- Par tirage au sort, les atomes de bord où sera localisée la rugosité sont sélectionnés. Les atomes sont choisis selon la probabilité *R* définie dans la section précédente

- Pour chaque zone rugueuse, la profondeur est tirée au sort avec une probabilité uniforme entre 1 et n_d où n_d est le nombre maximal de plus proches voisins pouvant être enlevés.
- Les bords avec une rugosité profonde sont ensuite "ajustés" pour éviter des discontinuités importantes du réseau ou des configurations improbables comme les liens C≡C.

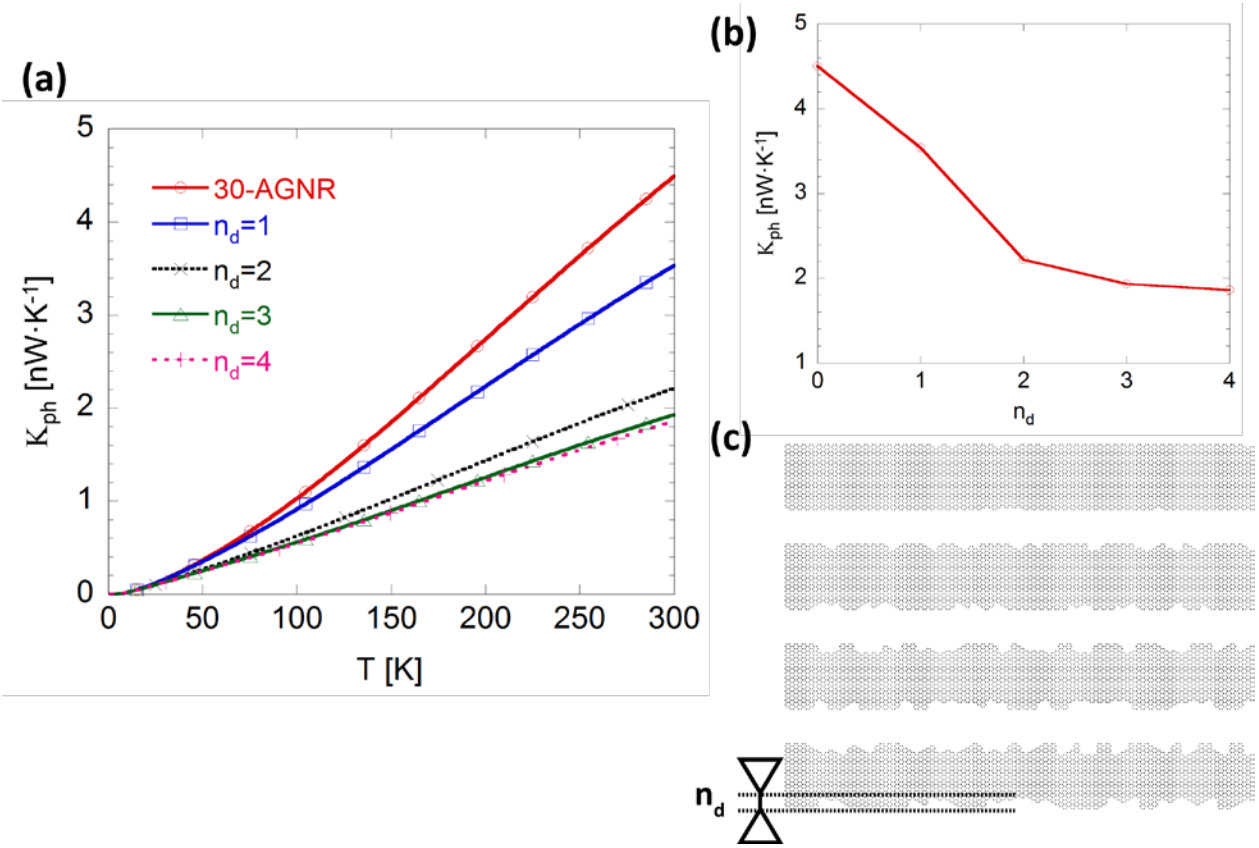

Figure 44 : (a) Conductance thermique en fonction de la température pour le 30-AGNR parfait et des 30-AGNR rugueux avec différentes profondeurs n_d=1,2,3 et 4 comme schématisé en (c). (b) Conductance thermique à 300K en fonction de la profondeur de la rugosité n_d.

Des exemples de 30-AGNR avec une rugosité constante (R=10%) et avec différentes profondeurs n_d sont montrés en Figure 44(c). En particulier, n_d varie de 0 à 4 et la longueur est fixée pour tous les GNR à 50 nm. La conductance thermique en fonction de la température pour les quatre structures plus le 30-AGNR parfait est montrée en Figure 44(a). Comme attendu, la conductance thermique décroit avec l'augmentation de la profondeur de la rugosité. A 300 K la conductance passe de 4,5 nW K^{-1} pour le 30-AGNR à moins de 2 nW K^{-1} pour les AGNR de rugosité plus profonde (n_d = 3,4). Cependant, la réduction de la conductance n'est pas linéaire avec l'augmentation de la

profondeur. Pour analyser cet effet, on a tracé la conductance thermique à 300 K en fonction de la profondeur de la rugosité. La conductance décroît sensiblement pour les faibles profondeurs $n_d = 1, 2$. Pour $n_d > 2$, la conductance devient moins sensible aux variations de profondeur et reste autour de 2 nWK^{-1}.

Pour conclure, la rugosité, même non profonde, est la cause principale de la dégradation de la conductance thermique. La dégradation peut alors être légèrement amplifiée lorsque la rugosité des bords est profonde.

4.6. INFLUENCE DE DEFAUTS CRISTALLINS INTRINSEQUES OU GENERES SUR LE TRANSPORT THERMIQUE

Toutefois, la rugosité des bords n'est pas la seule typologie de défaut qu'on peut trouver dans un GNR. Le réseau cristallin peut présenter des atomes interstitiels, de l'hydrogénisation, des lacunes atomiques etc. Tous ces types de défaut affectent les propriétés thermiques car ils modifient les couplages atomiques du réseau. Dans cette section, on a considéré comme défaut uniquement les lacunes atomiques sachant qu'une étude des effets des différents types de défaut pourra être l'objet d'études supplémentaires. Les lacunes atomiques sont modélisées ici par l'absence d'un atome, et donc indirectement par la suppression de tous les "ressorts" qui décrivent le couplage de l'atome avec les cinq plus proches voisins. Les lacunes sont choisies aléatoirement entre tous les atomes du réseau et la concentration est exprimée en nombre de lacunes sur mille atomes du réseau. Pour étudier l'effet des lacunes sur le transport thermique, on a analysé la conductance thermique pour un 30-AGNR avec différentes concentrations de lacunes atomiques. En particulier, en Figure 45(a) on a tracé la conductance thermique pour un 30-AGNR parfait et un 30-AGNR avec une concentration de lacune de 1‰, 3‰, 6‰ et 10‰. Des exemples de structures simulées sont présentés en Figure 45(c). La conductance décroit de manière linéaire par rapport à l'augmentation de la concentration de lacunes. Ce comportement est retrouvé dans la courbe de Figure 45(b) où la conductance à 300 K est tracée en fonction de la concentration. Le décalage par rapport à la droite interpolée est lié à la sensibilité de la conductance thermique par rapport à la position particulière des lacunes. La conductance thermique est beaucoup plus sensible aux lacunes à l'intérieur du ruban

plutôt qu'aux bords (non montré ici). Par conséquent, selon que le tirage au sort choisit des lacunes centrales ou de bords, on aura une conductance thermique respectivement moins ou plus importante.

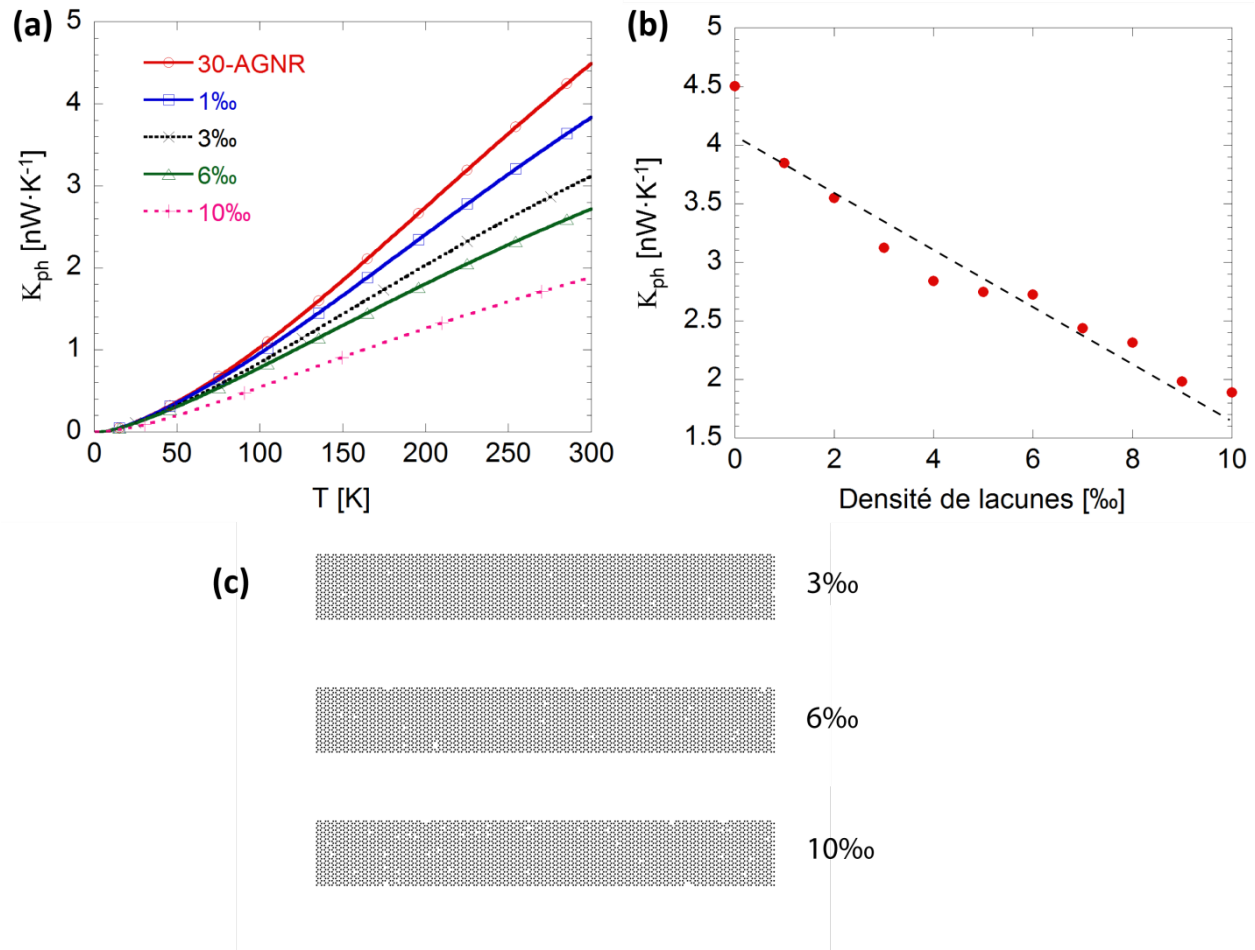

Figure 45 : (a) Conductance thermique en fonction de la température pour un 30-AGNR et des 30-AGNR avec lacunes atomiques en concentration de 3‰, 6‰ et 10‰ comme montré en (c). (b) Conductance thermique à 300 K en fonction de la densité de lacunes.

4.7. INFLUENCE DES JONCTIONS SUR LE TRANSPORT THERMIQUE

Dans la sous-section 4.5, on a évoqué brièvement l'effet sur le transport thermique lorsque deux portions de GNR de différentes largeurs son mises en série. L'élément intéressant à étudier est alors l'effet de la jonction n_a-AGNR/n_b-AGNR sur la conductance thermique. Le concept de jonction peut en réalité être étendu à tous les couplages entre deux GNR différents : n_a-AGNR/n_b-AGNR, n_a-ZGNR/n_b-ZGNR, n_a-

AGNR/n_a-ZGNR, n_a-AGNR/n_b-ZGNR, c'est-à-dire toutes les combinaisons possibles en jouant sur la différence de largeur mais également sur la différence de chiralité.

L'étude sur la jonction AGNR/ZGNR a été déjà traitée indirectement dans la section sur les MGNR. Dans ce cas, le transport thermique était fortement dégradé à cause de la vitesse faible ou nulle de la plupart des phonons, en conséquence du désaccord entre les modes de vibrations des sections AGNR et ZGNR. Ici, l'étude se concentre sur la jonction n_a-AGNR/n_b-AGNR, comme montré en Figure 46(a). Dans ce type de structure on a maintenu constante la largeur d'une fraction de ruban $n_a=25$ et on a augmenté la largeur du deuxième $n_b=25, 27, 29\ldots$ En Figure 46(b), on a tracé la conductance thermique à 300 K en fonction de la différence d'indice *n* entre les deux rubans. La conductance thermique décroit de 3,8 nW K^{-1} pour le 25-AGNR parfait à 2,8 nW K^{-1} pour un 25-AGNR qui présente une jonction avec n_a-n_b > 4. La réduction de conductance ne peut pas être causée par une réduction de la largeur effective qui est au contraire augmentée. Comme dans les MGNR, la réduction de conductance est alors liée à un désaccord entre les modes dans les deux AGNR. Le désaccord se manifeste encore une fois par la présence de phonons à vitesse nulle ou quasi nulle.

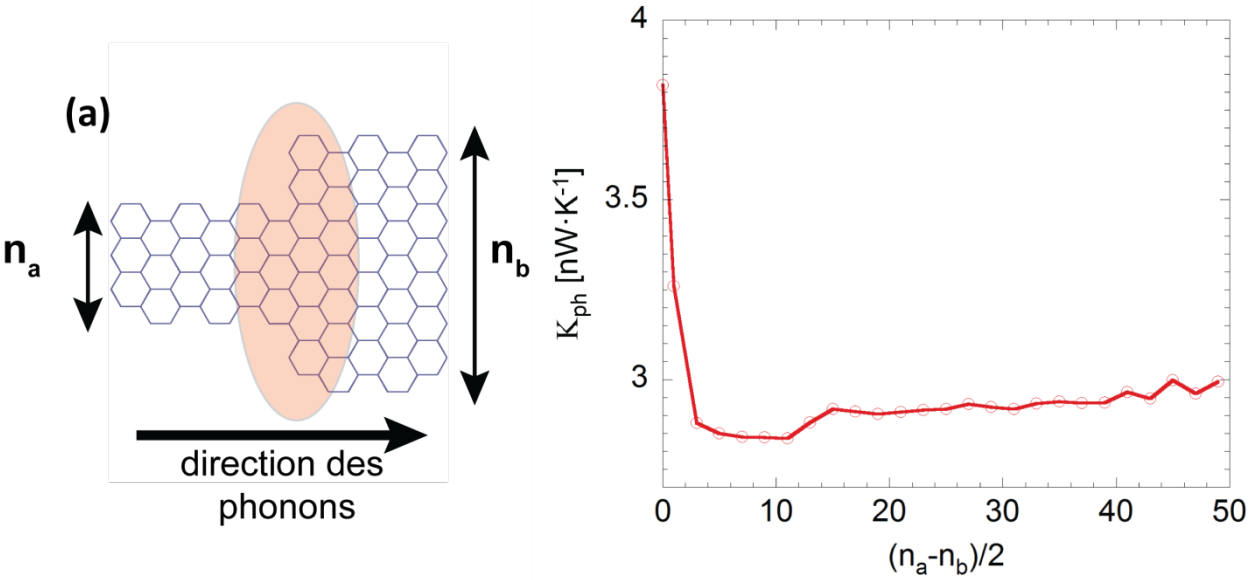

Figure 46 : (a) Schéma d'une jonction n_a-AGNR/n_b-AGNR. (b) Conductance thermique à 300 K en fonction de la différence de dimères entre les deux GNR de la jonction.

On peut se rendre compte de ce phénomène si on observe la fonction de transmission d'un GNR à jonctions multiples (MJ-GNR). En Figure 47, on a tracé la fonction de transmission d'un 5-AGNR, d'un 10-AGNR et d'un MJ-GNR réalisé par l'alternance

périodique des deux premiers. On remarque clairement que la fonction de transmission du MJ-GNR est inférieure à celle des deux AGNR pour presque toutes les énergies avec plusieurs pics étroits. Pics, qui comme dans le cas des MGNR, correspondent à des phonons à vitesse quasi nulle qui contribuent faiblement au transport thermique.

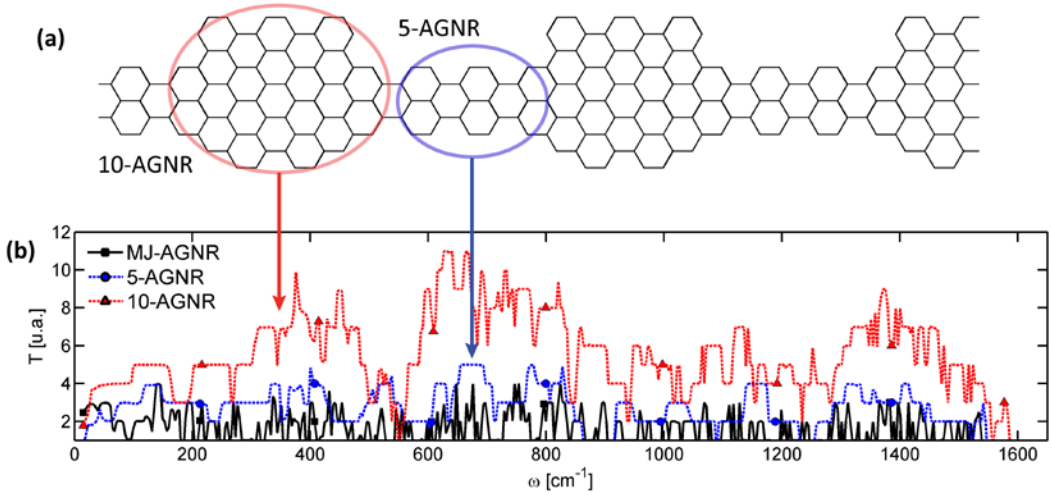

Figure 47 : (a) GNR à jonctions multiples (MJ-AGNR) constitué par un 5-AGNR et 10-AGNR. (b) Fonction de transmission pour 5-AGNR, 10-AGNR et MJ-AGNR.

Enfin, si on reprend la Figure 46(b), on peut observer que la courbe de conductance thermique augmente légèrement pour n_a-n_b > *20*. Une possible interprétation de ce phénomène est que si la largeur d'une fraction de GNR augmente, le nombre de ses modes de vibration augmente également. La présence d'un nombre supérieur de modes peut alors réduire le désaccord entre les deux GNR en faisant ainsi augmenter le nombre de phonons passants ou leur vitesse. Cependant, l'impact sur le transport reste faible et quantifiable ici en une différence d'environ 0,2 nW K^{-1} entre n_a-n_b=*20* et n_a-n_b=*80*.

4.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a analysé l'influence de la structure des GNR sur le transport des phonons. La conductance thermique est liée linéairement à la largeur effective du ruban et elle s'avère plus importante dans les ZGNR que dans les AGNR en raison de la densité atomique plus importante de la structure ZGNR. Le transport des phonons

et la conductance thermique peuvent être fortement dégradés lorsque la périodicité et l'homogénéité du réseau cristallin s'éloigne de celle des AGNR et ZGNR parfaits. Ce phénomène est rencontré pour des GNR à bords mixtes (MGNR), lorsque des lacunes atomiques ou des défauts de bords sont introduits et dans le cas des GNR avec jonctions pour lesquels la dégradation des propriétés thermiques est liée au désaccord entre les modes de vibration des différentes fractions de GNR. Cela se manifeste dans les courbes de dispersion par la présence de modes de phonons à vitesse faible ou nulle. La rugosité, même non profonde, réduit la largeur effective des rubans et par conséquent réduit la conductance thermique

Une analyse plus approfondie qui considère des phénomènes qui ne sont pas pris en compte ici, comme l'hydrogénisation des bords, la relaxation des atomes aux bords ou autour des lacunes atomiques, ou les effets anharmoniques, pourra être l'objet d'études futures et confirmer ou préciser ces calculs. Ce chapitre donne une vision d'ensemble sur les structures qui peuvent donner lieu à une forte conductance thermique, mais aussi sur les stratégies possibles pour la dégrader. La possibilité de moduler et surtout réduire la conductance thermique, intrinsèquement très élevée dans le graphène, ouvre la possibilité d'utiliser les GNR en tant que matériau thermoélectrique. Cette possibilité sera explorée dans le chapitre 5

Chapitre 5

GNR pour applications Thermoélectriques

Contenu

5.1. Introduction 96
5.2. Effet de la nanostructuration sur les propriétés électroniques et thermoélectriques 100
5.2.1. Influence de la largeur du ruban et de la bande d'énergie interdite. 100
5.2.2. Influence du profile des bords.....103
5.2.3. Influence des défauts cristallins 108
5.3. Etude des multi jonctions. 113
5.4. GNR à haute figure de mérite 115
5.5. Dispositifs thermoélectriques.....120
5.5.1. Caractéristique I-V. 120
5.5.2. Modèle macroscopique. 121
5.5.3. Performance du circuit thermoélectrique (réfrigérateur et générateur).123
5.6. Conclusion.....126

5.1. INTRODUCTION

Dans le premier chapitre on a décrit le panorama des matériaux thermoélectriques les plus communs et les difficultés à trouver un matériau qui présente de bonnes propriétés dans ce domaine, surtout à température ambiante. Le matériau idéal devrait présenter à la fois les caractéristiques d'un bon conducteur électrique et celles d'un bon isolant thermique. Cette problématique est claire si on rappelle la définition de la figure de mérite

$$ZT = \frac{G_e(T)S^2(T)}{K(T)} \tag{5.1}$$

Où G_e est la conductance électronique, S le coefficient de Seebeck et K la conductance thermique. Un bon matériau thermoélectrique doit donc présenter un produit $G_e \times S^2$ élevé, facteur lié au transport électronique du matériau. Il doit aussi présenter une conductance thermique K aussi faible que possible, celle-ci étant liée principalement au transfert d'énergie du flux phononique. Dans une première approche, on peut alors considérer le numérateur et le dénominateur comme indépendants et associés respectivement au transport des électrons et des phonons. Une stratégie idéale pour augmenter le ZT est alors de dégrader fortement le transport de phonons pour réduire K ou bien concevoir des structures cristallines qui maximisent le produit $G_e \times S^2$.

