



**HAL**  
open science

# Transport électronique et thermique dans des nanostructures

Arthur France-Lanord

► **To cite this version:**

Arthur France-Lanord. Transport électronique et thermique dans des nanostructures. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS566 . tel-01447655

**HAL Id: tel-01447655**

**<https://theses.hal.science/tel-01447655>**

Submitted on 27 Jan 2017

**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.

NNT : 2016SACLS566

THÈSE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

Préparée à l'Université Paris-Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°564  
Physique en Île-de-France

Spécialité de doctorat : Physique

par

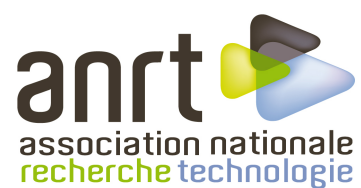
**Arthur France-Lanord**

**Transport électronique et thermique  
dans des nanostructures**

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 21 novembre 2016.

Composition du jury :

|                 |           |             |                                  |                                  |
|-----------------|-----------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|
| M <sup>me</sup> | Evelyne   | Lampin      | IEMN, Villeneuve-d'Ascq          | (Rapporteur)                     |
| M.              | Pablo     | Ordejón     | ICN2, Barcelone                  | (Rapporteur)                     |
| M.              | Thomas    | Erneux      | Université libre de Bruxelles    | (Examinateur)                    |
| M <sup>me</sup> | Nathalie  | Vast        | CEA Saclay, Ecole polytechnique  | (Examinatrice)                   |
| M.              | Sebastian | Volz        | CentraleSupélec                  | (Examinateur, Président du jury) |
| M.              | Christian | Glattli     | CEA Saclay                       | (Directeur de thèse)             |
| M.              | Patrick   | Soukiassian | CEA Saclay, Université Paris-Sud | (Co-directeur de thèse)          |
| M.              | Erich     | Wimmer      | Materials Design SARL            | (Encadrant de thèse)             |



Thèse préparée à  
**Materials Design, SARL**  
ainsi qu'au  
**Service de Physique de L'Etat Condensé**  
CEA

CIFRE n° **2013/1403**  
Association Nationale de la Recherche et de la Technologie

## Remerciements

Au cours de ces trois années, j'ai bénéficié de l'excellent encadrement de mes trois directeurs de thèse : Erich, Patrick, et Christian. Je tiens à les remercier tous les trois pour leur patience, pour leurs précieux conseils, ainsi que pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer. Erich, merci de m'avoir aussi bien accueilli dans Materials Design, d'avoir travaillé avec moi au quotidien, et de m'avoir guidé dans mes choix.

Je tiens à remercier Evelyne Lampin et Pablo Ordejón pour avoir évalué mon travail de thèse en tant que rapporteurs, ainsi que Thomas Erneux, Nathalie Vast et Sebastian Volz pour avoir accepté de rejoindre le jury en tant qu'examineurs. Vos conseils m'ont aidé à envisager mon travail sous une perspective différente.

Merci aux collègues de Materials Design à Montrouge : Benoît, Jessica, Laetitia, Marianna, Philippe et Xavier ; ainsi qu'à travers le monde : Mikael, Volker, Walter, Hannes, Anna, David, Jon, Clive, Alex, Steve, Kathy, René, Jason, Dave, et Ray. Travailler avec vous est un réel plaisir. Merci également à Stéphane et à Vadim, je vous souhaite beaucoup de réussite après votre thèse.

Je remercie également les organisateurs et les participants de l'école d'été Hermes, à laquelle j'ai eu la chance de participer deux fois pendant ma thèse. J'y ai passé de très bons moments et y ai appris beaucoup, c'est une expérience que je recommande à tout jeune thésard en physique ou en science des matériaux.

David et Kostas, pour m'avoir introduit à la physique à l'échelle du nanomètre lors de mon stage de master, je vous remercie. Si j'ai continué en thèse, c'est grâce à vous.

Finalement, à ma famille et à mes amis pour leur soutien, leur aide, leurs encouragements : merci !

*à Marie*

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>1</b>  |
| <b>I Théorie et méthodes atomistiques, phénomènes de transport à l'échelle nanométrique</b> | <b>4</b>  |
| <b>1 Structure électronique : théorie de la fonctionnelle de la densité</b>                 | <b>6</b>  |
| 1.1 Fondamentaux de la mécanique quantique . . . . .  | 6         |
| 1.2 Une théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .                                 | 9         |
| 1.3 Bases de fonctions d'onde . . . . .   | 15        |
| <b>2 Dynamique moléculaire classique</b>  | <b>21</b> |
| 2.1 Principe de base . . . . .  | 21        |
| 2.2 Thermodynamique et physique statistique . . . . .                                       | 22        |
| 2.3 Potentiels . . . . .  | 24        |
| <b>3 Phénomènes de transport par conduction à l'échelle nanométrique</b>                    | <b>28</b> |
| 3.1 Physique des phonons . . . . .  | 28        |
| 3.2 Détermination de propriétés de transport thermique par dynamique moléculaire            | 34        |
| <b>4 Transport quantique : approche par fonctions de Green hors-équilibre</b>               | <b>41</b> |
| 4.1 Introduction . . . . .  | 41        |
| 4.2 Système à l'équilibre . . . . .   | 43        |
| 4.3 Transport cohérent . . . . .  | 49        |
| 4.4 Implémentation dans TRANSIESTA . . . . .  | 51        |
| <b>II Paramétrisation d'un potentiel interatomique par calculs <i>ab initio</i></b>         | <b>54</b> |
| <b>5 Introduction et physique des potentiels COMB</b>                                       | <b>55</b> |
| 5.1 COMB : un potentiel à N-corps et à charge variable . . . . .                            | 56        |
| <b>6 Une procédure d'optimisation automatisée : Forcefield Optimizer</b>                    | <b>61</b> |
| 6.1 Calculs <i>ab initio</i> . . . . .  | 61        |
| 6.2 Procédure d'optimisation . . . . .  | 63        |

---

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>7</b>  | <b>Performance du potentiel : propriétés statiques et dynamiques</b>            | <b>67</b>  |
| 7.1   | Propriétés statiques . . . . .  | 68         |
| 7.2   | Propriétés dynamiques . . . . .   | 73         |
| 7.3   | Un exemple : propriétés thermiques de l'interface Si/SiO <sub>2</sub> . . . . . | 76         |
|   | <b>Conclusions</b>  | <b>81</b>  |
| <br><b>III Analyse modale de la conductivité thermique du graphène sur substrat</b>                   |   | <b>82</b>  |
| <b>8</b>  | <b>Introduction : propriétés thermiques du graphène</b>                         | <b>83</b>  |
| <b>9</b>  | <b>Décomposition spectrale en dynamique moléculaire</b>                         | <b>84</b>  |
| 9.1   | Analyse des modes normaux résolue en temps . . . . .                            | 86         |
| 9.2   | Méthodes de calcul, systèmes étudiés . . . . .                                  | 88         |
| <b>10</b>   | <b>Résultats</b>  | <b>93</b>  |
| 10.1  | Conductivité thermique totale . . . . .   | 93         |
| 10.2  | Temps de vie des phonons . . . . .  | 94         |
| 10.3  | Conductivité thermique modale . . . . .   | 96         |
|   | <b>Conclusions</b>  | <b>97</b>  |
| <br><b>IV Propriétés de transport électronique du graphène sur substrat : rides et effet de champ</b> |   | <b>99</b>  |
| <b>11</b>   | <b>Introduction</b>   | <b>100</b> |
| 11.1  | Structure électronique du graphène . . . . .                                    | 100        |
| 11.2  | Substrat Q2D de silice . . . . .  | 103        |
| 11.3  | Graphène plissé . . . . .   | 103        |
| <b>12</b>   | <b>Modèles atomistiques, et simulations de transport quantique</b>              | <b>104</b> |
| 12.1  | Systèmes considérés . . . . .   | 105        |
| 12.2  | Calculs <i>ab initio</i> : mise en place, paramètres . . . . .                  | 108        |
| <b>13</b>   | <b>Résultats et discussions</b>   | <b>110</b> |

|   |            |
|---|------------|
| 13.1 Ondulation dans une couche de graphène . . . . . | 110        |
| 13.2 Influence de la tension de grille . . . . .      | 111        |
| 13.3 Systèmes sur substrat . . . . .                  | 114        |
| <b>14 Conclusions</b>                                 | <b>115</b> |
| <b>Conclusions et perspectives</b>                    | <b>117</b> |
| <b>Références</b>                                     | <b>119</b> |