A cause de sa conductance thermique intrinsèque élevée, le graphène 2D présente un ZT trop faible pour des applications thermoélectriques. Mais pour le graphène sous forme de ruban, la possibilité de dégrader les propriétés thermiques et donc d'augmenter le ZT peut éventuellement faire des GNR un bon matériau thermoélectrique. Dans le chapitre précédent, on a montré comment il est possible de dégrader la conductance thermique via différentes techniques. On peut rappeler ici les quatre techniques principales que l'on a considérées :

1) Réduction de la largeur du GNR. En termes généraux la réduction des dimensions du GNR réduit le nombre de modes de phonons et par conséquent le transfert de la chaleur.

2) Bords mixtes (MGNR). Si deux GNR avec des profils de bords différents sont mis en série le désaccord entre les modes vibrationnels des deux structures dégrade fortement le transport.
3) Défauts. Deux types de défauts ont été considérés ici : la présence de rugosité sur les bords ou des lacunes atomiques à l'intérieur du réseau cristallin. Les deux ont un effet similaire : casser la périodicité du réseau en bloquant le transfert de plusieurs modes de vibration.
4) Jonctions. Si deux GNR avec des largeurs différentes sont mis en série, le désaccord entre les deux rubans vis-à-vis des propriétés vibrationnelles dégrade fortement le transport.

Cependant, ces techniques augmentent le ZT seulement en théorie. En pratique, la nanostructuration qui permet de dégrader la conductance thermique a une forte influence sur le produit $G_e \times S^2$. Défavoriser le transport des phonons n'est alors pas forcément une condition suffisante pour augmenter la figure de mérite.

Dans le chapitre qui suit on reprendra les quatre techniques pour réduire la conductance thermique afin de comprendre si en parallèle les propriétés électriques évoluent de manière favorable en termes de thermoélectricité.

Il faut préciser que l'on a confondu jusqu'ici le concept de conductance thermique totale avec la conductance thermique associée au transport des phonons. La conductance thermique dépend en réalité de deux composantes : une partie liée au flux des phonons et une partie associée à la diffusion d'énergie cinétique des électrons. Généralement, une composante est négligeable par rapport à l'autre. Dans un dispositif thermoélectrique idéal, par exemple, la composante phononique représente les pertes du système et devrait être négligeable par rapport à la composante électronique. Cette hypothèse n'est vraie ni dans le graphène 2D, ni dans les GNR où la forte conductance thermique est une caractéristique du matériau. Si on compare les contributions phononique et électronique pour un 15-AGNR parfait, on peut constater que la conductance thermique reste au moins un ordre de grandeur supérieure à celle des électrons. En Figure 48(a) on a tracé les deux quantités (la conductance thermique associée aux électrons a été tracée pour différentes valeurs de potentiel chimique). La forte valeur de conductance thermique des phonons est alors responsable des faibles performances thermoélectriques des GNR parfaits. Bien que

les deux contributions soient incluses dans les calculs de ZT, seule celle associée aux phonons est généralement tracée dans la suite.

Le premier objectif sera alors de réduire la forte composante phononique de la conductance thermique des rubans parfaits. Cette stratégie est efficace lorsque la conductance thermique des phonons reste dominante devant celle des électrons ; pour des systèmes où le transport des phonons est fortement défavorisé, le rapport entre les deux composantes peut s'inverser et rendre inefficace une dégradation supplémentaire du transport des phonons.

Si le modèle et la technique pour la résolution du problème du transport de phonons ont été largement détaillés dans le Chapitre 2, ce n'est pas le cas pour le problème du transport électronique. Dans le code que j'ai développé en C++ pour le transport des phonons, j'ai inclus la partie transport électronique développée (initialement en Fortran) dans l'équipe par Viet Hung Nguyen [Nguyen2010 ; Nguyen2009]. Un schéma de fonctionnement du programme global qui inclut les deux transports est présenté en Annexe C. Le problème du transport électronique est résolu par la méthode des NEGF couplée au formalisme de Landauer [Do2007 ; Imry1999], de manière tout à fait similaire au problème du transport de phonons. Pour les électrons, un modèle de liaisons fortes ("tight binding") à premier plus proche voisin (NNTB) est utilisé pour la description du Hamiltonien [Nguyen2009 ; Zhao2009]. Dans cet Hamiltonien, une correction, obtenue par ajustement de calculs ab initio [Seol2010 ; Son2006], est considérée pour tenir compte de la relaxation des atomes aux bords des AGNR. Si dans le silicium le couplage électron-phonon est important pour une analyse des propriétés thermoélectriques [Wang2011], ici les deux transports, électronique et phononique sont considérés indépendants et en régime purement balistique : hypothèse suggérée par le faible couplage électron-phonon observé dans les GNR [Gunlycke2007].

Pour ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, le coefficient de Seebeck S ainsi que la contribution électronique à la conductance thermique K_e sont calculés comme détaillé dans les Réf. [Mazzamuto2010 ; Sivan1986] (voir Annexe D). La figure de mérite est enfin obtenue directement de sa définition (5.1).

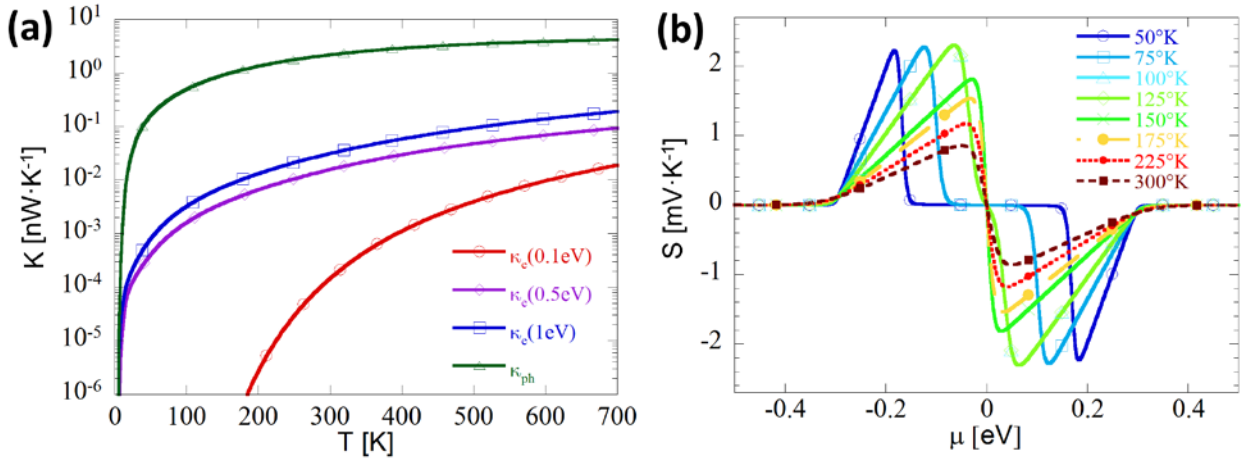

Figure 48 : (a) Contributions phononique et électronique à la conductance thermique pour un 15-AGNR pour différents potentiels chimiques en fonction de la température. (b) Coefficient de Seebeck pour un 15-AGNR en fonction du potentiel chimique pour différentes températures.

L'étude est faite à température ambiante. La valeur de température 300 K est choisie pour des raisons pratiques mais ne maximise pas forcément les propriétés thermoélectriques et en particulier la figure de mérite. Tous les facteurs G_e, S et K qui agissent sur la figure de mérite sont fortement sensibles à la température. ZT peut alors fortement évoluer selon la température de fonctionnement. Si l'effet de la température sur la conductance thermique des phonons a été mis en évidence dans le chapitre précédent, plus complexe est l'effet sur le coefficient de Seebeck et par conséquent sur le ZT. A titre d'exemple, on a présenté en Figure 48(b) le coefficient de Seebeck pour un 15-AGNR pour différentes températures. Il apparait clairement que les pics peuvent changer d'intensité et de position en énergie selon la température. Par conséquent, la figure de mérite peut également sensiblement évoluer selon la température de fonctionnement.

Après avoir présenté les phénomènes en jeu dans les différentes formes de nanostructuration, on démontrera qu'on peut obtenir des valeurs élevées de ZT par une alternance de fractions de GNR de différentes largeurs et de différentes orientations de bord. Cette structuration réduit fortement la conductance thermique et donnent lieu à un effet de résonance tunnel pour les électrons. Ces effets de résonance ont été récemment prédits pour les structures de GNR combinant des AGNR de largeur différente [Teong2009]. Nous verrons qu'en bénéficiant de ce phénomène et de la conductance thermique fortement réduite, la figure de mérite peut dépasser

l'unité à température ambiante. Ce résultat fait des GNR un candidat potentiel pour des applications thermoélectriques.

Cependant, la valeur de ZT élevée n'est qu'un bon point de départ pour envisager un dispositif thermoélectrique. Pour avoir une idée plus précise des performances d'un dispositif thermoélectrique basé sur des GNR, il faut intégrer le ruban dans un système complet, c'est-à-dire un système qui considère les GNR couplés aux réservoirs d'énergie via des contacts non idéaux et qui couple le système électrique à une résistance de charge. La résistance de charge représente par exemple une batterie dans le cas d'un fonctionnement en générateur. Pour ce faire, en utilisant les paramètres extraits par la méthode des NEGF, le système thermique et électrique a été simulé via une modélisation macroscopique du transport. Les résultats obtenus indiquent qu'en utilisant un GNR à haut *ZT* intégré dans le système complet, en fonctionnement générateur on pourrait fournir une puissance normalisée de 0,5 µW / µm avec un gradient de température de 100 K. En fonctionnement réfrigérateur il est possible d'extraire environ 1 µW / µm de chaleur avec un rendement de 3.7% pour ΔT de $10\ K$. Nous allons maintenant détailler tous ces aspects.

5.2. EFFET DE LA NANOSTRUCTURATION SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET THERMOELECTRIQUES

5.2.1. Influence de la largeur du ruban et de la bande d'énergie interdite.

La manière la plus simple de réduire la conductance thermique dans un GNR parfait est de réduire sa largeur. Comme montré dans le chapitre précédent, la conductance thermique à 300 K décroît linéairement avec la réduction du nombre de dimères *n* de la maille élémentaire. Cette tendance est retrouvée ici pour les nanorubans 8, 16, 17, 32-AGNR en Figure 48. La conductance thermique des phonons K_{PH} est réduite d'environ 4,8 nW K^{-1} pour le 32-AGNR à 1 nW K^{-1} pour le 8-AGNR. Mais la largeur *n* des GNR a également une influence importante sur les propriétés électroniques et donc sur les propriétés thermoélectriques.

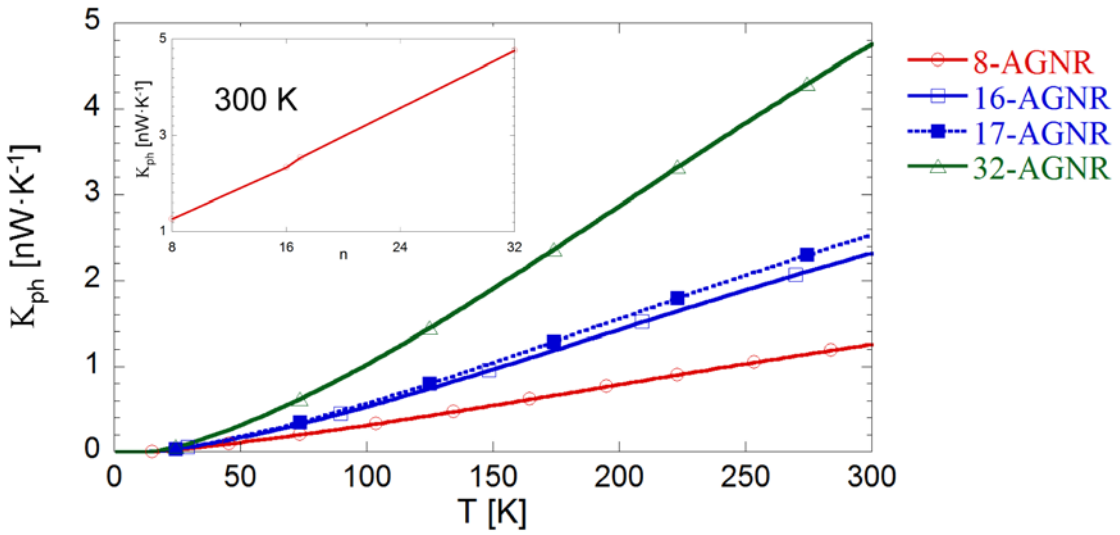

Figure 49 : Conductance thermique des phonons en fonction de la température pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR. En insert, la conductance en fonction de n calculée à 300K.

Pour comprendre l'effet de la réduction de la largeur et, plus généralement, la dépendance des propriétés électroniques et thermoélectriques avec le nombre de dimères *n*, on a calculé la conductance électronique G_e, le coefficient de Seebeck *S* et la figure de mérite *ZT* en fonction du potentiel chimique μ pour les mêmes AGNR. Dans les calculs, l'origine du potentiel chimique est prise au milieu de la bande interdite (BI). Les résultats sont montrés en Figure 50. Les AGNR présentent soit un comportement quasi-métallique c'est-à-dire une faible largeur de BI (c'est le cas de *n = 8, 17* et *32*), soit un comportement semi-conducteur (n = 16) avec une largeur de BI plus importante de 0,8 eV. La BI est identifiable en Figure 50(a) comme la zone à conductance électrique nulle. Le caractère quasi-métallique ou semiconducteur dépend du nombre de dimères de la maille élémentaire. En particulier, on définira quasi-métalliques, les AGNR avec

$$n = 3m + 2 \quad m = 1, 2, 3... \tag{5.2}$$

où *n* est le nombre de dimères et *m* un entier. Les autres AGNR de type *n=3m* et *n=3m+1* présentent tous un caractère clairement semiconducteur, mais avec des structures de bandes électroniques sensiblement différentes.

La réduction de largeur du ruban a alors l'effet d'élargir la BI, tant pour les quasi-métalliques que pour les semi-conducteurs. Par exemple, pour les AGNR quasi-métalliques, la BI augmente de 70 meV pour le 32-AGNR à 200 meV pour le 8-AGNR.

Il a été prédit théoriquement que la valeur maximale du coefficient de Seebeck dépendait linéairement de la largeur de bande interdite d'un semiconducteur [Goldsmid1999]. Ce comportement est effectivement retrouvé ici, comme indiqué à l'intérieur du graphe de la Figure 50(b). Cette tendance donne un fort avantage aux AGNR semiconducteurs en termes de pouvoir thermoélectrique, mais cet avantage n'est pas suffisant pour obtenir des valeurs élevées de ZT. En effet, bien que le 8-AGNR soit quasi-métallique, par rapport au 16-AGNR il bénéficie d'une conductance thermique inférieure, d'un produit $S^2 \times Ge$ supérieur et finalement d'une figure de mérite supérieure. Les différentes courbes de ZT pour les quatre AGNR sont présentées en Figure 50(c). On peut remarquer que le pic de ZT pour des AGNR quasi-métalliques augmente avec l'augmentation de S et donc indirectement avec l'augmentation de la largeur de bande interdite. De plus, il est intéressant de noter que les positions des pics ZT correspondent exactement aux transitions de la conductance électronique. Bien que ces résultats soient obtenus à température ambiante, cette observation est parfaitement en ligne avec la théorie de Cutler-Mott établie à basse température [Guttman1995].

Comme montré clairement en Figure 50(c) la valeur de ZT varie fortement en fonction du potentiel chimique. Pour exploiter les GNR en tant que matériau thermoélectrique, il est nécessaire de pouvoir ajuster le potentiel chimique du matériau pour se placer autour des valeurs qui maximisent le ZT. Des travaux récents montrent qu'il est possible aujourd'hui de moduler le potentiel chimique en dopant les nanostructures basées sur graphène. En particulier, le dopage peut être de nature électrostatique [Huard2007] ou de nature chimique [Farmer2009].

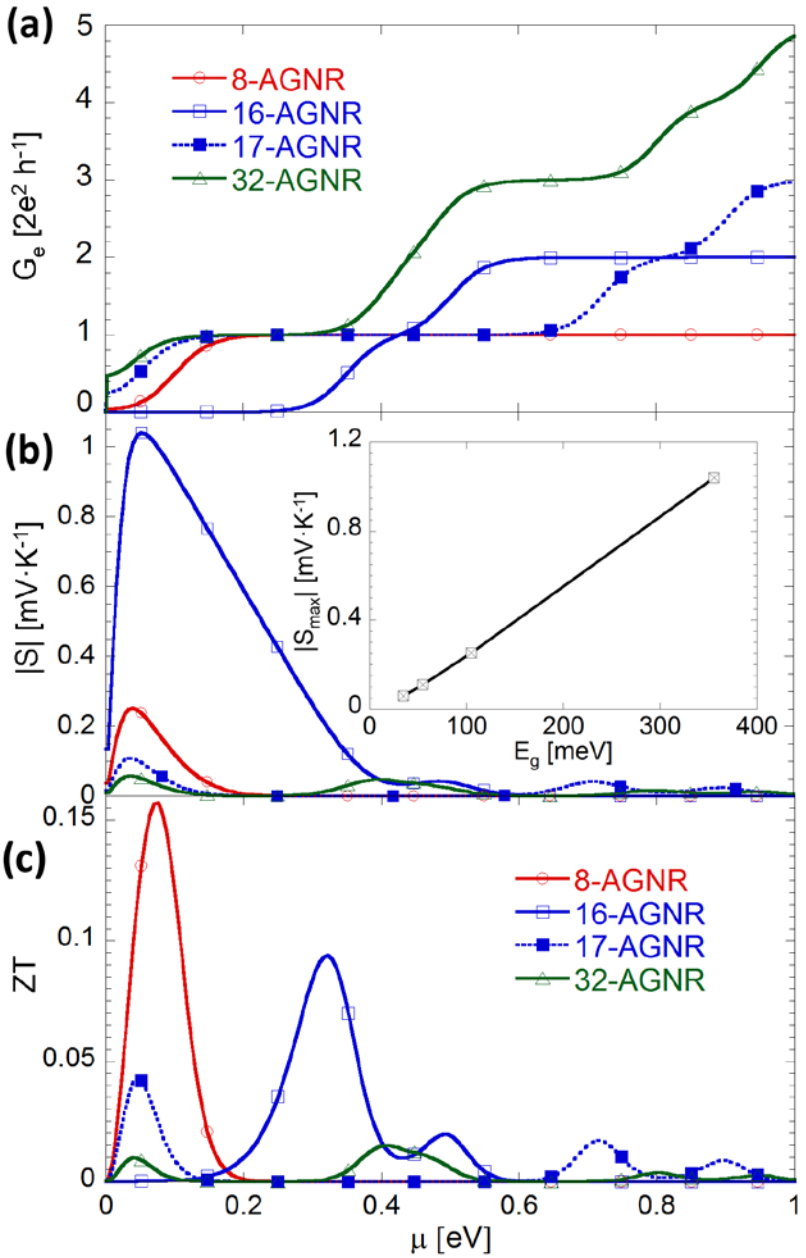

Figure 50 : (a) Conductance électronique, (b) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR.

Pour conclure, la réduction de la largeur des GNR augmente fortement la valeur des pics de ZT. En particulier, ici le pic de ZT augmente d'un ordre de grandeur lorsque la largeur du ruban est divisée seulement par 4.

5.2.2. **Influence du profil des bords**

On a déjà montré qu'il est possible de réduire la contribution phononique de la conductance thermique via une nanostructuration appropriée du profil des bords.

Aussi, nous nous intéresserons ici à l'influence de l'orientation des bords sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de différents GNR de largeurs comparables. Dans la Figure 51 on a tracé K_{PH} en fonction de la température, *Ge*, *S* et *ZT* en fonction du potentiel chimique pour un 16-AGNR, 17-AGNR, 16-ZGNR et pour deux 16-MGNR de différentes chiralités. Tout d'abord, il faut noter que les ZGNR sont toujours sans bande interdite et que les AGNR ont une largeur de bande interdite dépendant de *n*. Comme montré dans le chapitre précédent et repris ici en Figure 51, malgré leur différence structurelle, les AGNR et ZGNR parfaits avec le même nombre de dimères dans la maille élémentaire ont une conductance thermique similaire. Cependant, leur caractère électronique diffère : métallique pour les ZGNR, quasi-métallique ou semiconducteur pour les AGNR. Cette différence conduit à des propriétés thermoélectriques distinctes, même à conductance thermique équivalente, comme on peut le voir en Figure 51(c) et Figure 51(d). Alors que le 16-ZGNR métallique présente un coefficient de Seebeck et un maximum de ZT faibles (même pas visible dans la Figure 51(d)), la présence d'une bande interdite non nulle dans le 16-AGNR semi-conducteur conduit à des valeurs de ZT supérieures de plus d'un ordre de grandeur à celles du 16-ZGNR (respectivement ZT ~ 0.1 et ZT < 0.01). Ce résultat était encore une fois attendu si on considère la relation entre largeur de BI et coefficient de Seebeck.

Les résultats thermoélectriques obtenus pour les MGNR de différentes "chiralités" doivent être interprétés différemment. On a discuté dans le chapitre précédent qu'à nombre égal de dimères dans la cellule unité, les MGNR présentent une conductance thermique inférieure à celles des AGNR et ZGNR parfaits. L'écart de conductance thermique entre les MGNR, d'une part, et les AGNR ou ZGNR parfaits, d'autre part, est à nouveau reporté en Figure 51(a). Ce phénomène est lié au désaccord entre les modes de vibration d'un AGNR et ceux d'un ZGNR, désaccord qui réduit la transmission des phonons. Ici la conductance thermique à température ambiante diminue de 2,5 nW / K pour le 16-AGNR parfait à 1,4 nW / K pour les 16-MGNR de "Chiralité" (5,1).