## Table des figures

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1  | Progression de la longueur de grille des MOSFET, et objectifs prévisionnels contenus dans l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). La miniaturisation de la longueur de grille, grandeur caractéristique d'un MOSFET, permet d'augmenter le nombre de transistors sur une puce électronique. Adapté de la référence [2]. . . . .                         | 1  |
| 2  | Progression du nombre de transistors par puce, ainsi que de la fréquence d'horloge des processeurs. Depuis 2004, la puissance dissipée dans les transistors contraint la fréquence d'horloge. Les ingénieurs ont cependant su contourner le problème en développant par exemple les architectures multi-cœur. . . . .   | 2  |
| 3  | <i>Jacob's dream</i> , par William Blake (~1805), British Museum . . . . .  | 15 |
| 4  | Illustration schématique des potentiels tout-électrons et pseudo-électrons, ainsi que leurs fonctions d'ondes correspondantes. La valeur du rayon de coupure est indiquée en rouge. . . . .   | 17 |
| 5  | Illustration schématique d'une orbitale atomique dans un repère orthonormé. . . . .   | 20 |
| 6  | Illustration schématique d'une chaîne linéaire diatomique. . . . .  | 29 |
| 7  | Relation de dispersion (gauche) et vitesse de groupe (droite) dans la chaîne linéaire diatomique. . . . .   | 30 |
| 8  | Equation de Dyson (haut), et termes du premier ordre de l'expansion de la self-énergie (bas). On représente les diagrammes de premier ordre associés au terme cubique et au terme quartique. . . . .  | 33 |
| 9  | Schéma des deux types de processus de diffusion à trois phonons : normal, et Umklapp. La zone grisée représente la première zone de Brillouin. . . . .  | 34 |
| 10 | Fonction d'autocorrélation normalisée de la densité de flux de chaleur pour un feuillet de graphène à une température de 300 K. La fonction tend relativement lentement vers zéro, on utilise donc un fit en puissance inverse (courbe rouge) pour extrapoler les valeurs à très haut délai. . . . .  | 39 |
| 11 | Représentation schématique de la décomposition spatiale lors d'une simulation NEMD. $T_h$ et $T_c$ représentent respectivement les thermostats chauds et froids. La couleur représente la température locale des atomes. Pour tenir compte des conditions périodiques, on place le thermostat froid au centre du système, et le thermostat chaud aux deux extrémités. . . . . | 40 |
| 12 | Influence de la taille du système sur la conductivité thermique, pour deux systèmes différents : un cristal de silicium à 500 K et à 1000 K, et le diamant à 1000 K. On remarque que la pente dépend à la fois de la température et de la nature du système. Toutes les données proviennent de la référence [73]. . . . .   | 40 |
| 13 | Système étudié, constitué d'un canal central couplé à deux électrodes semi-infinies de potentiel chimique $\mu$ . . . . .   | 42 |
| 14 | L'interaction entre un système et un réservoir peut être modélisée à l'aide d'une matrice de self-énergie $\Sigma$ . . . . .  | 46 |