Mais c'est surtout au niveau du transport électronique qu'on découvre un comportement favorable pour l'amélioration des propriétés thermoélectriques. Dans les MGNR sont présents des bords armchair qui induisent une ouverture de bande interdite et des bords zigzag qui présentent une densité électronique importante

localisée sur les bords du ruban, comme confirmé par des travaux expérimentaux récents [Ritter2009]. C'est également ce que nous observons sur la LDOS représentée en Figure 52, que nous discuterons plus loin en détail. La présence dans la même cellule élémentaire de deux types de bords donne lieu à des propriétés uniques au niveau du transport électronique, propriétés analogues à celles que l'on peut trouver dans des hétérostructures de semiconducteurs. En d'autres termes, à certaines énergies les sections du ruban avec des bords armchair peuvent être considérées comme des barrières de potentiel entre les états localisés sur les bords zigzag. Le MGNR peut être vu alors comme un système à barrières multiples.

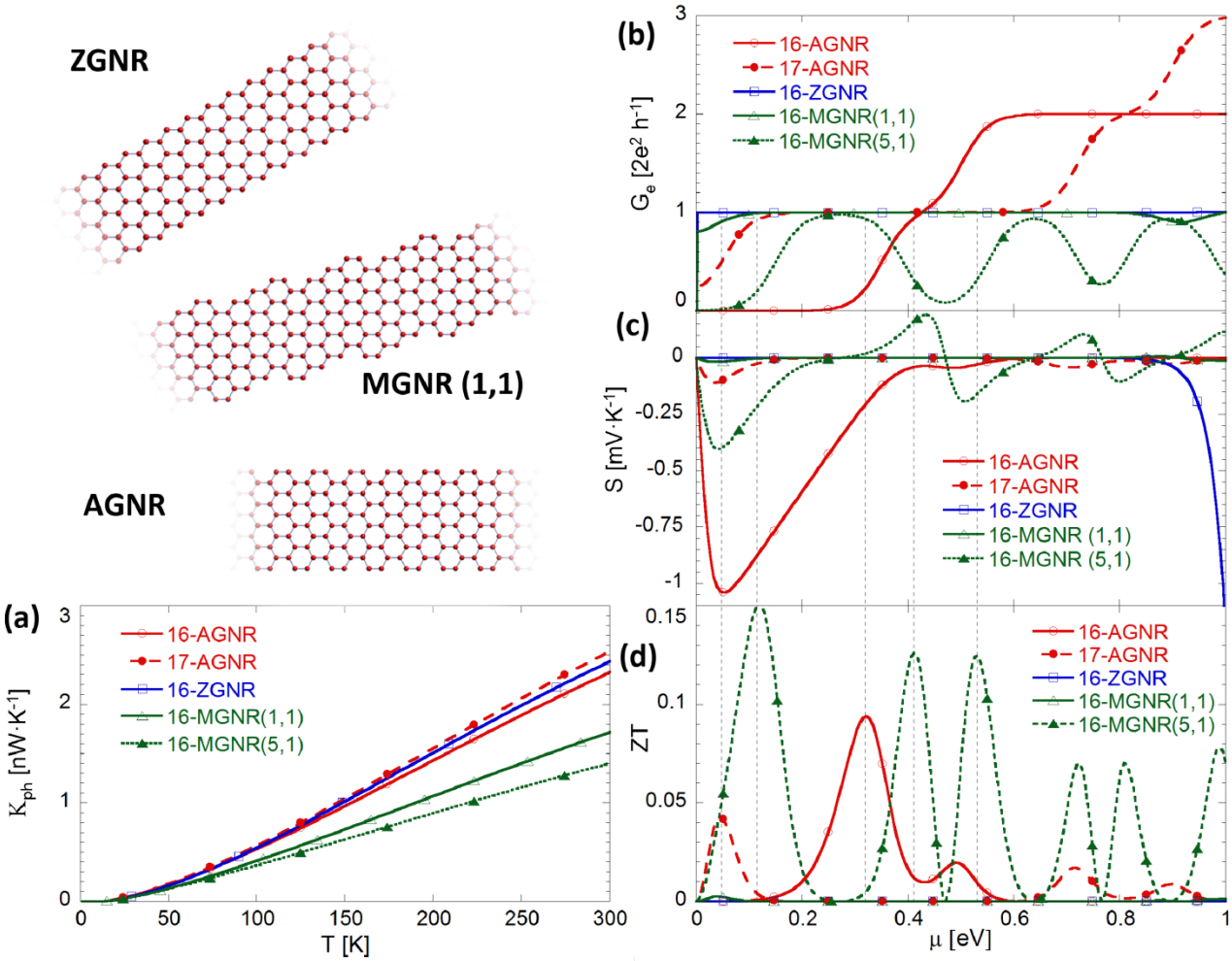

Figure 51 : (a) Contribution phononique à la conductance thermique en fonction de la température, (b) conductance électronique Ge, (c) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 16-AGNR, 17-AGNR, 16-ZGNR, 16-MGNR avec chiralité (1,1) et 16-MGNR avec chiralité (5,1).

Comme prédit dans les Réf. [Guttman1995 ; Larsson2003] pour les systèmes à barrières multiples, un transport électronique de type tunnel résonant peut se produire

et provoquer de fortes oscillations du coefficient de Seebeck et de la conductance électronique. Plus en détail, si les parties de bord armchair sont courtes, par exemple pour la chiralité (1,1), l'ouverture de bande interdite est faible, et le MGNR a un comportement métallique similaire à celui d'un ZGNR parfait. D'autre part, si la longueur des sections à bord armchair augmente, la zone à large bande interdite s'élargit et le phénomène de résonance tunnel devient dominant. Ce comportement est montré en détail dans la Figure 51. En particulier, dans la Figure 51(a), il est possible d'identifier le comportement métallique du MGNR (1,1) et la formation d'une bande interdite d'environ 300 meV dans la conductance électronique du MGNR (5,1). Si on observe la courbe de conductance du MGNR (5,1) l'effet tunnel résonant se manifeste à travers de fortes oscillations.

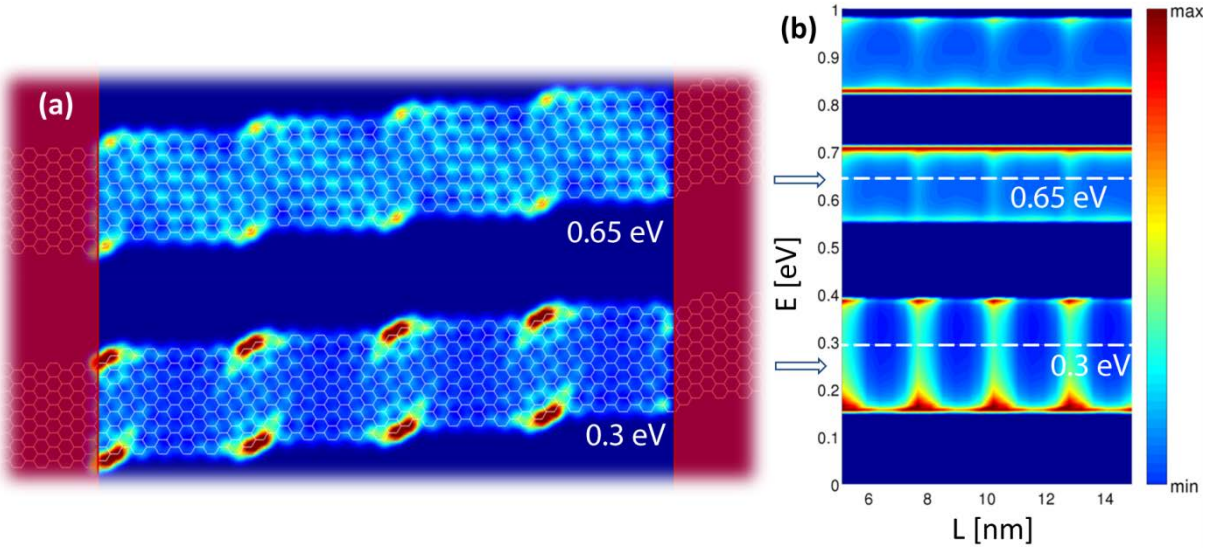

Figure 52 : (a) LDOS atomique calculée pour un 16-MGNR de chiralité (5,1) à énergie 0,65 eV et 0,3 eV. (b) LDOS moyennée sur la largeur du ruban tracée en fonction de la longueur et de l'énergie.

Ces oscillations et la conductance différentielle négative associée donnent lieu à des oscillations du coefficient de Seebeck entre des valeurs positives et négatives. Ces oscillations sont identifiables en Figure 51(c) et sont une signature claire d'un transport résonant dans un système à barrières multiples. Pour illustrer cet effet de résonance, la LDOS atomique est tracée dans la Figure 52(a) pour des énergies électroniques de 0,65 eV et 0,3 eV, correspondant aux deux premiers maxima de

conductance électronique. En accord avec les résultats expérimentaux récents [Ritter2009], la densité des électrons étant fortement localisée sur les bords zigzag. Le phénomène est évident pour les électrons de faible énergie (1^{ére} bande autour de 0,3eV) : à cause de la présence d'une BI, presque aucun état électronique n'est disponible dans la zone AGNR. A plus haute énergie (autour de 0,65eV), des états existent dans les deux zones zigzag et armchair. La résonance est plutôt liée alors à la différence de modes électroniques entre les deux zones.

Si on observe la courbe de conductance du 16-MGNR, on identifie des caractéristiques uniques par rapport aux 16-AGNR et 16-ZGNR. Bien que dans le AGNR la conductance électronique soit nulle jusqu'à 300 meV à cause du gap d'énergie, le 16-MGNR présente au même potentiel chimique un pic de conductance lié au transport tunnel résonant. Par contre la conductance autour de 450 meV, qui est non nulle aussi bien dans le 16-AGNR que dans le 16-ZGNR, s'annule dans le MGNR. La cause de cette réduction est probablement identifiable dans le désaccord entre les modes électroniques qui se manifeste au niveau du spectre d'énergie par l'apparition d'une mini-bande interdite. Pour mieux comprendre le phénomène, on a tracé en Figure 52(b) la LDOS moyennée sur la largeur du ruban en fonction de la longueur et de l'énergie des électrons. Les zones où apparait de façon évidente l'effet de résonance ainsi que les mini-bandes interdites dans la LDOS sont en accord avec les pics et les minima de conductance électronique.

Si d'un côté les GNR avec des bords mixtes donnent lieu à de nombreuses oscillations de *S*, les valeurs maximales restent limitées à cause de la faible largeur de bande interdite. Les valeurs maximales du coefficient de Seebeck pour un MGNR restent inférieures, en valeur absolue, à ceux d'un AGNR semiconducteur de même largeur à cause de la plus faible largeur de bande interdite. En particulier, on peut observer en Figure 51(c) que les valeurs maximales de *S* du 16-MGNR (5,1) sont inférieures à celles du 16-AGNR (respectivement ~0.3 mV K^{-1} et ~1 mV K^{-1}). Cependant, le facteur $G_e \times S^2$ est presque identique dans les deux GNR (non montré). Si à cela on rajoute l'effet de réduction de la conductance thermique, on comprend pourquoi les valeurs maximales de *ZT* des MGNR sont plus élevées que celles des AGNR avec plusieurs pics liés aux oscillations de *S*. Les courbes de ZT tracées pour les différents types de GNR sont montrées en Figure 51(d). Quantitativement, le ZT du 16-MGNR augmente d'un tiers par rapport à celui du 16-AGNR.

5.2.3. Influence des défauts cristallins

On a déjà montré qu'un défaut du réseau cristallin, en particulier une lacune atomique, affecte sensiblement la transmission des phonons et aussi par conséquent la conductance thermique. On pourrait alors penser que cette technique améliore naturellement les propriétés thermoélectriques. On montrera ici que ce n'est pas toujours le cas, et que la figure de mérite a plutôt tendance à diminuer à cause des défauts, sauf dans un cas particulier. On analysera ici l'effet sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de deux types de défaut : la rugosité des bords et la présence de lacunes atomiques dans le réseau cristallin.

Désordre des bords

On commence par analyser l'effet du désordre de bord sur les propriétés thermoélectriques. Pour ce faire, on a comparé la conductance thermique, la conductance électronique, le coefficient de Seebeck et la figure de mérite *ZT* entre le 16-AGNR parfait et quelques cas de 16-AGNR rugueux. Comme expliqué dans le chapitre précédent, le désordre est exprimé ici par une valeur en pourcentage qui représente la probabilité pour chaque dimère de bord de maille élémentaire qu'il soit détaché du ruban. On a analysé ici quatre cas : AGNR parfait (ou AGNR 0%), AGNR 5%, AGNR 10%, AGNR 15% comme montré en Figure 53(a). Les résultats sont présentés en Figure 53. Si on considère uniquement la conductance thermique qui, comme expliqué dans le chapitre précèdent et confirmé en Figure 53(b), décroit avec l'augmentation de la rugosité des bords, on s'attendrait à une augmentation de la figure de mérite *ZT* pour des GNR à bords rugueux. En réalité, les effets de rugosité des bords sur le transport électronique sont fortement défavorables. On peut plus précisément identifier deux effets principaux :

- Un effet positif : l'augmentation de la largeur de bande interdite. L'effet est visible directement sur la conductance électronique de la Figure 53(c) ou indirectement sur le coefficient de Seebeck de la Figure 53(d). La largeur de bande interdite augmente de plus de 100 meV par rapport à celle de l'AGNR parfait pour tous les AGNR avec des bords rugueux, ce qui entraîne une augmentation de *S*. De plus, on peut constater que l'augmentation du coefficient de Seebeck est proportionnelle au degré de rugosité des bords. Le résultat est à mettre en relation avec la légère augmentation (imperceptible si

on observe la Figure 53(c)) de la largeur de BI avec le niveau de rugosité des bords.

- Un effet négatif : la réduction de la conductance électronique. Cela est évident pour tous les degrés de rugosité. De plus, les différents profils de bord aléatoires ont une influence sur les oscillations de conductance à haute énergie.

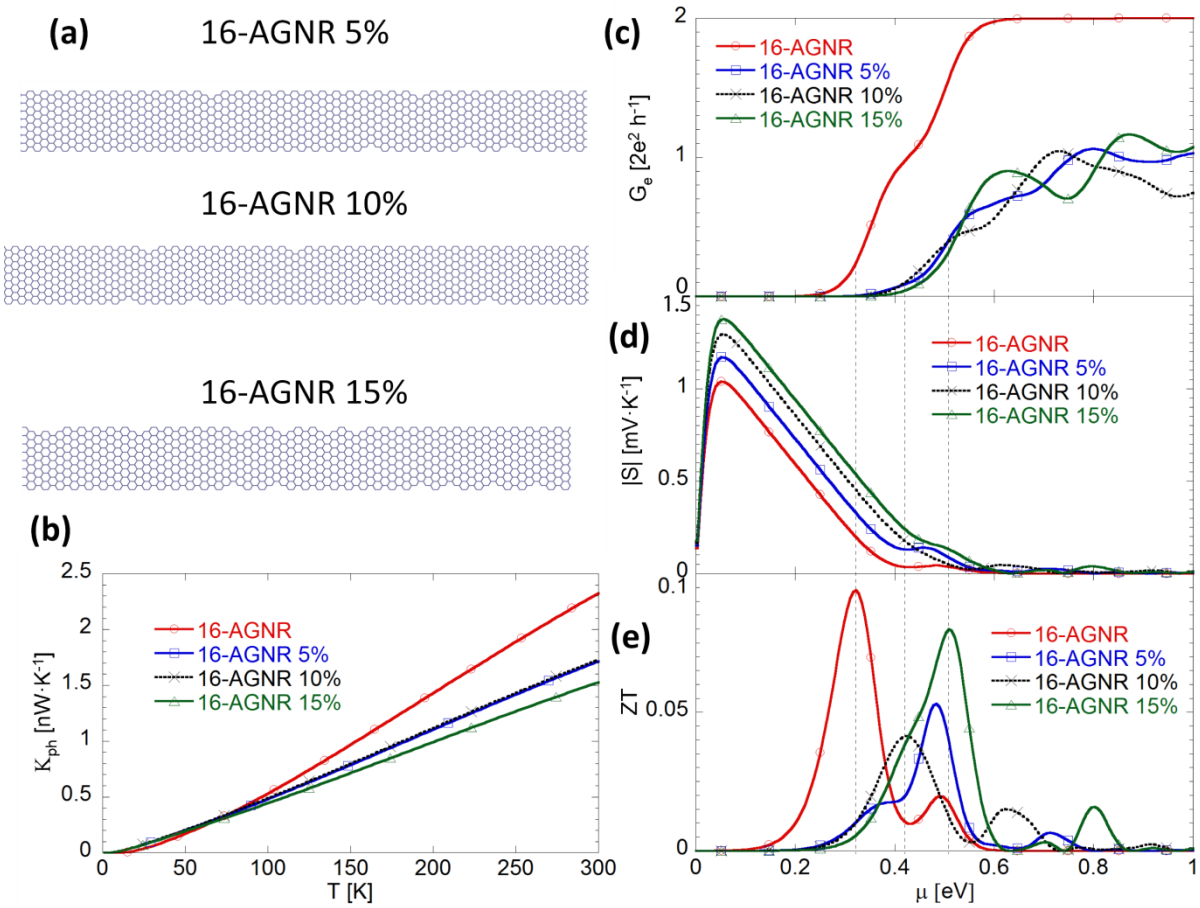

Figure 53 : (a) Structure des AGNR avec différents degrés de désordre : 5%, 10%, 15%. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour les AGNR parfaits et avec désordre de bord comme montré dans (a).

Pour augmenter la figure de mérite *ZT*, c'est le produit G_eS^2 qui devient fondamental ici. Dans le cas des GNR à bords rugueux, la faible conductance électrique réduit fortement ce produit. Les bénéfices liés à la réduction de conductance thermique sont alors compensés par la réduction de conductance électrique. Globalement, les pics de *ZT* des AGNR à bords rugueux s'avèrent de hauteur inférieure à ceux de l'AGNR

parfait : cet effet de réduction du *ZT* pour des AGNR à bords rugueux est présenté en Figure 53(e). L'intensité et la position de ces pics peut dépendre sensiblement du profil de bord aléatoire mais, globalement, leur intensité reste inférieure à celle des pics de ZT du 16-AGNR parfait.

Ce résultat est obtenu pour des GNR d'environ 20 nm de longueur. Comme montré dans le chapitre précédent, la conductance thermique des rubans rugueux diminue en fonction de la longueur. On peut alors s'attendre à ce que le ZT puisse fortement évoluer en fonction de la longueur. Cependant, dans nos calculs la longueur des rubans simulés ne dépasse jamais 100 nm pour garantir les conditions de validité du régime balistique. Dans cette plage de longueur, on observe toujours une tendance à la diminution du facteur de mérite. Ce résultat n'exclut pas que pour des longueurs micrométriques, cette tendance puisse s'inverser [Sevinçli2010] à cause des interactions qui interviennent en régime non balistique.

Lacunes atomiques

L'analyse est sensiblement différente si les lacunes atomiques se trouvent dans n'importe quel site du réseau cristallin et pas uniquement sur les bords comme dans le cas des GNR rugueux. Dans ce cas, on peut distinguer deux situations possibles. Les lacunes atomiques sont distribuées de manière complètement aléatoire, ou générées intentionnellement avec une périodicité donnée. Dans la suite, on comparera alors trois GNR : un 16-AGNR parfait, un 16-AGNR avec des lacunes distribuées périodiquement sur le réseau, et enfin un autre avec des lacunes distribuées de manière aléatoire. Pour permettre la comparaison, on a utilisé la même densité de lacunes dans les deux rubans : environ 1 lacune sur 100 atomes. On peut alors analyser la conductance thermique, la conductance électronique, le coefficient de Seebeck et la figure de mérite pour les trois rubans (Figure 54).

Pour ce qui concerne la conductance thermique, on a déjà démontré que plus le réseau cristallin s'éloigne du réseau du GNR parfait, plus la conductance thermique décroit. La conductance thermique des trois GNR, montrée en Figure 54(b), confirme cette interprétation avec une réduction de moitié de la conductance thermique à 300 K lorsque des lacunes atomiques sont introduites aléatoirement dans un AGNR parfait, comme montré en Figure 54(a). L'introduction de lacunes périodiques a un effet similaire, avec une réduction de la conductance thermique. Cependant, la conductance

thermique est alors quantitativement supérieure par rapport au cas des lacunes aléatoires. La différence en terme de conductance thermique est quand même faible (moins de 2,5 nW / K).

D'un point de vue électronique, l'effet des lacunes atomiques aléatoires dans le réseau est similaire à l'effet du désordre de bord décrit dans la section précédente. On peut clairement identifier sur la courbe de la conductance électronique de la Figure 54(c) l'augmentation de la largeur de BI et une réduction de conductance à haute énergie par rapport à la conductance du 16-AGNR parfait. L'effet de l'augmentation de la largeur de BI est confirmé par l'augmentation du pic du coefficient de Seebeck montré en Figure 54(d). Le bilan global sur les propriétés thermoélectriques obtenues en introduisant des lacunes aléatoires est cependant négatif : encore une fois, les bénéfices obtenus avec la réduction de la conductance thermique sont rendus vains par la réduction de la conductance électronique qui fait décroitre le ZT, comme montré en Figure 54(e).

L'introduction de lacunes périodiques est plutôt assimilable à une réduction de la largeur effective du GNR. Cette stratégie permet, en d'autres termes, de réduire la dimension effective de la zone de transport électronique et phononique. Cette interprétation est confirmée si on compare ces résultats à ceux d'un 13-AGNR parfait (GNR de type $n=3m+1$ comme le 16-AGNR). La réduction de largeur de 16 à 13 dimères a augmenté sensiblement la BI et par conséquent le coefficient de Seebeck et réduit la conductance thermique. L'introduction de lacunes périodiques dans le 16-AGNR a le même effet. Par rapport aux aspects thermoélectriques, l'introduction de lacunes périodiques produit une augmentation de largeur de BI sans dégrader la conductance. Si à ce phénomène on rajoute la réduction de conductance thermique, on peut comprendre la raison pour laquelle la figure de mérite augmente dans des structures de ce type.