|    |  |    |
|----|--|----|
| 15 | Contour d'intégration pour la matrice densité à l'équilibre : $L = [(+\infty; +i\Delta), (\mu - \gamma, +i\Delta)[$ , $C, R = [(BV; i\delta), (+\infty; i\delta)[$ . . . . .   | 51 |
| 16 | Organigramme du processus complet d'optimisation d'un potentiel arbitraire, centré sur l'utilisation du FFO . . . . .  | 64 |
| 17 | Détail du processus d'optimisation appliqué à COMB3 . . . . .  | 65 |
| 18 | Graphiques AI/MD des deux étapes d'optimisation principales. a) Comparaison des forces pour l'étape 3. Les couleurs représentent le nombre de points dans chaque hexagone. b) et c) Energie par atome pour les étapes 3 et 4, respectivement. d) Comparaison des contraintes pour l'étape 4. Sur chaque graphique, la ligne grisée et pointillée représente la fonction $\theta^{MD} = \theta^{AI}$ . La couleur dans les graphiques b), c) et d) correspond à la déviation. . . . . | 67 |
| 19 | Neuf polymorphes cristallins de la silice. . . . .   | 70 |
| 20 | Energie de surface, dans le cas de la surface (0001) du quartz alpha, en considérant trois géométries : la surface clivée, et deux motifs de reconstruction. Différentes méthodes sont comparées : la DFT-GGA[154, 153, 155], la DFT hybride[154], ReaxFF[156], BKS et COMB3. . . . .  | 73 |
| 21 | Densité d'états vibrationnels du quartz alpha à température ambiante calculée par DFT, et avec COMB3. . . . .  | 74 |
| 22 | Densité d'états vibrationnels de la silice amorphe à température ambiante : résultats théoriques (COMB3 et CPMD), et valeurs expérimentales. . . . .   | 74 |
| 23 | Représentation schématique de la décomposition spatiale d'un système composé de quartz alpha utilisée lors des simulations RNEMD. . . . .  | 75 |
| 24 | Conductivité thermique du quartz alpha dans la direction[0001] par rapport à la température : résultats obtenus avec les potentiels COMB3, BKS[163], et valeurs expérimentales[162]. . . . .   | 76 |
| 25 | Densité d'états vibrationnels localisée spatialement autour d'une interface c-Si/a-SiO <sub>2</sub> . Remarquer les échelles d'intensité différentes. . . . .  | 78 |
| 26 | Modèle schématique de l'obtention de la valeur du saut de température aux interfaces. . . . .  | 79 |
| 27 | Détail de la structure et du gradient de température dans le cas d'une interface diffuse. Le saut de température est défini comme la différence de température entre les deux bords de la zone sous-stoechiométrique. L'épaisseur de cette zone est estimée en utilisant la concentration moyenne en oxygène en fonction de la position (histogramme à barres rouges). . . . .   | 79 |
| 28 | Résistance de Kapitza en fonction de la température calculée avec le potentiel COMB3, prédictions théoriques des modèles AMM et DMM, et autres études de dynamique moléculaire classique. . . . .  | 80 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 29 | Haut : cellule unitaire hexagonale et première zone de Brillouin du graphène (la zone grisée représentant le premier quadrant); (A) graphène libre; (C) graphène supporté par un substrat partiellement hydroxylé. Les sphères grises, bleues, rouges et jaunes représentent respectivement les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de silicium. . . . . | 90  |
| 30 | Relations de dispersion dans le graphène calculées avec les potentiels de Tersoff et COMB3, comparées à des données expérimentales. L, T et Z signifient respectivement mode longitudinal, transverse et de flexion . . . . .   | 92  |
| 31 | Energie de liaison en fonction de la distance C-H minimale dans le cas du substrat de silice terminée par des groupements SiH. L'énergie est donnée en unité d'eV par atome de carbone. . . . .   | 93  |
| 32 | Déviations de la hauteur par rapport à une couche de graphène parfaitement plate, pour des systèmes dont les forces atomiques ont été minimisées. Pour le substrat hydroxylé (gauche), le gradient est plus fort – des zones nettement plus lisses sont visibles dans le cas du substrat nu (droite). . . . .   | 95  |
| 33 | Temps de vie des phonons de flexion acoustiques dans les trois différents systèmes . . . . .  | 95  |