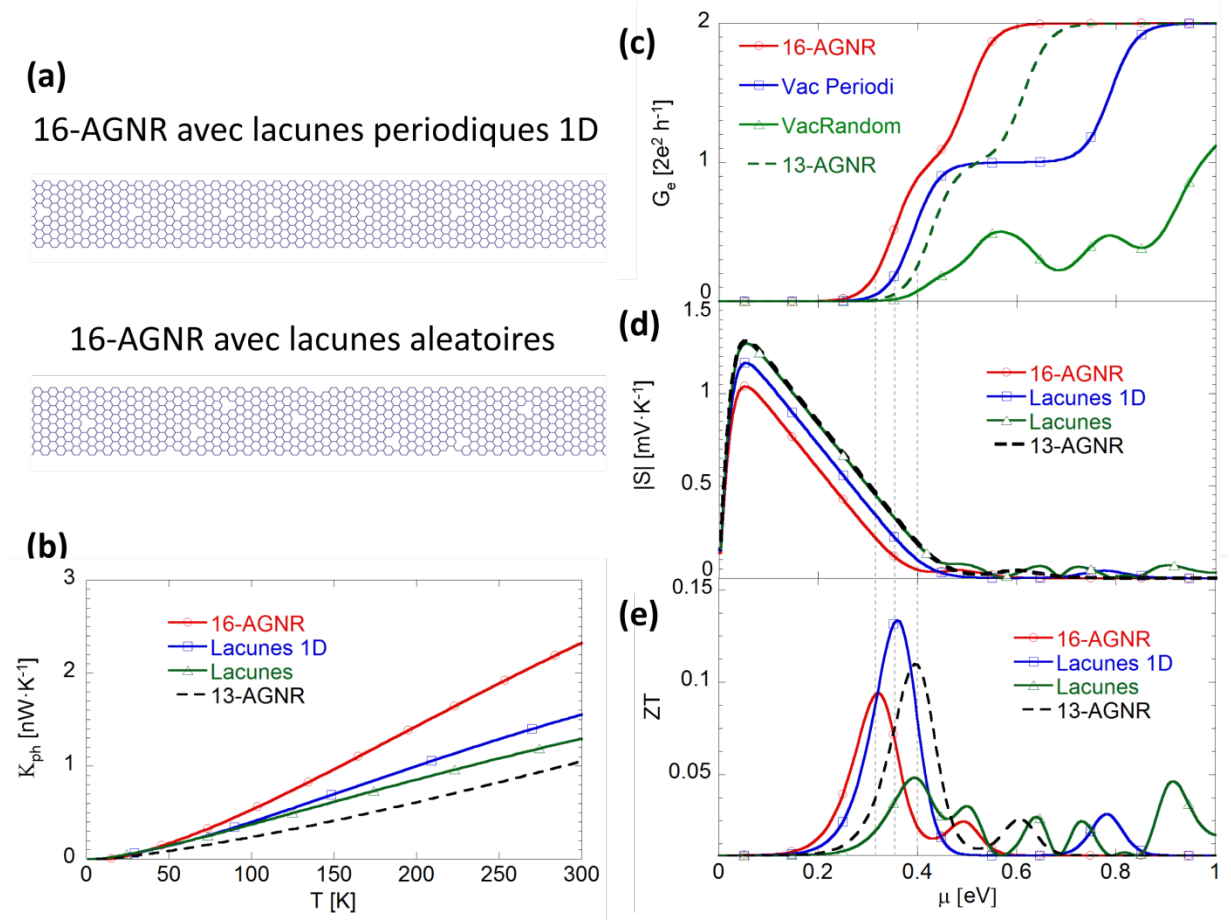

Figure 54 : (a) Réseau cristallin des structures simulées : 16-AGNR avec lacunes atomiques périodiques ou aléatoires. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (e) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ.

La possibilité d'introduire des lacunes périodiques n'est pas seulement un artifice de simulation. Récemment, plusieurs travaux expérimentaux [Akhavan2010 ; Bai2010] proposent d'introduire des lacunes périodiques dans le graphène 2D. Il ne s'agit pas de lacunes atomiques isolées comme dans le cas présenté ici dessous mais de groupes d'atomes. L'effet sur les propriétés électroniques est cependant similaire. Au lieu d'avoir un transport 2D, les électrons se rassemblent entre les lacunes atomiques et le transport présent des propriétés similaires au transport 1D dans un AGNR de largeur proche de la distance entre les lacunes atomiques. En modulant la périodicité des lacunes on peut alors modifier la largeur effective du canal de transport comme dans le cas des GNR. Ce phénomène se manifeste par l'ouverture d'une BI qui dépend de la périodicité des lacunes et donc de la largeur effective du canal de transport dans le graphène à lacunes périodiques.

5.3. ETUDE DES MULTI JONCTIONS.

Nous avons vu qu'une des techniques les plus efficaces pour réduire la conductance thermique est l'introduction de jonctions qui couplent des sections de rubans de différentes largeurs. On propose ici d'analyser des GNR qui répètent périodiquement ce type de jonction. Ces structures, qui forment une sorte de super-réseau infini, sont appelées ici GNR à multi-jonction (MJ-GNR). Comme décrit dans le chapitre précédent, le désaccord entre les modes de vibration dans les différentes sections de GNR est à l'origine de la réduction de la conductance thermique. A titre d'exemple, on a présenté en Figure 55 les résultats obtenus pour trois rubans : 8-AGNR, 16-AGNR et un MJ-GNR constitué d'une alternance de sections des deux premiers. Dans ce cas, la conductance thermique du MJ-GNR est réduite de moitié, environ, par rapport à celle du 8-AGNR et d'un tiers par rapport à celle du 16-AGNR.

Encore une fois, l'objectif est de comprendre si les MJ-GNR associent à la dégradation du transport thermique des caractéristiques favorables au transport électronique pour l'augmentation de *ZT*. En observant la conductance électronique tracée en Figure 55(c), on constate que le MJ-AGNR présente des caractéristiques différentes par rapport aux AGNR qui le composent. A faible potentiel chimique, la courbe de conductance électronique du MJ-GNR suit celle du 8-AGNR. Les sections en principe à grand gap (16-AGNR) sont alors transparentes pour la transmission électronique et n'ont pas d'influence sur le transport. A plus haut potentiel chimique, lorsque même le 16-AGNR devient conducteur, on s'attendrait à une augmentation de la conductance du MJ-GNR, et pourtant elle s'annule. On assiste à un phénomène inattendu : le désaccord entre le 8-AGNR et le 16-AGNR vis-à-vis du transport électronique annule complètement la transmission des électrons et il cause l'apparition d'un minigap d'énergie. On a ainsi un phénomène de conductance différentielle négative qui rappelle le phénomène de résonance découvert dans les MGNR mais avec de sensibles différences. Si on observe le coefficient de Seebeck du MJ-GNR de la Figure 55(d), on voit que les oscillations entre valeurs positives et négatives, caractéristiques des systèmes multi-barrière, restent négligeables et la courbe présente plutôt une allure caractéristique d'un AGNR à grand gap. Les oscillations importantes de conductance avec une augmentation en parallèle du

coefficient Seebeck et la réduction de conductance thermique conduisent à une forte augmentation de la figure de mérite ZT. On voit en Figure 55(e) que le maximum de ZT passe de respectivement 0,15 et 0,1 pour le 8-AGNR et 16-AGNR, à plus de 0,3 pour le MJ-GNR. Ces résultats sont en accord avec les travaux récents présentés en Réf. [Chen2010].

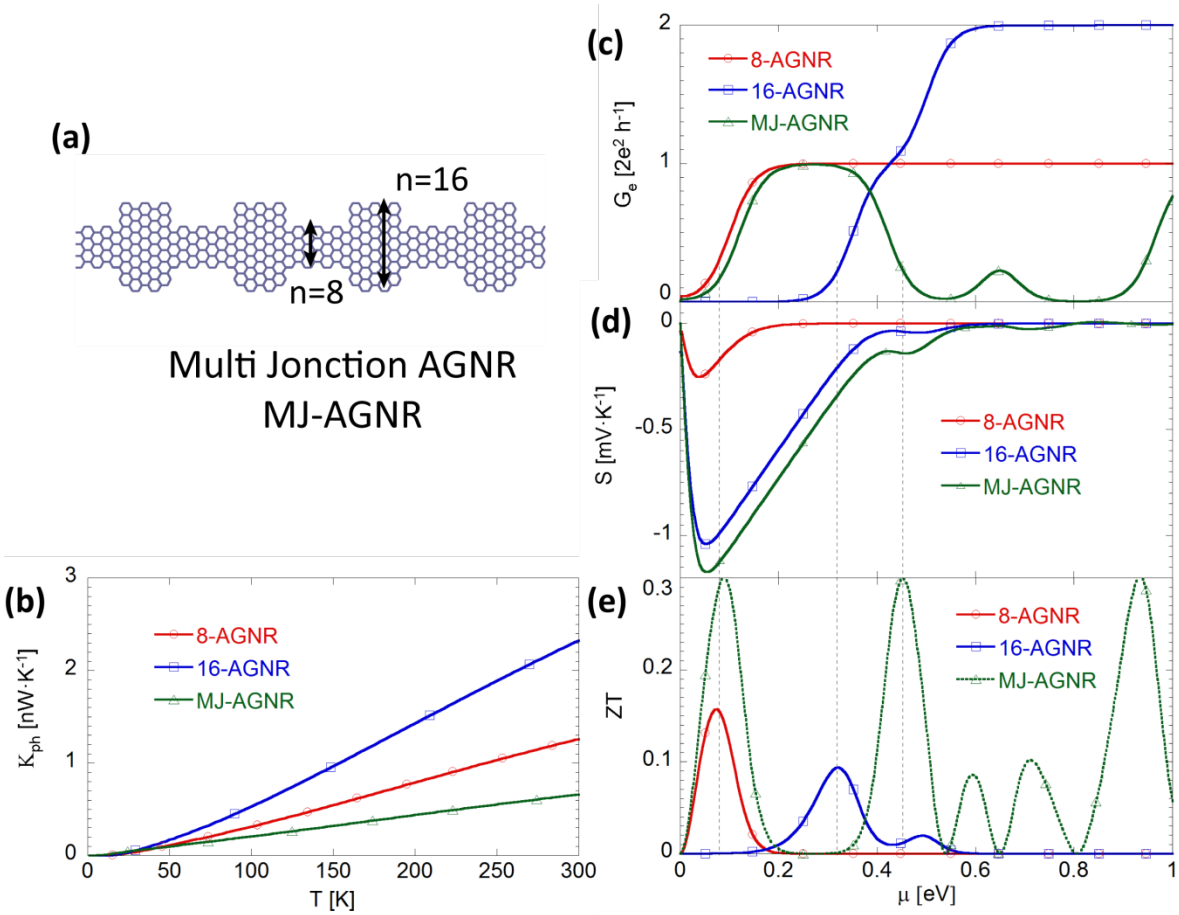

Figure 55 : (a) Réseau cristallin de la structure simulée : MJ-GNR constitué d'une alternance de sections de 8-AGNR et de 16-AGNR. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (e) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ.

Pour résumer, la mise en série d'hétérojonctions couplant des AGNR de différentes largeurs génère un désaccord qui, au niveau du transport des phonons, se traduit par une réduction du nombre de modes de vibration compatibles et une inévitable réduction de la conductance thermique. Au niveau du transport électronique le couplage entre les deux fractions de GNR peux être constructif ou destructif, avec une conséquente augmentation ou réduction de la conductance électronique.

5.4. GNR A HAUTE FIGURE DE MERITE

Il est possible de jouer davantage sur les propriétés thermiques et électroniques grâce à une nanostructuration du ruban un peu différente. Dans la section précédente, on a illustré les techniques principales et les phénomènes en jeu mais pour aucun des GNR présentés le ZT n'est suffisamment élevé pour pouvoir concevoir un dispositif thermoélectrique performant. L'objectif est donc de combiner les résultats précédents pour atteindre un facteur ZT qui s'approche de celui des matériaux thermoélectriques les plus intéressants, c'est-à-dire supérieur à l'unité. Pour ce faire on propose ici des structures optimisées de GNR qui combinent les avantages du transport électronique résonant et de la réduction de conductance thermique observés dans les GNR nanostructurés. La stratégie devrait suivre alors deux grands principes : d'une part, la structure doit fortement dégrader le transport des phonons, et, d'autre part, elle doit augmenter S sans dégrader G_e.

Comme démontré précédemment, pour obtenir des performances thermoélectriques élevées, il est souhaitable de disposer d'une structure de faible largeur qui présente une BI. A cet égard, le 8-MGNR avec «chiralité» (5,1) apparaît comme une bonne structure de départ. C'est la structure α dans la Figure 56(a). Pour ce ruban, la réduction de la conductance thermique est déjà importante par rapport à un 8-GNR, mais pour augmenter vraiment ZT, il est nécessaire d'augmenter le produit G_eS^2. On arrive à augmenter ce produit grâce à une augmentation des effets de résonance de la conductance électronique. L'effet est amplifié par l'augmentation de la longueur des cellules ZGNR élémentaires. Le 8-MGNR avec chiralité (5,3) est donc proposé (structure β de la Figure 56 (a)). Enfin une dernière optimisation structurale destinée à dégrader encore davantage la conductance thermique et à amplifier les effets du transport résonant est l'introduction de jonctions multiples c'est-à-dire les MJ-GNR. Une troisième solution est donc proposée. A partir du 8-MGNR avec chiralité (5,3) la largeur des sections ZGNR est augmentée. La structure alterne ainsi des sections de 8-AGNR et de 20-ZGNR, comme illustré dans la Figure 56(a) (structure γ). Pour les trois structures, électronique, la conductance thermique, le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite ZT sont tracés respectivement dans les Figure 56 (b), (e), (c) et (d).

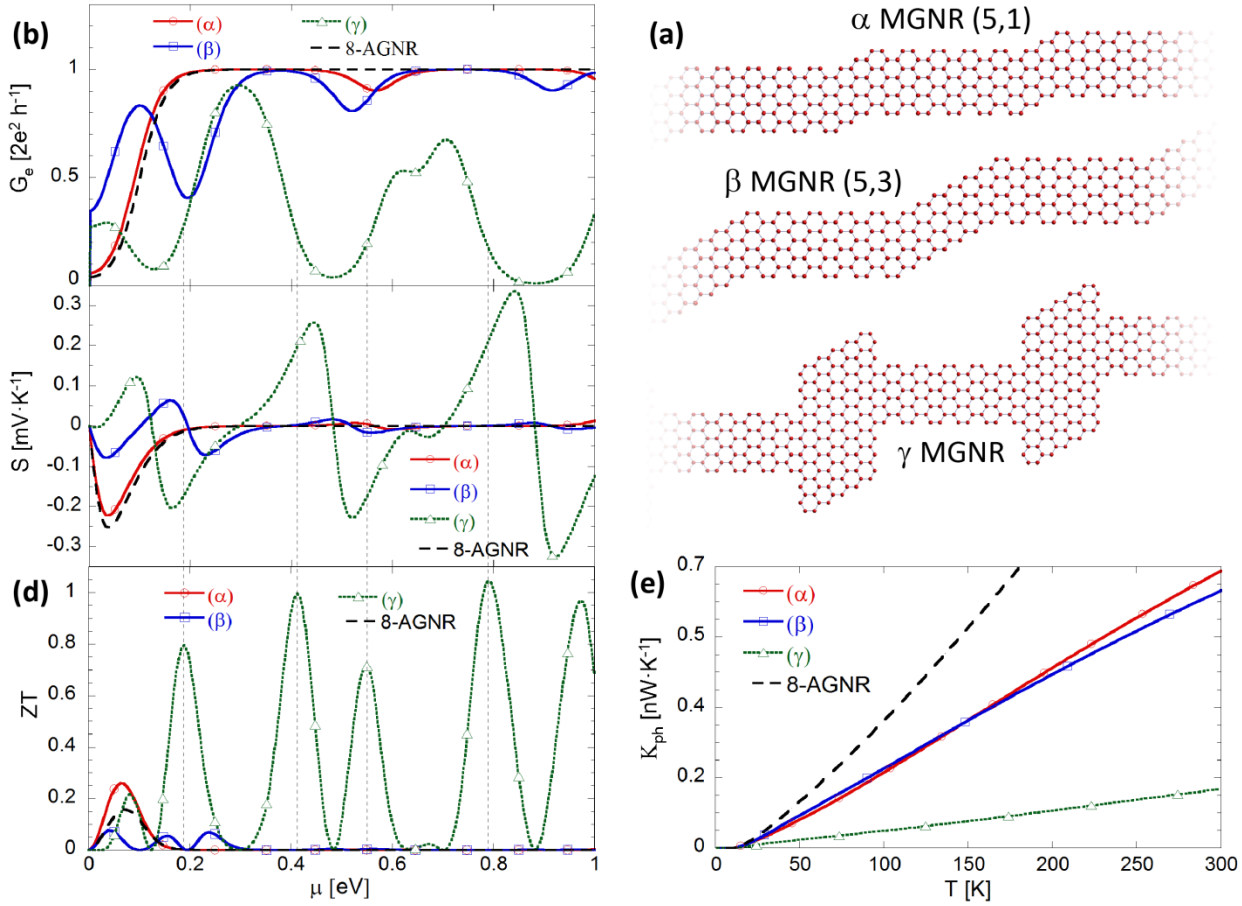

Figure 56 : (a) Structures simulées : GNR constitué par une alternance de cellules élémentaires armchair et zigzag avec la même largeur (α et β) et de différentes largeurs (γ). (b) Conductance électronique, (c) le coefficient de Seebeck et (d) facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ et (e)la contribution des phonons à la conductance thermique en fonction de la température.

La structure α présente un comportement tunnel résonant très limité avec de faibles oscillations de la conductance électronique. Les courbes de conductance électronique et du coefficient de Seebeck s'approchent alors clairement de celles du 8-GNR. Le facteur de mérite ZT est par contre sensiblement différent (presque le double) grâce à la réduction de conductance thermique du MGNR par rapport au AGNR parfait. Dans ce cas, on a réussi à modifier indépendamment les propriétés thermiques et électroniques avec un bénéfice évident pour les propriétés thermoélectriques. Cependant, pour les structures présentées dans la suite, les deux propriétés ne sont plus indépendantes et une variation de la structure se répercute à la fois sur le transport thermique et le transport électrique. Par exemple, dans la structure β, la conductance thermique est réduite par rapport à celle du 8-AGNR (similaire à la structure α) mais les oscillations de la conductance électronique sont plus prononcées.

De plus, en raison d'une largeur de gap électronique faible la hauteur des pics du coefficient de Seebeck demeure inférieure. Les valeurs résultantes de ZT pour la structure β sont donc plus faibles que dans la structure α. Enfin, dans la structure γ les états localisés associés aux bords zigzag favorisent les effets de résonance. Ils induisent une transmission électronique très sélective qui se manifeste par de fortes oscillations de la conductance électronique. Le phénomène est clairement illustré dans la Figure 57, où sont présentées en Figure 57(a) la LDOS atomique calculée à 0,05 eV et 0,3 eV et en Figure 57(b) la LDOS moyennée sur la largeur du GNR et en fonction de l'énergie électronique. Pour les mêmes énergies électroniques, on a tracé en Figure 57(c) la relation de dispersion et en Figure 57(d) la transmission électronique. Le caractère résonant du transport électronique peut être mieux compris si on analyse la relation de dispersion des électrons. Le spectre est déterminé par le théorème de Bloch, et le ruban γ est assimilable à un super-réseau infini et périodique. Dans le spectre de Figure 57(c), on observe la formation de mini-bandes et mini-gaps d'énergie qui ne sont pas présents dans les AGNR et ZGNR parfaits.

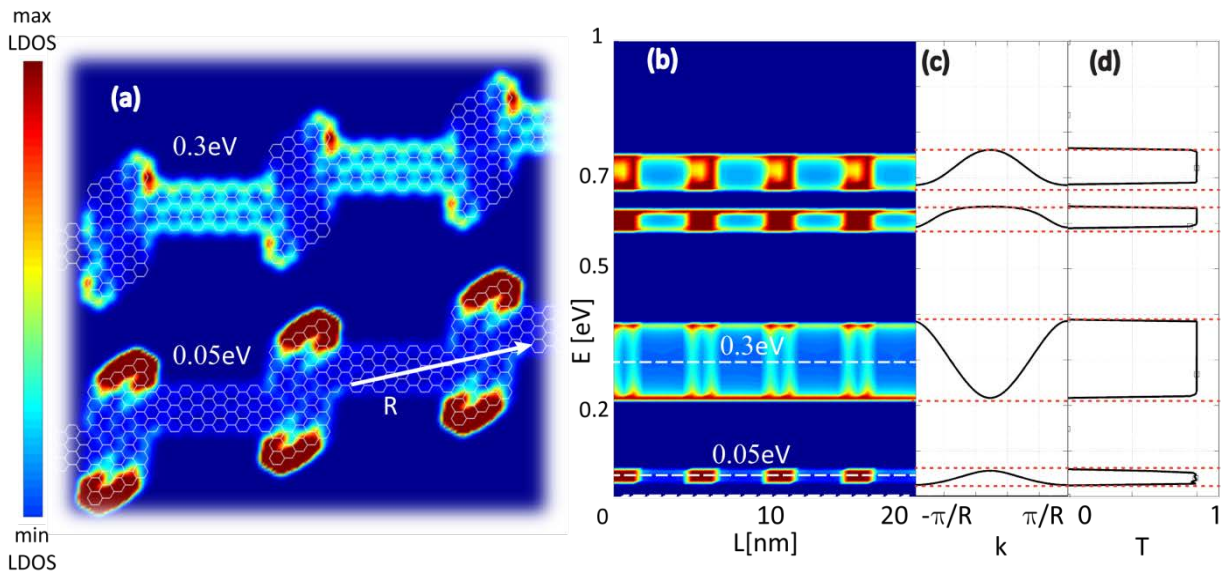

Figure 57 : (a) LDOS atomiques calculées à 0,3 eV et 0,05 eV. (b) LDOS moyennée sur la largeur dans l'espace énergie-longueur. (c) Relation de dispersion électronique et (d) transmission électronique en fonction de l'énergie des électrons.

Les LDOS atomiques de la Figure 57(a) calculées à 0,05 eV et 0,3 eV correspondent au premier et deuxième maxima de conductance électronique. A ces énergies, la distribution des états électroniques est localisée différemment. Le transport dans le MJ-GNR est alors une combinaison des propriétés du transport AGNR et ZGNR : sur

certaines plages d'énergie le couplage est possible et la conductance électronique augmente, alors que sur d'autres il ne l'est pas et on voit apparaitre des mini gaps d'énergie.

Comme conséquence du fort effet tunnel résonant, le coefficient de Seebeck est sensiblement amélioré par rapport à celui des structures α et β et génère de fortes oscillations de -0,3 mV / K à 0,3 mV / K, comme on peut le voir en Figure 56(c). En parallèle, la conductance thermique est réduite drastiquement en raison des fortes différences entre les modes de vibration des différentes sections du ruban et elle atteint une valeur de 0,2 nW / K à température ambiante : moins de la moitié par rapport aux structures α et β (Figure 56(e)). Il faut noter que, alors que la contribution électronique à la conductance thermique était négligeable par rapport à celle des phonons dans le cas des AGNR, ZGNR et même MGNR parfaits, pour des structures à très faible conductance thermique des phonons comme la structure γ, les deux contributions sont désormais comparables et doivent être toutes deux prises en compte pour évaluer la conductance thermique totale. En Figure 58, on a tracé les deux contributions, électronique et phononique, à 300 K et en fonction de μ pour la structure γ. La courbe de la contribution électronique est inévitablement liée à la transmission des électrons et donc à la conductance électronique. Celle-ci présente alors des pics importants en correspondance des pics de conductance électronique autour de 0,3 eV et 0,7 eV. Ces pics dépassent clairement la contribution des phonons et confirment que la prise en compte des deux contributions est indispensable.

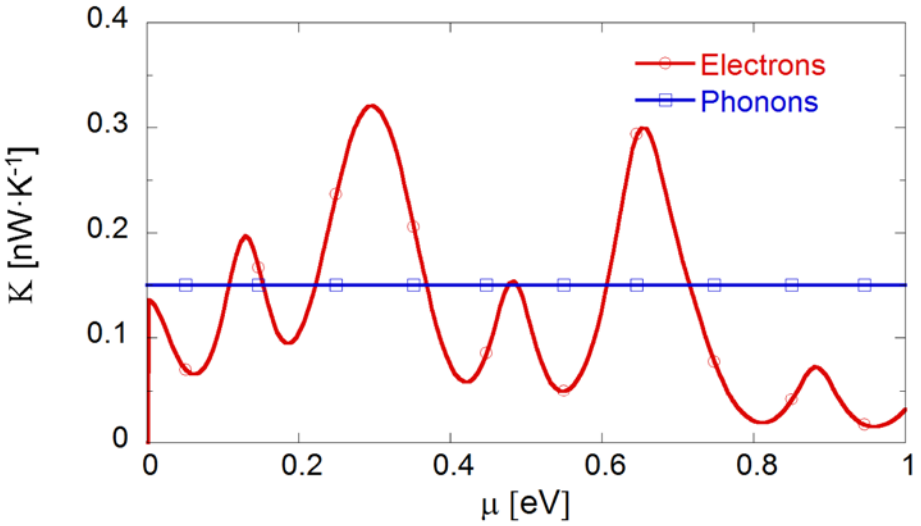

Figure 58 : Contribution électronique à la conductance thermique en fonction du potentiel chimique et contribution des phonons à 300K (structure γ).

Pour conclure, l'effet combiné de l'optimisation du coefficient de Seebeck et de la réduction de la conductance thermique augmente l'intensité des pics de ZT, qui peut dépasser l'unité pour la structure γ à température ambiante, comme indiqué dans la Figure 56(d). Il s'agit d'une valeur remarquable qui place les GNR nanostructurés parmi les matériaux à plus haute figure de mérite.

La structure γ est un premier exemple de GNR à haute figure de mérite qui exploite les phénomènes décrits dans les sections précédentes. Une telle structure pourrait être ultérieurement optimisée, par exemple par l'introduction de lacunes périodiques [Mazzamuto2011] ou en modifiant la taille des différentes sections de GNR. Nous avons considéré pour la structure γ différentes largeurs de sections AGNR. Dans la Figure 59, la valeur du maximum de ZT est tracée en fonction du nombre de dimères dans la cellule élémentaire AGNR (la largeur des parties ZGNR est fixée à 20 dimères). Les valeurs maximales de pic de ZT sont obtenues pour environ n = 8-9 dimères. ZT diminue ensuite pour des AGNR plus larges. De l'autre côté, on a préféré ne pas analyser des GNR de largeur inférieure à $n = 6$, car une forte relaxation de tous les liens des atomes de carbone est attendue et elle n'est pas prise en compte dans nos calculs.

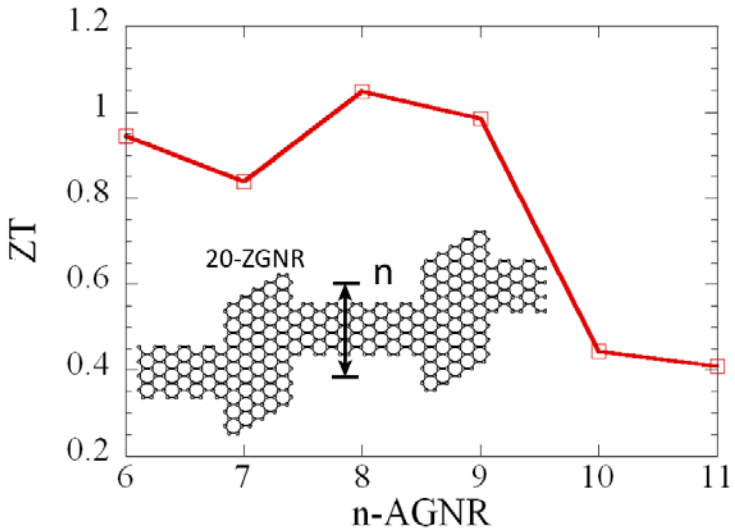

Figure 59 : Valeur maximale de ZT en fonction du nombre de dimères n dans les sections armchair pour la structure γ de la Figure 56.

5.5. DISPOSITIFS THERMOELECTRIQUES

Les bonnes propriétés intrinsèques obtenues pour le GNR γ encouragent à tester ce GNR en tant que matériau de base d'un dispositif thermoélectrique. Cependant, les bonnes propriétés intrinsèques ne garantissent pas forcément de bonnes performances lorsque le GNR est intégré dans un dispositif réel. Aussi, nous avons considéré le GNR γ intégré dans un système thermoélectrique complet pour pouvoir évaluer notamment le rendement global du système. Pour ce faire, un modèle macroscopique haut niveau basé sur l'approximation linéaire du transport électronique et phononique est utilisé.

5.5.1. **Caractéristique I-V.**

Le premier résultat que l'on peut extraire est le courant électrique I en fonction de la différence de potentiel ΔV appliquée entre les contacts, comme présenté dans le schéma de la Figure 60. On a calculé la caractéristique I(V) pour différents gradients de température et pour un potentiel chimique fixe dans tout le ruban c'est-à-dire μ = 180 meV, valeur correspondant au premier pic de ZT. Les courbes I(V) obtenues pour un gradient de température de 0 K, 100 K, 200 K et 300 K, sont montrées en Figure 60. Ces courbes sont encore un résultat de simulations basées sur le formalisme des NEGF. La relation linéaire entre courant et tension observable en régime thermoélectrique, c'est à dire à faible tension de polarisation, permet de valider l'approximation linéaire pour des simulations macroscopiques. Cette linéarité reste valable également à fort gradient de température (Figure 60).

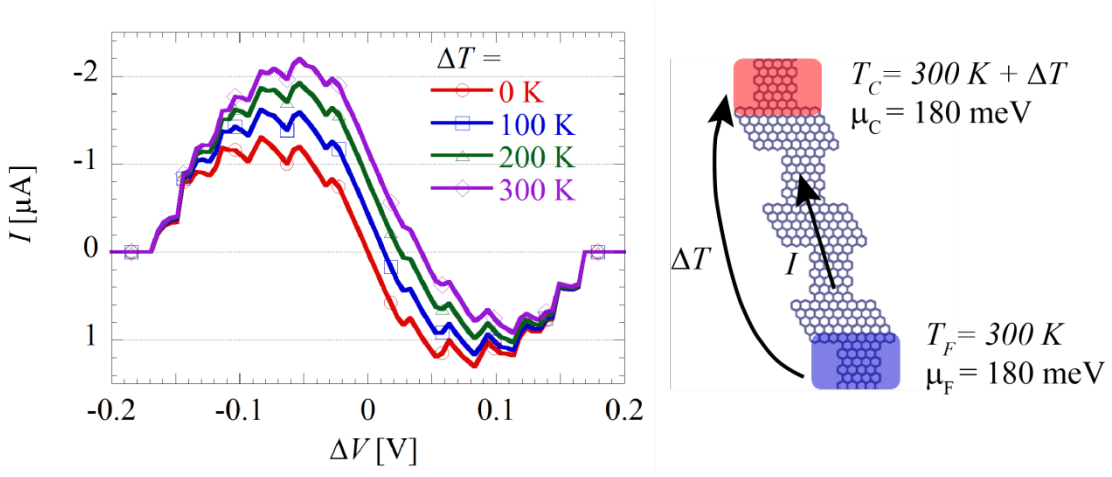

Figure 60 : Caractéristique I-V pour le MGNR γ (avec potentiel chimique μ = 180 meV) pour différents gradients de température.

Au-delà du régime thermoélectrique, c'est-à-dire à plus haute tension appliquée, il est intéressant de noter que le courant s'annule. Ce comportement est lié à la conductance différentielle négative et à la formation de mini-bandes et de mini-gaps d'énergie observés dans le GNR γ (voir Figure 57). Pour quantifier ce phénomène, le rapport pic sur vallée dépasse 500. Il s'agit d'un résultat remarquable que l'on peut comparer à des travaux récents qui utilisent les GNR avec des hétérostructures similaires mais au sein de jonctions PN [Nguyen2011], et qui pourrait avoir des applications électroniques.

5.5.2. **Modèle macroscopique.**

Pour l'évaluation des performances du système, on a utilisé un simulateur développé dans l'équipe par Yann Apertet [Apertet2011] et basé sur un modèle macroscopique dissipatif du transport. Le simulateur utilise les paramètres présentés dans la section précédente et obtenu par l'approche microscopique des NEGF. En particulier, le modèle macroscopique nécessite certains paramètres d'entrée comme le coefficient de Seebeck S, la conductance électronique G_e et la conductance thermique interne en circuit ouvert $K_{TEG} = 0{,}21$ nW / K qui ont été extraits préalablement des simulations NEGF. Les paramètres choisis ont été extraits pour un potentiel chimique qui maximise les propriétés thermoélectriques, c'est-à-dire $\mu = 421$ meV, valeur correspondant au troisième pic de ZT. Il faut d'abord préciser que pour un conducteur balistique comme dans le cas des GNR de faible longueur, l'absence d'interactions

annule l'émission des phonons dans la région active ; la génération de chaleur n'a donc lieu qu'au dehors du dispositif [Gurevich1997]. Le modèle tient compte de ce phénomène en utilisant une conductance balistique. Le schéma physique du modèle macroscopique est présenté en Figure 61(a) où l'on peut distinguer une source froide dont la température est fixée à $T_F = 300\ K$, une source chaude à $T_C = T_F + \Delta T$ et deux régions de contact entre les sources et la région active constituée par le TEG. Pour un gradient de température et une différence de potentiel donnés, la température et la tension sont déterminées localement sur tout le dispositif afin de satisfaire la condition de continuité des courants électrique et d'énergie. En particulier, le courant électronique I peut être exprimé avec le courant thermique I_Q en fonction des paramètres du système obtenus par l'approche NEGF (approche force-flux [Callen1948]) suivant l'expression matricielle

$$\begin{bmatrix} I \\ I_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_e & G_e S \\ G_e ST & G_e S^2 T + K_{PH(I=0)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta\mu \\ \Delta T \end{bmatrix} \tag{5.3}$$

Après calcul de I et I_Q, il est possible d'exprimer le courant d'énergie comme

$$I_E = I_Q + \mu . I \tag{5.4}$$

Le système peut être représenté par le circuit équivalent de la Figure 61(b). Dans le circuit sont représentés séparément le système thermique et le système électronique. Le système thermique est constitué des deux conductances thermiques K_C qui représentent les contacts entre les deux réservoirs externes et la région active du générateur thermoélectrique (TEG), en série avec la conductance thermique K_{TEG} de ce dernier. Le système électrique est constitué par un générateur de courant commandé par le gradient de température effective $\Delta T'$ entre les bords du TEG. Il s'agit de l'effet Seebeck qui est représenté dans le circuit par le paramètre α, constante de proportionnalité directe entre $\Delta T'$ et le courant électrique fourni. Le générateur est connecté à une résistance électrique interne du TEG r_{IN} et, pour se placer dans le cas d'une application réelle, les deux contacts électriques sont enfin connectés à une charge R_L, représentant par exemple une batterie.

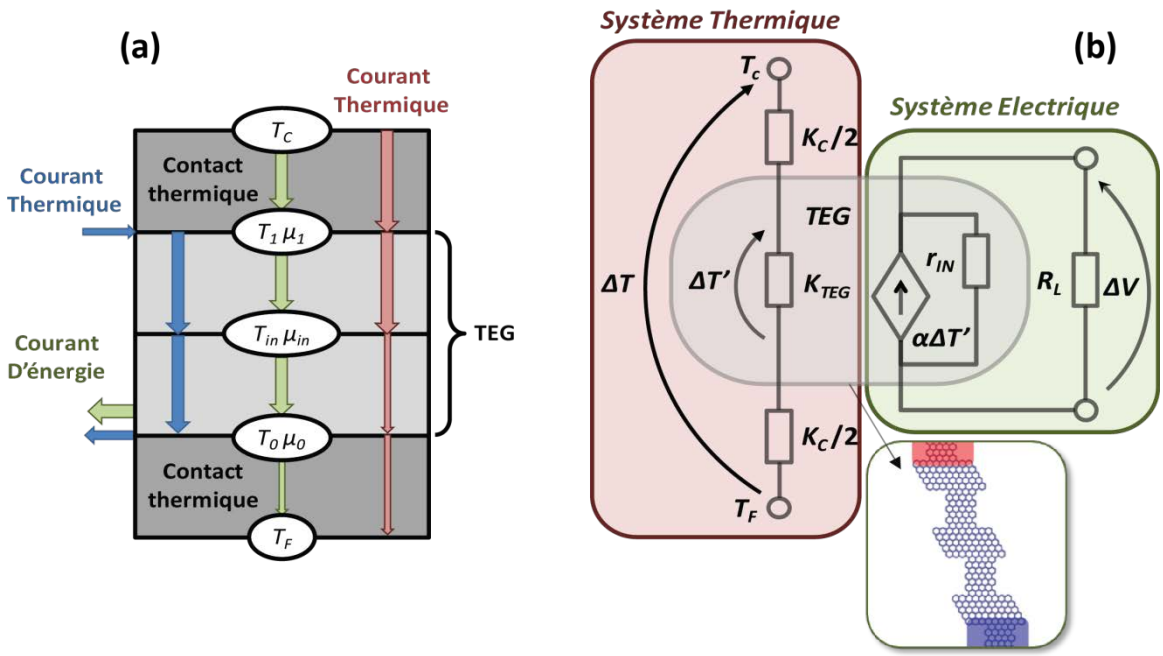

Figure 61 : (a) Schéma physique du modèle macroscopique. (b) Schéma des circuits thermique et électrique équivalents couplés.

5.5.3. Performance du circuit thermoélectrique (réfrigérateur et générateur).

Enfin, le modèle macroscopique a été utilisé pour évaluer la puissance électrique qu'il est possible d'extraire lorsque le GNR γ est intégré dans un dispositif et contacté de manière réaliste aux réservoirs de chaleur. En Figure 62, on a tracé les courbes *I(V)* pour différentes valeurs de K_C et pour $\Delta T = 10\ K$. En observe la courbe obtenue pour $K_C >> K_{TEG}$, on retrouve bien les résultats des simulations NEGF présentés en Figure 60, signe que le modèle macroscopique décrit avec une bonne approximation le transport électrique. Quand K_C diminue, c'est-à-dire quand la résistance thermique des contacts augmente, les performances du TEG baissent fortement. A cause des contacts, le gradient de température aux extrémités du TAG décroit de ΔT à $\Delta T'$. A une réduction de ΔT correspond une réduction du rendement théorique η selon la relation :

$$\eta = \frac{T_C - T_F}{T_C} \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_F}{T_C}} \tag{5.5}$$

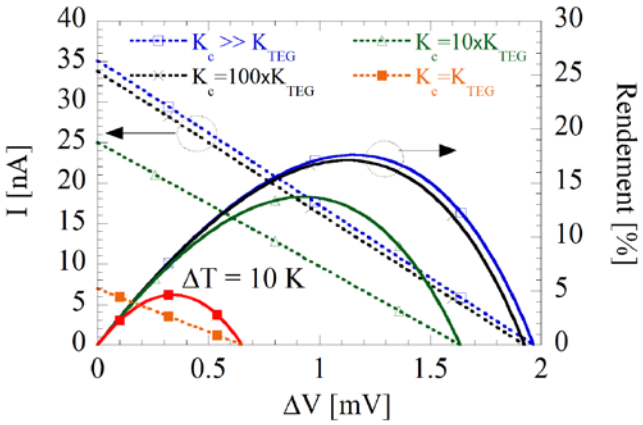

Figure 62 : Courant et rendement du dispositif pour différentes valeurs de K_C : $K_C >> K_{TEG}$ $K_C = 10 \times K_{TEG}$ et $K_C = K_{TEG}$ avec $\Delta T = 10$ K.

Si on considère la relation (5.5) entre le rendement et la figure de mérite pour $\Delta T = 10$ K et ZT = 1, un rendement de 17% de l'efficacité de Carnot est attendu dans le cas de contacts thermiques idéaux. Le même résultat est obtenu via le modèle macroscopique (Figure 62). Cependant, ce rendement chute à 13% pour des contacts plus réalistes avec $K_C = 10 \times K_{TEG}$ et à 5% pour $K_C = K_{TEG}$, comme on peut le voir en Figure 62. On peut alors en déduire que dans un dispositif réel, où généralement les résistances de contact s'approchent du deuxième cas ($K_C = 10 \times K_{TEG}$), le rendement reste suffisamment élevé.

On a enfin étudié les performances selon le type d'application envisagée. On peut en effet envisager un fonctionnement en générateur où une puissance électrique est extraite grâce à un gradient de température fixe, ou un fonctionnement en réfrigérateur où la puissance électrique est fournie pour garantir un gradient de température. Dans le cas du fonctionnement générateur, on a évalué les performances du système pour deux valeurs de K_C: pour des contacts idéaux, c'est-à-dire $K_C >> K_{TEG}$, et des contacts plus réalistes $K_C = 10 \times K_{TEG}$. Comme illustré en Figure 63(a), une puissance électrique d'environ 10 pW et 1 nW peut être générée par un gradient de température de 10 K et 100 K, respectivement. A l'heure actuelle il n'existe pas de dispositif thermoélectrique basé sur des nanostructures auquel on pourrait comparer les performances des dispositifs basés sur GNR. On peut en revanche essayer de comprendre comment les dispositifs basés sur GNR se placeraient par rapport aux dispositifs thermoélectriques réels actuellement commercialisés. Pour faire cette comparaison, on définit une puissance normalisée à la surface. Par exemple un dispositif standard de surface 3cm×3cm est capable de

fournir une puissance électrique d'environ 1 W [customthermoelectric] pour un gradient de température de 100 K ce qui donne une puissance normalisée d'environ 0,1 Wcm^{-2}. Dans le cas d'un dispositif sur graphène la section théorique serait d'environ 0,35nm×2nm, mais il faut supposer que le GNR est encapsulé dans un diélectrique de section plus large par exemple 10 nm×10 nm. Dans ce cas on peut prévoir une puissance normalisée d'environ 1000 Wcm^{-2} pour un gradient de température de 100 K (cas de contacts réalistes). Cette comparaison est certainement très grossière mais elle permet de comprendre le grand avantage potentiel d'un dispositif basé sur GNR. Même si la valeur de ZT n'est pas énorme par rapport aux autres matériaux, le facteur de puissance G_eS^2 est lui très grand, et la possibilité d'intégrer un grand nombre de GNR dans un dispositif macroscopique permet de faire augmenter fortement la puissance générée. Il faut cependant que le ruban soit assez long pour atteindre le gradient de température de 100 K et suffisamment court pour préserver le transport balistique.

Les performances du TEG en fonctionnement réfrigérateur Peltier sont présentées en Figure 63(b). Les courbes montrent le rendement du système de réfrigération (ou coefficient de performance COP) et la puissance thermique extractible dans les deux cas précédents avec des contacts thermiques idéaux ou plus réalistes. Il est montré qu'il est possible d'extraire environ 1 µW / µm de puissance thermique avec un rendement de 3,7 pour un ΔT de *10 K* avec des K_C réalistes.

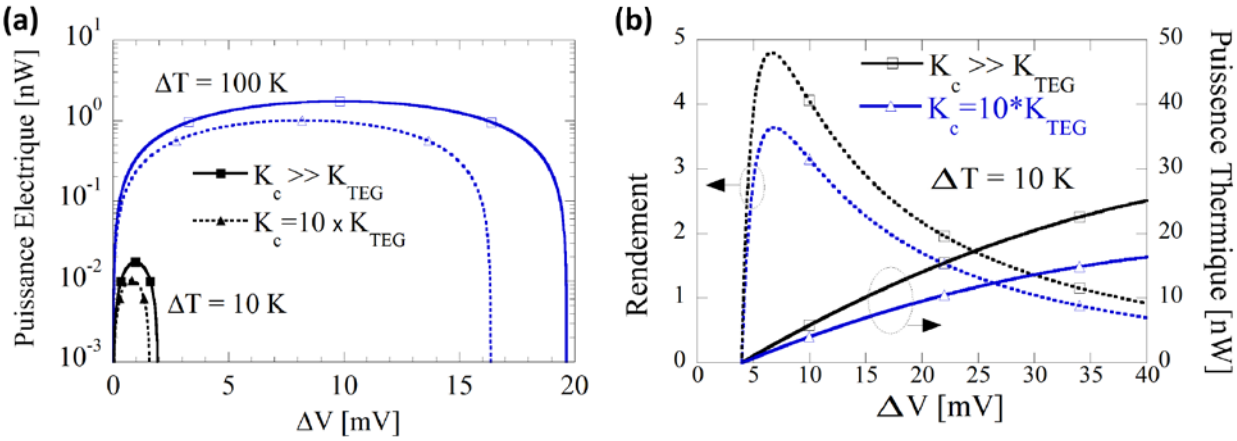

Figure 63 : Pour $K_C >> K_{TEG}$ et $K_C = 10\times K_{TEG}$, (a) puissance électrique en fonctionnement générateur pour ΔT=100K et ΔT=10K, (b) puissance thermique et rendement en fonctionnement refroidisseur.

Ce rendement peut être comparé à des systèmes de refroidissement basés sur l'effet Peltier existant sur le marché. En Figure 64 [tetech] est présenté le schéma d'un

module thermoélectrique standard (Figure 64(a)) et le COP (Figure 64(b)). Pour un gradient de température de 10 K, le COP maximal est autour de 3,4, valeur qui s'approche de la valeur de 3,6 obtenue dans le cas d'un dispositif basé sur GNR avec des contacts réalistes. Vu que le rendement reste moyen, encore une fois le gros avantage est la possibilité d'avoir une densité d'intégration importante sur des faibles surfaces en permettant une densité de flux beaucoup plus importante.

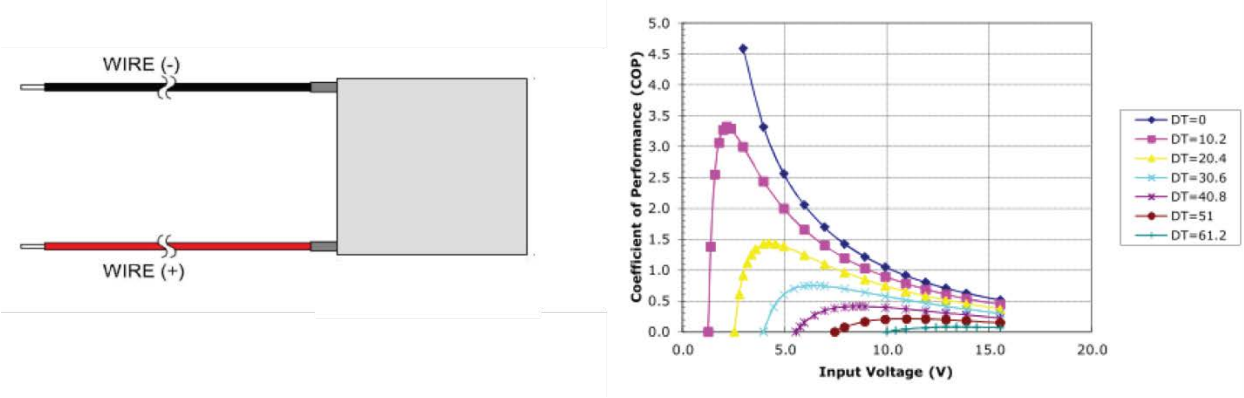

Figure 64 (a)Schéma standard d'un module refroidissant de Peltier. (b) Coefficient de performance en fonction de ΔV [tetech].

5.6. CONCLUSION

La coexistence d'une conductance électronique élevée et d'une conductance thermique dégradable par nanostructuration suggère d'explorer les potentialités des GNR en tant que matériau thermoélectrique. Pour ce faire, on a reproposé la liste des principales techniques de nanostructuration permettant de dégrader la conductance thermique. Pour chaque technique, l'évolution des propriétés électroniques et thermoélectriques a été explorée afin de pouvoir distinguer les stratégies les plus efficaces pour maximiser la figure de mérite ZT. Dans cette optique, la réduction de la largeur, l'alternance de fractions de GNR de différents types de bords (armchair et zigzag) ou de différentes largeurs sont les techniques les plus efficaces. L'introduction de lacunes atomique périodiques dans le réseau peut également augmenter le ZT. Une structure, synthèse de ces techniques et qui permet d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité à température ambiante est proposée. Dans ce type de structure à

ZT élevé, le phénomène de résonance tunnel pour les électrons contribue fortement à l'amélioration des propriétés thermoélectriques.

L'utilisation d'une approche multi-échelles a permis enfin de décrire le comportement du GNR lorsque celui-ci est intégré dans un dispositif thermoélectrique. En particulier, il permet de tenir compte des composants parasites, comme les résistances thermiques des contacts, généralement négligés dans la plupart des modèles microscopiques basés sur les NEGF. Nous avons montré que même avec des contacts thermiques réalistes, il est possible d'imaginer un dispositif thermoélectrique basé sur un GNR capable de fonctionner en mode générateur en générant une puissance électrique normalisée de 0,5 µW / µm pour $\Delta T = 100$ K ou en mode refroidisseur à effet Peltier local avec une bonne efficacité. Si on considère le résultat obtenu pour le dispositif basé sur un seul GNR avec des dispositifs actuellement commercialisés, les résultats ne sont pas exceptionnels, mais si on considère le facteur de puissance très élevé et la possibilité d'intégrer des GNR en grand nombre, les projections que l'on peut faire deviennent très intéressantes

Conclusion

L'étude du transport de phonons et des effets thermoélectriques dans les nanostructures est aujourd'hui un domaine de recherche majeur de la nanophysique. Ce travail de thèse avait pour objectif d'apporter une contribution à ce domaine en se focalisant sur les propriétés thermiques et thermoélectriques des nanorubans de graphène, propriétés qui étaient encore peu explorées. Cette étude s'intègre dans un contexte plus général sur le graphène et ses dérivés nanostructurés, avec l'objectif d'en évaluer les potentialités pour la nanoélectronique. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les GNR, déjà appréciés pour leurs applications électroniques potentielles, représentent une solution pertinente pour des applications thermoélectriques.

Nous nous sommes d'abord concentrés sur les modes de vibration des GNR, avec l'objectif de comprendre l'influence de la géométrie du réseau cristallin. Pour cela, nous avons développé un modèle effectif de type 5NNFC, qui permet de décrire avec une bonne précision les modes de phonons dans les nanostructures de graphène. Nous avons pu identifier sur la VDOS des GNR des modes de vibration qui sont inexistants dans le graphène planaire, et qui sont donc caractéristiques des structures 1D. Ces modes, observés respectivement à 630 cm^{-1} (GNR armchair) et 480 cm^{-1} (GNR zigzag), sont clairement liés à la chiralité du GNR et pourraient être un signe distinctif des bords de type armchair et zigzag. Ces modes de basse fréquence sont transparents à la spectroscopie Raman mais ils pourraient a priori être mis en évidence expérimentalement par IETS ("Inelastic Tunneling Electron Spectroscopy").

Nous avons ensuite exploré le transport de phonons dans les GNR afin de comprendre les effets principaux du confinement en ruban et des profils de bord particuliers sur les propriétés thermiques. Pour ce faire, un modèle atomistique était nécessaire et la

méthode des NEGF est une des techniques les plus reconnues pour résoudre des problèmes de transport dans ce cadre. Cette technique a été intégrée dans le cœur d'un simulateur (Langage C++) qui résout le problème du transport de phonons et qui donne accès à toutes les principales propriétés thermiques des GNR.

La simulation du transport thermique dans les GNR nous a permis d'identifier les types de rubans qui présentent la conductance thermique la plus importante (les ZGNR) et la plus faible (les AGNR) à largeur comparable. L'écart est causé par la différence de densité atomique entre les deux types de GNR. Une réduction importante des vitesses moyennes des phonons et donc une forte réduction de la conductance thermique est observée dans le cas de bords mixtes (MGNR) et dans le cas des GNR avec jonctions (MJ-GNR). Plus généralement, on a observé que le transport des phonons et la conductance thermique peuvent être fortement dégradés lorsque la périodicité et l'homogénéité du réseau cristallin s'éloigne de celle des AGNR et ZGNR parfaits. Ce phénomène de réduction de conductance n'est pas seulement rencontré sur des GNR mixtes (MGNR) et à jonction multiples (MJ-GNR), mais aussi lorsque des lacunes atomiques ou des défauts de bords sont introduits. En particulier, la rugosité, même peu profonde, réduit la largeur effective des rubans et par conséquent aussi la conductance thermique

Enfin, la possibilité de combiner une conductance thermique "réglable" avec une conductance électronique élevée nous a suggéré l'idée d'explorer les potentialités des GNR en tant que matériau thermoélectrique. Pour ce faire, une résolution du problème du transport électronique était également indispensable pour pouvoir accéder à la figure de mérite thermoélectrique ZT. Aussi, nous avons intégré dans notre simulateur un module qui résout le problème du transport électronique par l'approche des NEGF de manière tout à fait similaire à celui développé pour les phonons. Cela nous a permis d'évaluer quelques techniques efficaces pour maximiser la figure de mérite d'un GNR. Finalement, les GNR de faible largeur, les MGNR et les MJ-GNR s'avèrent les configurations les plus performantes. Une structure optimisée, synthèse de toutes ces techniques, permet d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité à température ambiante. C'est en particulier grâce à un phénomène de résonance tunnel, qui préserve la conductance électronique G_e et augmente le coefficient de Seebeck S, qu'un tel résultat peut être atteint.

Enfin, les paramètres intrinsèques du matériau, calculés par la technique des NEGF, ont été utilisés dans une approche multi-échelles qui nous a permis de décrire le comportement du GNR lorsque celui-ci est intégré dans un dispositif thermoélectrique. Une telle approche permet de tenir compte des composants parasites, comme les résistances thermiques des contacts, généralement négligés dans la plupart des modèles microscopiques. Nous avons pu tenter une comparaison des performances du dispositif thermoélectrique basé sur un GNR optimisé (ZT = 1) avec des dispositifs thermoélectriques actuellement commercialisés. Si les résultats en termes de rendement ne sont pas exceptionnels, le facteur de puissance G_eS^2 très élevé et la possibilité d'intégrer un très grand nombre de GNR sur une faible surface offrirait la possibilité de fournir une puissance électrique très importante en fonctionnement générateur, jusqu'à 10000 fois supérieure à celle d'un dispositif standard d'après nos projections.

Le travail développé au cours de cette thèse suggère plusieurs pistes de recherches ultérieures. Dans notre étude, le transport des électrons et des phonons a été supposé purement balistique et les effets de substrats ont été négligés. Pour avoir une analyse vraiment complète du transport thermique, l'hypothèse de transport balistique mérite d'être vérifiée plus rigoureusement. Pour ce faire, l'intégration des effets anharmoniques dans notre modèle est nécessaire et possible. Des techniques pour inclure ces effets existent mais ils nécessitent une définition précise du potentiel cristallin de la structure, assez complexe à obtenir. Une autre extension possible de ce travail est la modélisation du graphène déposé sur substrat, en tenant compte avec précision de la présence de celui-ci. Hormis les effets thermoélectriques, c'est un sujet d'actualité et d'énorme intérêt vis-à-vis de l'ensemble des applications. Il s'agirait donc d'introduire l'effet du couplage avec le substrat dans la description structurale du matériau, dans le calcul des modes de phonons et dans la simulation du transport. Dans notre approche, le transport des phonons et celui des électrons ont été considérés comme indépendants l'un de l'autre. Pour compléter l'étude, il serait donc instructif de tenir compte des interactions électron-phonon et de résoudre les deux équations de transport de manière auto-cohérente. De plus, une modélisation plus soignée des défauts, par exemple avec le support de techniques ab initio, pourrait compléter les résultats présentés dans ce manuscrit.

Enfin, l'analyse des propriétés thermiques intrinsèques présentées ici peut être également un point de départ pour la simulation de systèmes à plus large échelle. Par exemple, la conductance calculée par l'approche des NEGF peut être utilisée dans des simulations de systèmes macroscopiques qui utilisent un formalisme plus approprié comme la BTE ou même les équations de diffusion de la chaleur. Un exemple d'approche multi-échelle a été appliqué ici à une structure particulière de GNR pour en évaluer les potentialités en tant que dispositif thermoélectrique.

Annexes

ANNEXE A :

FLUX D'ENERGIE THERMIQUE

On veut expliquer comment on arrive à exprimer le courant thermique en fonction de l'opérateur déplacement comme explicité dans la relation (2.17). Le courant thermique pour l'équation de continuité du courant se traduit en termes quantiques comme le commutateur entre l'Hamiltonien du contact de gauche et l'Hamiltonien global du système

$$J_{TH} = \left\langle \frac{d}{dt} H_L \right\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\left[H_L, H_{sys} \right] \tag{6.1}$$

Si on décompose le Hamiltonien du système en H_L H_D et $H_{R,}$ respectivement Hamiltonien du contact de gauche, de la région active et du contact de droite, le commutateur peut être décomposé ainsi

$$\left[H_L, H_{sys} \right] = \underbrace{\left[H_L, H_L \right]}_{=0} + \left[H_L, H_D \right] + \underbrace{\left[H_L, H_R \right]}_{=0} \tag{6.2}$$

Le commutateur se réduit au commutateur entre le Hamiltonien du contact de gauche et le Hamiltonien de la région active sachant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie directe entre les contacts de gauche et de droite.

Le Hamiltonien de chaque région α est décomposable ensuite en la somme des énergies cinétiques T de tous les atomes du réseau plus la somme de leurs énergies potentielles P due aux ressorts c'est-à-dire $H_\alpha = T_\alpha + P_{\alpha.}$ (voir l'équation(2.1)). Le commutateur (6.2) devient alors

$$\left[H_L, H_D\right] = \underbrace{\left[T_L, T_D\right]}_{=0} + \underbrace{\left[T_L, P_D\right]}_{(a)} + \underbrace{\left[P_L, T_D\right]}_{(b)} + \underbrace{\left[P_L, P_D\right]}_{=0} \tag{6.3}$$

Sachant que le premier et le dernier terme sont nuls car ils représentent des commutateurs entre deux operateurs déplacement *u* ou impulsion *p*, c'est-à-dire $\left[u_i, u_j\right] = \left[p_i, p_j\right] = 0$, seuls les termes (a) et (b) de l'équation (6.3) sont non nuls. On développe alors les deux commutateurs en fonction de l'opérateur déplacement et de l'opérateur impulsion. Si on reprend les expressions de *T* et *P* de l'équation (2.1) on peut réécrire (a) comme

$$(a) = \left[T_L, P_D\right] = \left[\sum_{i\in L} \frac{p_i^2}{2m}, \sum_{\substack{i'\in L \\ j\in D}} \frac{k_{i'j}}{2} u_{i'} u_j\right] = \sum_{\substack{i\in L \\ i'\in L \\ j\in D}} \frac{1}{2m} \frac{k_{i'j}}{2} \left[p_i^2, u_{i'} u_j\right] \tag{6.4}$$

Si on applique la propriété du commutateur $\left[a, bc\right] = b\left[a, c\right] + \left[a, b\right]c$

$$\underbrace{\left[p_i^2, u_{i'} u_j\right]}_{i\in L \quad i'\in L \quad j\in D} = 2 p_i u_{i'} \underbrace{\left[p_i, u_j\right]}_{=i\hbar\delta_i\delta_j=0} + 2 p_i \underbrace{\left[p_i, u_{i'}\right]}_{i\hbar\delta_i\delta_{i'}} u_j \tag{6.5}$$

Le premier commutateur est alors nul quels que soient les atomes *i* et *j* vu qu'ils appartiennent à deux régions différentes. Si on remplace le résultat du commutateur (6.5) dans l'équation (6.4), le terme (a) de l'équation (6.3) devient

$$(a) = \left[T_L, P_D\right] = \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{-i\hbar}{m} \frac{k_{ij}}{2} \underbrace{p_i}_{m\frac{du_i}{dt}} u_j = \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} -i\hbar \frac{k_{ij}}{2} \dot{u}_i u_j \tag{6.6}$$

De manière tout à fait similaire, on peut calculer le terme (b) de l'équation (6.3) qui vaut

$$(b) = \left[P_L, T_D\right] = i\hbar \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{k_{ij}}{2} \dot{u}_i u_j \tag{6.7}$$

Si on insère ces expressions de (a) et (b) dans l'équation (6.3) et si on revient à la définition originale du courant (6.1), on arrive à exprimer le flux d'énergie en fonction de l'opérateur déplacement ainsi :

$$J_{th} = i\hbar \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{K_{ij}}{2} \left(-\frac{i}{\hbar} \left\langle \dot{u}_i(t) u_j(t) \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \left\langle u_i(t) \dot{u}_j(t) \right\rangle \right) \tag{6.8}$$

Pour la suite des calculs on peut réécrire l'équation (6.8) en utilisant deux instant *t* et *t'*, sous la forme

$$J_{th} = i\hbar \sum_{\substack{i\in L \\ j\in D}} \frac{K_{ij}}{2} \lim_{t'\to t} \frac{d}{dt} \left(-\frac{i}{\hbar} \left\langle u_i(t) u_j(t') \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \left\langle u_i(t') u_j(t) \right\rangle \right) \tag{6.9}$$

ANNEXE B :

CONDUCTANCE THERMIQUE DES PHONONS

On veut établir l'expression de la conductance thermique K_{th} des phonons(2.45) au sein d'une structure comportant un contact de gauche à la température T_L et un contact de droite à la température T_R. On rappelle l'expression (2.42) du courant thermique.

$$J_{th} = \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \mathrm{T}(\omega) \left[n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T_L}\right) - n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T_R}\right) \right] \tag{6.10}$$

Avec $\mathrm{T}(\omega)$ la fonction de transmission et n la fonction d'occupation de Bose-Einstein

$$n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \tag{6.11}$$

Par définition,

$$K_{th}(T) = \lim_{\substack{T_L \to T \\ T_R \to T}} \frac{J_{th}}{T_L - T_R} = \lim_{\delta T \to 0} \frac{J_{th}}{\underbrace{T}_{T_L} - \underbrace{(T - \delta T)}_{T_R}} \tag{6.12}$$

$$K_{th}(T) = \lim_{\delta T \to 0} \frac{1}{\delta T} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \mathrm{T}(\omega) \left[n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B (T - \delta T)}\right) \right] \tag{6.13}$$

$$n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B (T_0 - \delta T)}\right) = n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T_0}\right) - \delta T \times \left. \frac{\partial n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\partial T} \right|_{T = T_0} \times \frac{\partial\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\partial T} \tag{6.14}$$

$$n\left(\frac{\hbar\omega}{K_B (T_0 - \delta T)}\right) = \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T_0}} - 1\right)} - \delta T \times K_B \times \frac{\hbar\omega}{(K_B T_0)^2} \times \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T_0}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T_0}} - 1\right)^2} \tag{6.15}$$

$$K_{th}(T) = \lim_{\delta T \to 0} \frac{1}{\delta T} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \hbar\omega \mathrm{T}(\omega) \left[\delta T \times K_B \times \frac{\hbar\omega}{(K_B T)^2} \times \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1\right)^2} \right] \tag{6.16}$$

$$K_{th}(T)=\lim_{\delta T\to 0}\frac{1}{\delta T}\int_0^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\hbar\omega\mathrm{T}(\omega)\left[\delta T\times K_B\times\frac{\hbar\omega}{(K_BT)^2}\times\frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{2K_BT}}-e^{-\frac{\hbar\omega}{2K_BT}}\right)^2}\right]$$

(6.17)

$$K_{th}(T)=\lim_{\delta T\to 0}\frac{1}{\delta T}\int_0^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\hbar\omega\mathrm{T}(\omega)\left[\delta T\times K_B\times\frac{\hbar\omega}{(K_BT)^2}\times\frac{1}{4\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2K_BT}\right)}\right]$$

(6.18)

$$K_{th}(T)=\int_0^{\infty}\frac{d\omega}{8\pi}\mathrm{T}(\omega)\times K_B\times\frac{(\hbar\omega)^2}{(K_BT)^2}\times\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2K_BT}\right)} \qquad (6.19)$$

$$C_{th}=\frac{\hbar^2}{8\pi K_B} \qquad (6.20)$$

$$K_{th}(T)=\frac{C_{th}}{T^2}\int_0^{\infty}d\omega\times\omega^2\times\mathrm{T}(\omega)\times\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2K_BT}\right)} \qquad (6.21)$$

ANNEXE C :

ALGORITHME DE SIMULATION

En Figure 65 est résumé l'algorithme de calcul inclus dans le simulateur C++ développé au cours de cette thèse.

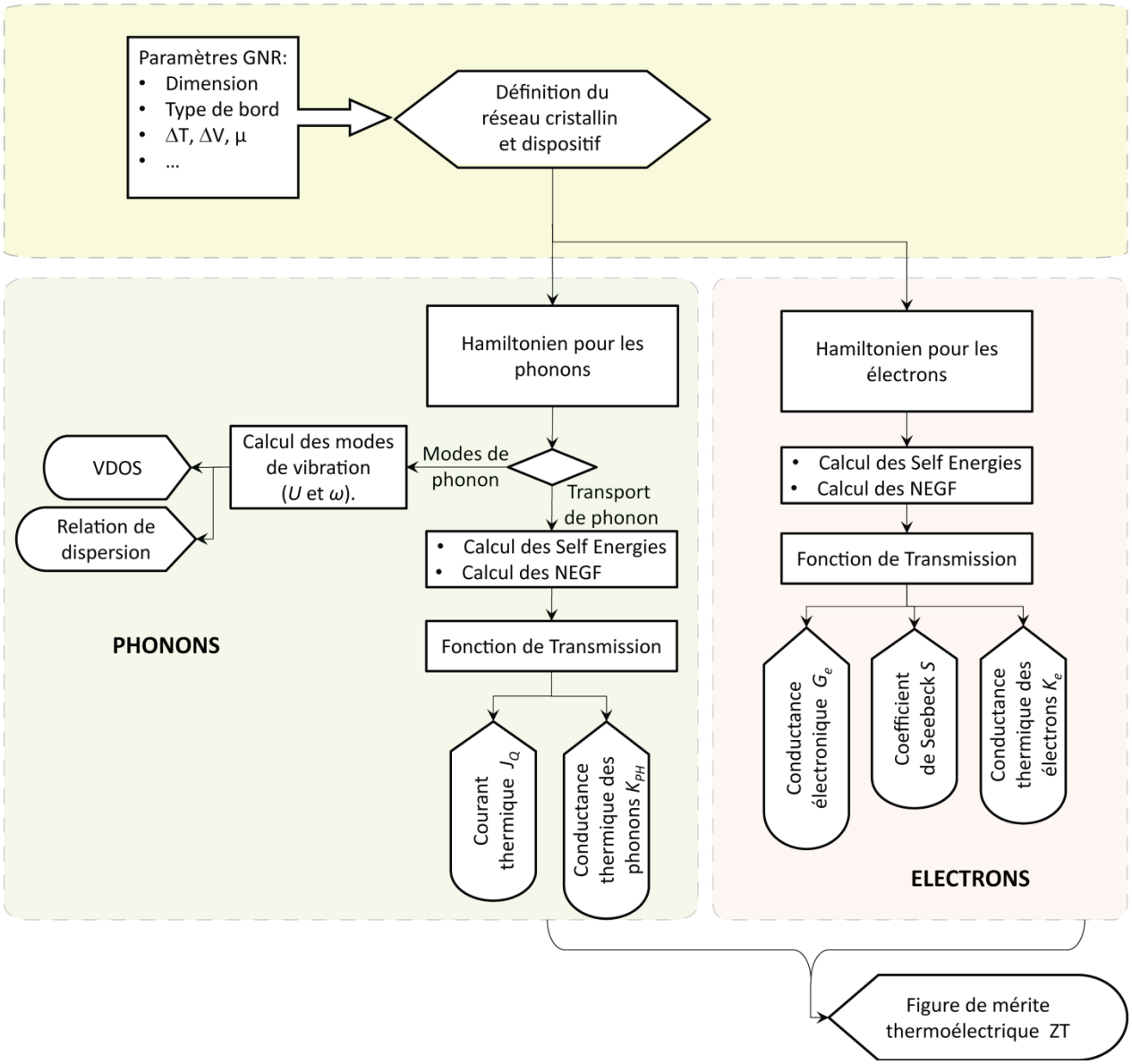

Figure 65 : Algorithme du simulateur pour le calcul de propriétés thermiques, électroniques et thermoélectriques.

L'algorithme est constitué de trois parties principales. Une partie commune, où le réseau cristallin du ruban (position des atomes, qualité des bords etc.) et le dispositif

(région active et contacts, température etc.) sont définis à partir des paramètres d'entrée. Ensuite on peut identifier deux modules : un pour la résolution des équations du transport des phonons (voir la Figure 12), l'autre pour les électrons. Enfin les résultats obtenus sur le transport des électrons et des phonons sont utilisés pour le calcul de la figure de mérite thermoélectrique *ZT*.

Il faut noter que les deux modules sont développés de manière indépendante car les deux transports sont supposés balistiques. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le libre parcours moyen des électrons et des phonons est largement supérieur à la longueur des structures simulées. Pour simuler des GNR de longueur micrométrique cette approximation pourrait devenir grossière et une résolution auto-cohérente des deux transports devient probablement indispensable.

ANNEXE D :

CONDUCTANCE ELECTRONIQUE, COEFFICIENT DE SEEBECK ET CONDUCTANCE THERMIQUE DES ELECTRONS

On rappelle ici comment sont obtenus la conductance électronique, le coefficient de Seebeck, et la contribution électronique à la conductance thermique. Le calcul de ces grandeurs physiques est basé sur la connaissance de la fonction de transmission des électrons déterminée préalablement par la technique des NEGF. Une fois calculée la fonction de transmission des électrons T_e, il est possible d'appliquer le formalisme de Landauer [Imry1999] pour exprimer le courant électronique J_e et le courant thermique associé au transport d'énergie de chaque porteur

$$J_e = \frac{2}{h}\int_0^{\infty} eT_e(E)\left(\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}\right)\left[-\nabla\mu-(E-\mu)\frac{\nabla T}{T}\right]dE \qquad (6.22)$$

$$J_q = \frac{2}{h}\int_0^{\infty} (E-\mu)T_e(E)\left(\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}\right)\left[-\nabla\mu-(E-\mu)\frac{\nabla T}{T}\right]dE \qquad (6.23)$$

Où l'Eq. (6.22) inclue la charge e transportée par chaque électron et l'Eq. (6.23) la quantité d'énergie $(E-\mu)$ transportée par chaque électron, f étant la fonction d'occupation de Fermi-Dirac

$$f(E,\mu,T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{K_B T}}+1} \qquad (6.24)$$

Dans les expressions du courant (6.22) et (6.23), une approximation linéaire est appliquée autour de la température T et du potentiel chimique μ, c'est-à-dire que $T_{L(R)}=T\pm\frac{1}{2}\Delta T$ et $\mu_{L(R)}=\mu\pm\frac{1}{2}\Delta\mu$ *avec* $T_{L(D)}$ $\mu_{R(D)}$ respectivement la température et le potentiel chimique du contact de gauche(droite). Les expressions sont donc valables pour de faibles $\Delta\mu$ et ΔT.

Les courants électronique et thermique portés par les électrons sont liés à deux contributions (voir le dernier facteur à l'intérieur des intégrales (6.22) et (6.23)) : la contribution classique liée au gradient du potentiel $\nabla\mu$ et une deuxième liée au gradient de température ∇T.

La **conductance electronique** est calculé dans le cas isotherme c'est-à-dire $\nabla T = 0$. Dans ce cas le courant électronique exprimé par l'eq. (6.22) vaut

$$J_e = \frac{2e}{h}\int_0^\infty T_e(E)\left(\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}\right)dE(-\nabla\mu) \tag{6.25}$$

Par définition, on peut calculer la conductance électronique comme

$$G_e = \frac{J_e}{\zeta} \tag{6.26}$$

avec ζ le champ électrique lié au potentiel chimique par $\zeta = -\frac{1}{e}\nabla\mu$. En utilisant les eq. (6.25) et (6.26) la conductance électronique devient

$$G_e(\mu) = \frac{2e^2}{h}\int_0^\infty T_e(E)\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}dE \tag{6.27}$$

Le **coefficient de Seebeck** S est calculé par définition en circuit ouvert, c'est-à-dire $J_e=0$. Si on applique cette condition à l'expression du courant (6.22), on peut exprimer S comme

$$S(\mu) = \frac{\nabla\mu}{e\nabla T} = \frac{1}{eT}\frac{\int_0^\infty T_e(E)(E-\mu)\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}dE}{\int_0^\infty T_e(E)\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}dE} \tag{6.28}$$

Enfin, la **conductance thermique des électrons** K_e est dérivée de l'expression du courant thermique des électrons (6.23) calculée à champ électrique nul, c'est-à-dire qu'on considère uniquement la contribution lié au gradient de température

$$K_e\big|_{\xi=0} = \frac{J_q\big|_{\xi=0}}{\nabla T} \tag{6.29}$$

En utilisant l'eq. (6.23) dans l'eq ,(6.29) la conductance thermique des électrons devient

$$K_e(\mu) = \frac{J_q\big|_{\xi=0}}{\nabla T} = \frac{1}{T}\frac{2}{h}\int_0^\infty (E-\mu)^2 T_e(E)\left(\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}\right)dE \tag{6.30}$$

Pour simplifier les expressions précédentes, il est utile de définir la fonction intermédiaire L_n comme développé dans la Réf. [Sivan1986]

$$L_n(\mu,T) = \frac{2}{h}\int T_e(E)(E-\mu)^n\frac{-\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}dE \tag{6.31}$$

A partir de L_n, il est possible d'exprimer S et K_e comme

$$S(\mu) = \frac{1}{eT}\frac{L_1(\mu,T)}{L_0(\mu,T)} \tag{6.32}$$

$$K_e(\mu) = \frac{1}{T}\left[L_2(\mu,T) - \frac{L_1(\mu,T)^2}{L_0(\mu,T)}\right] \tag{6.33}$$

Publications et Activités récentes

Articles dans des revues avec comité de lecture

- **F. Mazzamuto**, V. Hung Nguyen, Y. Apertet, C. Caër, C. Chassat, J. Saint-Martin, and P. Dollfus, "Enhanced thermoelectric properties in graphene nanoribbons by resonant tunneling of electrons" ***Physical Review B***, 83(23): 235426 (2011).
- V. Hung Nguyen, **F. Mazzamuto** , J. Saint-Martin , A. Bournel and P. Dollfus, "Giant effect of negative differential conductance in graphene nanoribbon p-n hetero-junctions", ***Applied Physics Letters*** 99, 042105 (2011)
- **F. Mazzamuto**, J. Saint-Martin, A. Valentin, C. Chassat and P. Dollfus, "Edge shape effect on vibrational modes in graphene nanoribbons: A numerical study" ***Journal of Applied Physics***, 109, 064516(2011).

Communications invitées

- V. Hung Nguyen, **F. Mazzamuto**, V. Nam Do, J. Saint-Martin, A. Bournel, P. Dollfus, "Chiral tunneling and strong negative differential conductance in graphene nanodevices", Workshop on Novel Devices and Advanced Modeling Techniques in RF Nanoelectronics, Satellite of European Microwave Week **(EuMW 2011)**, 9-14 Octobre 2011, Manchester
- **F. Mazzamuto**, V. Hung Nguyen, Y. Apertet, J. Saint-Martin, A. Bournel, P. Dollfus, "Phonon transport and thermoelectric effects in nanostructured graphene Nanoribbons", 2nd Workshop on Phonons and Fluctuations, Paris, France, 8-9 Septembre 2011

Communications avec actes

- **F. Mazzamuto**, J. Saint-Martin, V. Hung Nguyen, Y. Apertet, C. Chassat, and P. Dollfus, "Nanostructuration of Graphene Nanoribbons for thermoelectric applications", 16th International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (**SISPAD 2011**), Osaka, Japan, 8-10 Septembre 2011, IEEE Catalog Number CFP11SSD-PRT, ISBN: 978-1-61284-416-9 (2011) 223-226.
- **F. Mazzamuto**, V. Hung Nguyen, V. Nam Do, C. Caër, C. Chassat, J. Saint-Martin, and P. Dollfus, "Phonon and electron transport in graphene nanoribbons", 14th International Workshop on Computational Electronics (**IWCE 2010**), Pisa, 27-29 Octobre 2010, ISBN: 978-1-4244-9381-4 (2010), IEEE Proceedings, pp. 49-52 (2010).

- **F. Mazzamuto**, A. Valentin, C. Chassat, J. Saint-Martin, P. Dollfus, "Edge effects on phonon dispersion and density-of-states of graphene nanoribbons and nanoflakes", 13th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter (**Phonons 2010**), Taipei, 18-23 Avril 2010, ***Chinese Journal of Physics***, 49, 31-40 (2011).
- **F. Mazzamuto**, J. Saint-Martin, A. Bournel, P. Dollfus, A. Archambault, F. Marquier and J-J. Greffet, "Electrical excitation of surface phonon-polaritons in III-V heterostructures: A Monte Carlo study", (**Edison 16**), Montpellier, 20-24 août 2009, Journal of Physics: Conference Series 193, 012015 (2009).

Communications internationales sans actes

- Y. Apertet, **F. Mazzamuto**, J. Saint-Martin, C. Goupil, A. Bournel, P. Dollfus, P. Lecoeur, "Influence of thermal contact resistances on properties of GNR-based thermoelectric generator", **Eurotherm Seminar 91** on Microscale Heat Transfer, Poitiers, France, 29-31 Août 2011.
- **F. Mazzamuto**, Y. Apertet, V. Hung Nguyen, J. Saint-Martin, P. Dollfus, "Graphene nanostructures designed for thermoelectric applications", **Eurotherm Seminar 91** on Microscale Heat Transfer, Poitiers, France, 29-31 Août 2011.
- **F. Mazzamuto**, V. Hung Nguyen, J. Saint-Martin and P. Dollfus "Enhancement of thermoelectric properties via resonant electronic transport in graphene nanoribbons" - ImagineNano **Graphene 2011**, Bilbao, Spain, 11-14 Avril 2011.
- **F. Mazzamuto**, A. Valentin, C. Chassat, J. Saint-Martin, P. Dollfus, "Edge effects on vibrational dynamics of graphene nanoribbons and nanoflakes" 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (**NT 10**), Montreal, Canada, 27 Juin – 2 Juillet 2010.

Conférences nationales avec actes :

- **F. Mazzamuto**,"Etude du transport de phonons dans les nanorubans de graphène par le formalisme NEGF", 12èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM), Lyon, France, 18-20 mai 2009, Actes des JNRDM 2009, ISBN: , vol. 1, SimP2, 4 pages, 2009
- **F. Mazzamuto**, "Propriétés thermiques des nanorubans de graphène par le formalisme NEGF", 13èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, Montpellier, France, 7-9 juin 2010, Actes des JNRDM 2010, vol. 1, p. 28, 4 pages, 2010

Séminaires :

- **F. Mazzamuto**," Propriétés thermiques des nanorubans de graphène par le formalisme des fonctions de Green hors-équilibre ", Séminaire doctorant IEF, Orsay, France, 19 mai 2010

Conférences organisées :

- Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique, Paris, 2011

Bibliographie

[Akhavan2010] Akhavan, O. "*Graphene Nanomesh by ZnO Nanorod Photocatalysts*." ACS Nano. **4**(7), 4174-4180.(2010)

[Anantram2008] Anantram, M., M. S. Lundstrom and D. E. Nikonov. "*Modeling of nanoscale devices*." Proceedings of the IEEE. **96**(9), 1511-1550.(2008)

[Apertet2011] Apertet, Y., H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil and P. Lecoeur. "*Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling*." arXiv:1108.6164v1. 2011)

[Bae2010] Bae, S., H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima. "*Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*." Nat Nano. **5**(8), 574-578.(2010)

[Bai2010] Bai, J., X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang and X. Duan. "*Graphene nanomesh*." Nat Nano. **5**(3), 190-194.(2010)

[Balandin2009a] Balandin, A. "*Chill out*." Spectrum, IEEE. **46**(10), 34-39.(2009a)

[Balandin2011] Balandin, A. A. "*Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials*." Arxiv preprint arXiv:1106.3789. 2011)

[Balandin2008] Balandin, A. A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau. "*Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*." Nano Letters. **8**(3), 902-907.(2008)

[Balandin2009b] Balandin, A. A., D. Kotchetkov and S. Ghosh. *LATERAL GRAPHENE HEAT SPREADERS FOR ELECTRONIC AND OPTOELECTRONIC DEVICES AND CIRCUITS*, US Patent App. 20,100/085,713. (2009b)

[Barnard2008] Barnard, A. S. and I. K. Snook. "*Thermal stability of graphene edge structure and graphene nanoflakes*." The Journal of Chemical Physics. **128**(9), 094707-094707.(2008)

[Berber2000] Berber, S., Y.-K. Kwon, Tom, aacute and D. nek. "*Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*." Physical Review Letters. **84**(20), 4613.(2000)

[Berger2004] Berger, C., Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad and N. Phillip. "*Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*." The Journal of Physical Chemistry B. **108**(52), 19912-19916.(2004)

[Berger2006] Berger, C., Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer. "*Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*." Science. **312**(5777), 1191-1196.(2006)

[Bolotin2008] Bolotin, K., K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. Stormer. "*Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*." Solid State Communications. **146**(9-10), 351-355.(2008)

[Bonaccorso2010] Bonaccorso, F., Z. Sun, T. Hasan and A. Ferrari. "*Graphene photonics and optoelectronics*." Nature Photonics. **4**(9), 611--622.(2010)

[Born1998] Born, M. and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, USA.(1998)

[Burzo2003] Burzo, M. G., P. L. Komarov and P. E. Raad. "*Thermal transport properties of gold-covered thin-film silicon dioxide*." Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on. **26**(1), 80-88.(2003)

[Cai2010] Cai, J., P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen and R. Fasel. "*Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*." Nature. **466**(7305), 470-473.(2010)

[Callen1948] Callen, H. B. "*The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects*." Physical Review. **73**(11), 1349.(1948)

[Cançado2004] Cançado, L. G., M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas and A. Jorio. "*Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges*." Physical Review Letters. **93**(24), 247401.(2004)

[Casiraghi2009] Casiraghi, C., A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko and A. C. Ferrari. "*Raman Spectroscopy of Graphene Edges*." Nano Letters. **9**(4), 1433-1441.(2009)

[Červenka2010] Červenka, J., K. van de Ruit and C. F. J. Flipse. "*Giant inelastic tunneling in epitaxial graphene mediated by localized states*." Physical Review B. **81**(20), 205403.(2010)

[Chen2008] Chen, J.-H., C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer. "*Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2*." Nat Nano. **3**(4), 206-209.(2008)

[Chen2010] Chen, Y., T. Jayasekera, A. Calzolari, K. W. Kim and M. B. Nardelli. "*Thermoelectric properties of graphene nanoribbons, junctions and superlattices*." Journal of Physics: Condensed Matter. **22**(37), 372202.(2010)

[Chen2007] Chen, Z., Y.-M. Lin, M. J. Rooks and P. Avouris. "*Graphene nano-ribbon electronics*." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. **40**(2), 228-232.(2007)

[customthermoelectric] customthermoelectric. "*http://www.customthermoelectric.com.*"

[Dammak2009] Dammak, H., Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun and J.-J. Greffet. "*Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation*." Physical Review Letters. **103**(19), 190601.(2009)

[Dean2010] Dean, C. R., A. F. Young, MericI, LeeC, WangL, SorgenfreiS, WatanabeK, TaniguchiT, KimP, K. L. Shepard and HoneJ. "*Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*." Nat Nano. **5**(10), 722-726.(2010)

[Decker2011] Decker, R. g., Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl and M. F. Crommie. "*Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy*." Nano Letters. **11**(6), 2291-2295.(2011)

[Do2007] Do, V. N. *Modeling and simulating quantum electronic transport in semiconductor nanometer device*, Université de Paris XI. (2007)

[Dragoman2007] Dragoman, D. and M. Dragoman. "*Giant thermoelectric effect in graphene*." Appl. Phys. Lett. **91**(203116.(2007)

[Dürkop2004] Dürkop, T., S. Getty, E. Cobas and M. Fuhrer. "*Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes*." Nano Letters. **4**(1), 35-39.(2004)

[Falkovsky2007] Falkovsky, L. A. "*Phonon Dispersion in Graphene*." Journal of Experimental and Theoretical Physics. **105**(1090-6509), 2007)

[Falkovsky2008] Falkovsky, L. A. "*Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene*." Physics Letters A. **372**(31), 5189-5192.(2008)

[Farmer2009] Farmer, D. B., Y.-M. Lin, A. Afzali-Ardakani and P. Avouris. "*Behavior of a chemically doped graphene junction*." Applied Physics Letters. **94**(21), 213106-213103.(2009)

[Ferrari2007] Ferrari, A. C. "*Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*." Solid State Communications. **143**(1-2), 47-57.(2007)

[Ferrari2006] Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim. "*Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*." Physical Review Letters. **97**(18), 187401.(2006)

[Ferrari2000] Ferrari, A. C. and J. Robertson. "*Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*." Physical Review B. **61**(20), 14095.(2000)

[Freitag2009] Freitag, M., M. Steiner, Y. Martin, V. Perebeinos, Z. Chen, J. C. Tsang and P. Avouris. "*Energy Dissipation in Graphene Field-Effect Transistors*." Nano Letters. **9**(5), 1883-1888.(2009)

[Fujii2005] Fujii, M., X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe and T. Shimizu. "*Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube*." Physical review letters. **95**(6), 65502.(2005)

[Geim2007] Geim, A. and K. Novoselov. "*The rise of graphene*." Nature materials. **6**(183--191.(2007)

[Geim2009] Geim, A. K. "*Graphene: status and prospects*." Science. **324**(5934), 1530.(2009)

[Ghosh2010] Ghosh, S., W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau and A. A. Balandin. "*Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene*." Nat Mater. **9**(7), 555-558.(2010)

[Ghosh2008] Ghosh, S., I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao and C. N. Lau. "*Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits*." Appl. Phys. Lett. **92**(15), 151911.(2008)

[Girifalco2000] Girifalco, L. A., M. Hodak and R. S. Lee. "*Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*." Physical Review B. **62**(19), 13104.(2000)

[Girit2009] Girit, Ç. Ö., J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl. "*Graphene at the Edge: Stability and Dynamics*." Science. **323**(5922), 1705-1708.(2009)

[Glassbrenner1964] Glassbrenner, C. and G. A. Slack. "*Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point*." Physical Review. **134**(4A), A1058-A1069.(1964)

[Goldsmid1999] Goldsmid, H. and J. Sharp. "*Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements*." Journal of Electronic Materials. **28**(869-872.(1999)

[Grüneis2003] Grüneis, A., R. Saito, G. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. "*Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes*." Physical Review B. **67**(16), 165402.(2003)

[Gunlycke2007] Gunlycke, D., H. M. Lawler and C. T. White. "*Room-temperature ballistic transport in narrow graphene strips*." Phys. Rev. B. **75**(8), 085418.(2007)

[Guo2009] Guo, Z. "*Thermal conductivity of graphene nanoribbons*." Appl. Phys. Lett. **95**(16), 163103.(2009)

[Gurevich1997] Gurevich, V. L. "*Heat generation by electric current in nanostructures*." Physical Review B. **55**(7), 4522.(1997)

[Guttman1995] Guttman, G. D., E. Ben-Jacob and D. J. Bergman. "*Thermopower of mesoscopic and disordered systems*." Phys. Rev. B. **51**(24), 17758--17766.(1995)

[Guyer1966] Guyer, R. A. and J. Krumhansl. "*Solution of the linearized phonon Boltzmann equation*." Physical Review. **148**(2), 766.(1966)

[Han2007] Han, M. Y., B. Özyilmaz, Y. Zhang and P. Kim. "*Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*." Physical review letters. **98**(20), 206805.(2007)

[Haug2008] Haug, H. and A. P. Jauho. *Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors*, Springer Verlag.(2008)

[Heikes1961] Heikes, R. R. and R. W. Ure. *Thermoelectricity: science and engineering*, Interscience Publishers New York.(1961)

[Hernandez2005] Hernandez, V., J. E. Roman and V. Vidal. "*SLEPc: A scalable and flexible toolkit for the solution of eigenvalue problems*." ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS). **31**(3), 351-362.(2005)

[Hone1999] Hone, J., M. Whitney, C. Piskoti and A. Zettl. "*Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*." Physical Review B. **59**(4), R2514.(1999)

[Hong2009] Hong, X., K. Zou and J. Zhu. "*Quantum scattering time and its implications on scattering sources in graphene*." Physical Review B. **80**(24), 241415.(2009)

[Hu2009] Hu, J., X. Ruan and Y. P. Chen. "*Thermal Conductivity and Thermal Rectification in Graphene Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study*." Nano Letters. **9**(7), 2730-2735.(2009)

[Huard2007] Huard, B., J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang and D. Goldhaber-Gordon. "*Transport Measurements Across a Tunable Potential Barrier in Graphene*." Physical Review Letters. **98**(23), 236803.(2007)

[Iijima1991] Iijima, S. "*Helical microtubules of graphitic carbon*." Nature. **354**(6348), 56-58.(1991)

[Imry1999] Imry, Y. and R. Landauer. "*Conductance viewed as transmission*." Rev. Mod. Phys. **71**(2), S306--S312.(1999)

[Ju2005] Ju, Y. S. "*Phonon heat transport in silicon nanostructures*." Appl. Phys. Lett. **87**(15), 153106.(2005)

[Kim2009] Kim, K. S., Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi and B. H. Hong. "*Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*." Nature. **457**(7230), 706-710.(2009)

[Kim2001] Kim, P., L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen. "*Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*." Physical review letters. **87**(21), 215502.(2001)

[Koskinen2008] Koskinen, P., S. Malola, auml and H. kkinen. "*Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene*." Physical Review Letters. **101**(11), 115502.(2008)

[Kosynkin2009] Kosynkin, D. V., A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price and J. M. Tour. "*Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*." Nature. **458**(7240), 872-876.(2009)

[Krauss2010] Krauss, B., P. t. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. s. P. Biro, K. v. Klitzing and J. H. Smet. "*Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges*." Nano Letters. **10**(11), 4544-4548.(2010)

[Kroto1985] Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. "*C 60: buckminsterfullerene*." Nature. **318**(6042), 162-163.(1985)

[Kubo1957a] Kubo, R. "*Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*." Journal of the Physical Society of Japan. **12**(6), 570-586.(1957a)

[Kubo1957b] Kubo, R., M. Yokota and S. Nakajima. "*Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II.: Response to Thermal Disturbance*." Journal of the Physical Society of Japan. **12**(11), 1203-1211.(1957b)

[Kuc2010] Kuc, A., T. Heine and G. Seifert. "*Structural and electronic properties of graphene nanoflakes*." Physical Review B. **81**(8), 085430.(2010)

[Kuznetsov2002] Kuznetsov, V., L. Kuznetsova, A. Kaliazin and D. Rowe. "*High performance functionally graded and segmented Bi 2 Te 3-based materials for thermoelectric power generation*." Journal of materials science. **37**(14), 2893-2897.(2002)

[Lake1997] Lake, R., G. Klimeck, R. C. Bowen and D. Jovanovic. "*Single and multiband modeling of quantum electron transport through layered semiconductor devices*." Journal of Applied Physics. **81**(12), 7845-7869.(1997)

[Lan2009] Lan, J., J.-S. Wang, C. K. Gan and S. K. Chin. "*Edge effects on quantum thermal transport in graphene nanoribbons: Tight-binding calculations*." Physical Review B. **79**(11), 115401.(2009)

[Landau1937] Landau, L. "*Zur Theorie der phasenumwandlungen II*." Phys. Z. Sowjetunion. **11**(26–35.(1937)

[Landau1980] Landau, L. and E. Lifshitz. *Statistical Physics, Part 1, 3rd edit*, Pergamon Press, Oxford, NY. (1980)

[Larsson2003] Larsson, M., V. B. Antonyuk, A. G. Mal'shukov and K. A. Chao. "*Thermopower anomaly in multiple barrier structures*." Phys. Rev. B. **68**(23), 233302.(2003)

[Lazzeri2008] Lazzeri, M., C. Attaccalite, L. Wirtz and F. Mauri. "*Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite*." Physical Review B. **78**(8), 081406.(2008)

[Lee2008] Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone. "*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*." Science. **321**(5887), 385.(2008)

[Lee2009] Lee, G. and K. Cho. "*Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation*." Physical Review B. **79**(16), 165440.(2009)

[Li2011] Li, W., Sevin, ccedil, H. li, acirc, ldun, S. Roche and G. Cuniberti. "*Efficient linear scaling method for computing the thermal conductivity of disordered materials*." Physical Review B. **83**(15), 155416.(2011)

[Li2009] Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung and E. Tutuc. "*Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*." Science. **324**(5932), 1312.(2009)

[Li2008] Li, X., X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai. "*Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors*." Science. **319**(5867), 1229-1232.(2008)

[Majumdar2001] Majumdar, A. "*Monte Carlo study of phonon transport in solid thin films including dispersion and polarization*." Journal of Heat Transfer. **123**(749.(2001)

[Malard2009] Malard, L. M., M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. "*Raman spectroscopy in graphene*." Physics Reports. **473**(5-6), 51-87.(2009)

[Masubuchi2009] Masubuchi, S., M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa and T. Machida. "*Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope*." Applied Physics Letters. **94**(8), 082107.(2009)

[Mazzamuto2010] Mazzamuto, F., V. H. Nguyen, V. N. Do, C. Caer, C. Chassat, J. Saint-Martin and P. Dollfus. "*Phonon and electron transport in graphene nanoribbons*." in Proc. International Workshop on Computational Electronics (IWCE). 49-52.(2010)

[Mazzamuto2011] Mazzamuto, F., J. Saint-Martin, V. Hung Nguyen, Y. Apertet, C. Chassat and P. Dollfus. "*Nanostructuration of Graphene Nanoribbons for thermoelectric applications*." 16th International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD 2011), Osaka, Japan, 8-10 Septembre 2011,. **IEEE Catalog Number CFP11SSD-PRT,**(ISBN: 978-1-61284-416-9), 223-226.(2011)

[Meir1992] Meir, Y. and N. S. Wingreen. "*Landauer formula for the current through an interacting electron region*." Physical Review Letters. **68**(16), 2512.(1992)

[Mermin1968] Mermin, N. D. "*Crystalline order in two dimensions*." Physical Review. **176**(1), 250.(1968)

[Mikhailov2011] Mikhailov, S., Ed. *Physics and Applications of Graphene - Theory*, InTech. (2011)

[Milani2006] Milani, A., M. Tommasini, M. Del Zoppo, C. Castiglioni and G. Zerbi. "*Carbon nanowires: Phonon and pi -electron confinement*." Physical Review B. **74**(15), 153418.(2006)

[Mingo2006] Mingo, N. "*Anharmonic phonon flow through molecular-sized junctions*." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics). **74**(12), 125402.(2006)

[Mohr2007] Mohr, M., J. Maultzsch, E. Dobardzic, S. Reich, I. Milosevic, M. Damnjanovic, A. Bosak, M. Krisch and C. Thomsen. "*Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*." Physical Review B. **76**(3), 035439.(2007)

[Mounet2005] Mounet, N. and N. Marzari. "*First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives*." Physical Review B. **71**(20), 205214.(2005)

[Nair2008] Nair, R., P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres and A. Geim. "*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*." Science. **320**(5881), 1308.(2008)

[Neil1976] Neil, W., N. Ashcroft and M. David. *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston.(1976)

[Neto2011] Neto, A. and K. Novoselov. "*Two-Dimensional Crystals: Beyond Graphene*." Materials Express. **1**(1), 10-17.(2011)

[Neto2009] Neto, A. H. C., F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov and A. Geim. "*The electronic properties of graphene*." Reviews of Modern Physics. **81**(1), 109.(2009)

[Nguyen2011] Nguyen, H. V. "*Giant effect of negative differential conductance in graphene nanoribbon p-n hetero-junctions*." Appl. Phys. Lett. **99**(4), 042105.(2011)

[Nguyen2010] Nguyen, V. H. *Electronic transport and spin polarization effects in graphene nanostructures*. Univ. Paris-Sud, France, Institute of Physics, Academy of Science and Technology, Vietnam. (2010)

[Nguyen2009] Nguyen, V. H., V. N. Do, A. Bournel, V. L. Nguyen and P. Dollfus. "*Controllable spin-dependent transport in armchair graphene nanoribbon structures*." J. Appl. Phys. **106**(5), 053710.(2009)

[Ni2009] Ni, X., G. Liang, J.-S. Wang and B. Li. "*Disorder enhances thermoelectric figure of merit in armchair graphane nanoribbons*." Appl. Phys. Lett. **95**(19), 192114.(2009)

[Ni2008] Ni, Z. H., T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng and Z. X. Shen. "*Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening*." Acs Nano. **2**(11), 2301-2305.(2008)

[Nika2009a] Nika, D. L., S. Ghosh, E. P. Pokatilov and A. A. Balandin. "*Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite*." Appl. Phys. Lett. **94**(20), 203103.(2009a)

[Nika2009b] Nika, D. L., E. P. Pokatilov, A. S. Askerov and A. A. Balandin. "*Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering*." Physical Review B. **79**(15), 155413.(2009b)

[Novoselov2004] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. "*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*." Science. **306**(5696), 666-669.(2004)

[Ouyang2009] Ouyang, T., Y. P. Chen, K. K. Yang and J. X. Zhong. "*Thermal transport of isotopic-superlattice graphene nanoribbons with zigzag edge*." EPL (Europhysics Letters). **88**(2), 28002.(2009)

[Ozpineci2001] Ozpineci, A. and S. Ciraci. "*Quantum effects of thermal conductance through atomic chains*." Physical Review B. **63**(12), 125415.(2001)

[Peierls1934] Peierls, R. "*Bemerkungen über umwandlungstemperaturen*." Helv. Phys. Acta. **7**(81–83.(1934)

[Ponomarenko2008] Ponomarenko, L., F. Schedin, M. Katsnelson, R. Yang, E. Hill, K. Novoselov and A. Geim. "*Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots*." Science. **320**(5874), 356.(2008)

[Pop2005] Pop, E., D. Mann, Q. Wang, K. Goodson and H. Dai. "*Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature*." Nano Letters. **6**(1), 96-100.(2005)

[Prasher2010] Prasher, R. "*Graphene Spreads the Heat*." Science. **328**(5975), 185.(2010)

[Qi2010] Qi, Y., S. H. Rhim, G. F. Sun, M. Weinert and L. Li. "*Epitaxial Graphene on SiC(0001): More than Just Honeycombs*." Physical review letters. **105**(8), 085502.(2010)

[Querlioz2008] Querlioz, D. "*Suppression of the orientation effects on bandgap in graphene nanoribbons in the presence of edge disorder*." Appl. Phys. Lett. **92**(4), 042108.(2008)

[Reina2008] Reina, A., X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong. "*Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*." Nano Letters. **9**(1), 30-35.(2008)

[Ren2010] Ren, W., R. Saito, L. Gao, F. Zheng, Z. Wu, B. Liu, M. Furukawa, J. Zhao, Z. Chen and H.-M. Cheng. "*Edge phonon state of mono- and few-layer graphene nanoribbons observed by surface and interference co-enhanced Raman spectroscopy*." Physical Review B. **81**(3), 035412.(2010)

[Ritter2009] Ritter, K. A. and J. W. Lyding. "*The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons*." Nature Materials. **8**(3), 235--242.(2009)

[Roche1997] Roche, S. and D. Mayou. "*Conductivity of Quasiperiodic Systems: A Numerical Study*." Physical Review Letters. **79**(13), 2518.(1997)

[Rowe2006] Rowe, D. M. *Thermoelectrics handbook: Macro to nano*, CRC Press.(2006)

[Saito2007] Saito, K., J. Nakamura and A. Natori. "*Ballistic thermal conductance of a graphene sheet*." Physical Review B. **76**(11), 115409.(2007)

[Saito1998] Saito, R. and M. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press.(1998)

[Sancho1984] Sancho, M., J. Sancho and J. Rubio. "*Quick iterative scheme for the calculation of transfer matrices: application to Mo (100)*." Journal of Physics F: Metal Physics. **14**(1205.(1984)

[Satish Balay2011] Satish Balay, J. B., Kris Buschelman, William D. Gropp, Dinesh Kaushik, Matthew G. Knepley, Lois Curfman McInnes, Barry F. Smith, Hong Zhang (2011). "*PETSc Web page*."

[Schelling2002] Schelling, P. K., S. R. Phillpot and P. Keblinski. "*Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity*." Physical Review B. **65**(14), 144306.(2002)

[Schwierz2010] Schwierz, F. "*Graphene transistors*." Nature Nanotechnology. **5**(7), 487--496.(2010)

[Seol2010] Seol, J. H., I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff and L. Shi. "*Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene*." Science. **328**(5975), 213-216.(2010)

[Sevinçli2010] Sevinçli, H. and G. Cuniberti. "*Enhanced thermoelectric figure of merit in edge-disordered zigzag graphene nanoribbons*." Physical Review B. **81**(11), 113401.(2010)

[Shi2009] Shi, L.-P. and S.-J. Xiong. "*Phonon thermal conductance of disordered graphene strips with armchair edges*." Physics Letters A. **373**(5), 563 - 569.(2009)

[Si2008] Si, Y. and E. T. Samulski. "*Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles*." Chemistry of Materials. **20**(21), 6792-6797.(2008)

[Siebentritt1997] Siebentritt, S., R. Pues, K.-H. Rieder and A. M. Shikin. "*Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound*." Physical Review B. **55**(12), 7927.(1997)

[Sivan1986] Sivan, U. and Y. Imry. "*Multichannel Landauer formula for thermoelectric transport with application to thermopower near the mobility edge*." Phys. Rev. B. **33**(1), 551--558.(1986)

[Skrabek1995] Skrabek, E. and D. Trimmer. "*CRC Handbook of Thermoelectrics*." CRC, Boca Raton, FL. 267-275.(1995)

[Slack1964] Slack, G. A. "*Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond*." Journal of Applied Physics. **35**(12), 3460-3466.(1964)

[Smalc2005] Smalc, M., G. Shives, G. Chen, S. Guggari, J. Norley and R. A. Reynolds III. *Thermal performance of natural graphite heat spreaders*, ASME.(2005)

[Snyder2008] Snyder, G. J. and E. S. Toberer. "*Complex thermoelectric materials*." Nature materials. **7**(105-114.(2008)

[Son2006] Son, Y. W., M. L. Cohen and S. G. Louie. "*Energy gaps in graphene nanoribbons*." Physical review letters. **97**(21), 216803.(2006)

[Subrina2009] Subrina, S., D. Kotchetkov and A. A. Balandin. "*Heat removal in silicon-on-insulator integrated circuits with graphene lateral heat spreaders*." Electron Device Letters, IEEE. **30**(12), 1281-1283.(2009)

[Sutter2008] Sutter, P. W., J.-I. Flege and E. A. Sutter. "*Epitaxial graphene on ruthenium*." Nat Mater. **7**(5), 406-411.(2008)

[Tapaszto2008] Tapaszto, L., G. Dobrik, P. Lambin and L. P. Biro. "*Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*." Nature Nanotechnology. **3**(7), 397--401.(2008)

[Teong2009] Teong, H., K.-T. Lam, S. B. Khalid and G. Liang. "*Shape effects in graphene nanoribbon resonant tunneling diodes: A computational study*." Journal of Applied Physics. **105**(8), 084317.(2009)

[tetech] tetech. "*http://www.tetech.com/.*"

[Thomsen2000] Thomsen, C. and S. Reich. "*Double Resonant Raman Scattering in Graphite*." Physical Review Letters. **85**(24), 5214.(2000)

[Tombros2007] Tombros, N., C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman and B. J. Van Wees. "*Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature*." Nature. **448**(7153), 571-574.(2007)

[Triozon2002] Triozon, F., J. Vidal, R. Mosseri and D. Mayou. "*Quantum dynamics in two- and three-dimensional quasiperiodic tilings*." Physical Review B. **65**(22), 220202.(2002)

[Tuinstra1970] Tuinstra, F. and J. L. Koenig. "*Raman Spectrum of Graphite*." The Journal of Chemical Physics. **53**(3), 1126-1130.(1970)

[Usachov2010] Usachov, D., V. K. Adamchuk, D. Haberer, A. Grüneis, H. Sachdev, A. B. Preobrajenski, C. Laubschat and D. V. Vyalikh. "*Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis*." Physical Review B. **82**(7), 075415.(2010)

[Valentin2008] Valentin, A. *Modelisation de l'effet tunnel à un électron dans les dispositifs semiconducteurs : effet tunnel à un électron assisté par phonon*. IEF-Paris XI. (2008)

[Varchon2008] Varchon, F., P. Mallet, J. Y. Veuillen and L. Magaud. "*Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface*." Physical Review B. **77**(23), 235412.(2008)

[Vitali2004] Vitali, L., M. A. Schneider, K. Kern, L. Wirtz and A. Rubio. "*Phonon and plasmon excitation in inelastic electron tunneling spectroscopy of graphite*." Physical Review B. **69**(12), 121414.(2004)

[Wang2011] Wang, Z., S. Wang, S. Obukhov, N. Vast, J. Sjakste, V. Tyuterev and N. Mingo. "*Thermoelectric transport properties of silicon: Toward an ab initio approach*." Physical Review B. **83**(20), 205208.(2011)

[Wirtz2004] Wirtz, L. and A. Rubio. "*The phonon dispersion of graphite revisited*." Solid State Communications. **131**(3-4), 141-152.(2004)

[Yamamoto2006] Yamamoto, T. and K. Watanabe. "*Nonequilibrium Green's Function Approach to Phonon Transport in Defective Carbon Nanotubes*." Physical Review Letters. **96**(25), 255503.(2006)

[Yanagisawa2005] Yanagisawa, H., T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani and C. Oshima. "*Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calculations*." Surface and Interface Analysis. **37**(2), 133-136.(2005)

[Yazyev2010] Yazyev, O. V. and S. G. Louie. "*Electronic transport in polycrystalline graphene*." Nature Materials. **9**(10), 806--809.(2010)

[Yu2005] Yu, C., L. Shi, Z. Yao, D. Li and A. Majumdar. "*Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube*." Nano Letters. **5**(9), 1842-1846.(2005)

[Yu2010] Yu, P. Y. and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, Springer Verlag.(2010)

[Zhao2009] Zhao, P., J. Chauhan and J. Guo. "*Computational Study of Tunneling Transistor Based on Graphene Nanoribbon*." Nano Letters. **9**(2), 684-688.(2009)

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES THERMIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES NANORUBANS DE GRAPHENE

(RESUME)

Le graphène planaire se présente comme un des matériaux les plus prometteurs pour la nanoélectronique de demain, grâce particulièrement à sa conductivité thermique et sa mobilité électronique qui sont les plus élevées jamais mesurées dans un solide. Parmi ses allotropes, le graphène découpé en nanorubans est une des formes les plus intéressantes, notamment pour les possibilités d'ingénierie de bandes qu'il offre. Ses propriétés électroniques et vibrationnelles sont fortement influencées par la présence des bords et s'éloignent de celles du graphène planaire. A ce jour, ses propriétés thermiques et thermoélectriques ont été encore peu explorées. Dans ce travail de thèse, grâce à une modélisation atomistique du réseau cristallin, les modes de vibration caractéristiques de chaque type de ruban ont été identifiés et, dans le cadre du formalisme des fonctions de Green hors équilibre, le transport de ces modes a été simulé. On a ainsi évalué les propriétés thermiques des nanorubans en identifiant les types de rubans offrant la plus forte conductance thermique pour envisager une meilleure gestion de la chaleur dans les dispositifs du futur. Dans la direction opposée, des techniques de nanostructuration du ruban permettent de dégrader le transport des phonons et d'amplifier la figure de mérite thermoélectrique en bénéficiant simultanément d'un phénomène de transport électronique résonant. En exploitant ces techniques, un premier dispositif thermoélectrique basé sur les nanorubans de graphène a été conçu et ses performances ont été évaluées par une approche multi-échelle. La possibilité de très forte densité d'intégration du graphène fait l'intérêt d'un tel dispositif qui pourrait fournir des puissances électriques ou de refroidissement très supérieures à celles des dispositifs thermoélectriques actuels.

Mot clés : **Nanorubans, Graphène, transport de phonon, fonctions de Green, thermoélectricité**.

THEORETICAL STUDY OF THERMAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF GRAPHENE NANORIBBONS

(ABSTRACT)

2D graphene is one of the most promising materials for nanoelectronics; its thermal conductivity and electronic mobility are the highest ever measured in solids. Among its allotropes, graphene cut in nanoribbons (GNRs) is one of the most interesting structures because it offers possibilities of bandgap engineering. Electronic and vibrational properties of GNRs are strongly affected by the presence of the edges and can differ significantly from those of 2D graphene. Up to now, their thermal and thermoelectric properties have been rarely explored. In this thesis, using an atomistic model of crystal lattice, the vibrational modes associated to each type of ribbon have been identified and via the formalism of nonequilibrium Green's functions, the transport of these modes has been simulated. We have evaluated the better ribbon structures in terms of thermal conductance for a better heat management in future devices and circuits. On the other side we have identified some particular nanostructured ribbons where the thermoelectric figure of merit is strongly amplified thanks to both the degradation of phonon conductance and the occurring of resonant electron transport. A first thermoelectric device based on such GNRs has been designed and its performance has been evaluated using a multi-scale approach. This device becomes interesting in the case of high integration density of GNRs. Such a device could then provide electrical or cooling power strongly higher than those of current thermoelectric devices.

Key words: **nanoribbons, graphene, phonon transport, Green's functions, thermoelectricity.**