| 34 | Conductivité thermique due aux modes ZA (contributions des modes uniques, et valeur totale), résolue dans le premier quadrant de la zone de Brillouin du graphène, pour les trois différents cas étudiés. Il faut remarquer les différentes gammes de valeur, surtout pour le cas de la conductivité thermique totale du graphène libre. . . . .                  | 97  |
| 35 | Gauche : relations de dispersion des bandes $\pi$ et $\pi^*$ dans le graphène, selon le modèle des liaisons fortes développé ci-dessus. Droite : projection dans le plan $(x, y)$ , bande $\pi$ . . . . .   | 101 |
| 36 | Relations de dispersion du graphène obtenues par calcul <i>ab initio</i> (VASP), en utilisant la fonctionnelle PBE. . . . .   | 102 |
| 37 | a., b. : vues de haut et latérale du substrat Q2D de silice cristalline. c., d. : vues de haut et latérale d'une super-cellule du système graphène et substrat. Ici, une super-cellule $2 \times 2$ de graphène est associée à la cellule élémentaire de SiO <sub>2</sub> Q2D. . . . .  | 104 |
| 38 | Modèle de graphène parfait, utilisé pour les calculs de transport. . . . .  | 105 |
| 39 | Structures de bandes calculées avec VASP de : a. la super-cellule $2 \times 2$ du graphène, b. la silice cristalline Q2D, ainsi que c. le système hétérogène complet. . . . .   | 106 |
| 40 | Gauche : modèle de graphène sur silice cristalline Q2D. Le plan bleu transparent représente la tranche sur laquelle on a représenté la densité de pseudo-charge. Droite : représentation bi-dimensionnelle de la valeur absolue de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , en utilisant une échelle logarithmique. . . . .   | 107 |
| 41 | Modèle de graphène/silice Q2D parfait, utilisé pour les calculs de transport. Vue de haut, et vue latérale. . . . .   | 107 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 42 | L'ensemble des modèles utilisés pour les calculs de transport électronique. Les zones rouge et bleue représentent les électrodes. . . . .   | 108 |
| 43 | Modèle de grille électrostatique intégré à TRANSIESTA : différence entre le potentiel de Hartree lorsque la grille est activée, et lorsqu'elle ne l'est pas ( $V_H(\delta = -1e^-) - V_H(0)$ ). Le système est ici dopé n. . . . .  | 109 |
| 44 | Gauche : transmission, pour trois tensions différentes. Le trait pointillé correspond au cas du graphène parfait, la zone légèrement bleutée et le trait plein correspondent au graphène plissé. Les zones légèrement grisées correspondent aux fenêtres de différence de potentiel pour chaque voltage. Droite : courbes courant - tension. . . . .  | 111 |
| 45 | Courbes courant - tension pour les systèmes A et B, avec et sans grille électrostatique. . . . .  | 112 |
| 46 | Chute de potentiel dans les systèmes A et B pour une tension $V_{SD} = 0.5$ V, avec et sans grille électrostatique. . . . .   | 113 |
| 47 | Schéma représentant les densités d'états des électrodes dans différentes conditions de dopage et de voltage. À dopage nul et à tension positive, les électrodes + et - injectent respectivement autant d'électrons ( $\delta e$ ) que de trous ( $\delta h$ ). Le dopage n ( $\delta < 0$ ) brise la symétrie électrons - trous, et à tension positive, on a donc plus de trous injectés à l'électrode - que d'électrons à l'autre. Ceci explique le décalage de la chute de potentiel vers l'électrode +. Adapté à partir de la référence [275]. . . . . | 113 |
| 48 | Transmission dans les systèmes D et E (traits pleins), comparée à la transmission dans le système B (graphène plissé, trait pointillé) à l'équilibre, et à $V_{SD} = 0.25$ V. . . . .   | 114 |
| 49 | Courbes courant - tension pour les systèmes A, B, D, et E. . . . .  | 115 |
| 50 | Chute de potentiel de Hartree dans les systèmes D et E pour une tension $V_{SD} = 0.5$ V, avec et sans grille électrostatique. . . . .  | 116 |

## Liste des tableaux

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 1  | L'échelle de Jacob, selon John Perdew et Karla Schmidt . . . . .   | 15  |
| 2  | Massifs, surfaces et clusters de SiO <sub>2</sub> considérés dans les jeux d'entraînement et de validation. E, F, et S signifient respectivement énergie, vecteur de force et tenseur des contraintes. . . . .   | 62  |
| 3  | Paramètres à un type d'atome de COMB3 pour SiO <sub>2</sub> . . . . .  | 68  |
| 4  | Paramètres à deux types d'atomes de COMB3 pour SiO <sub>2</sub> . . . . .  | 69  |
| 5  | Paramètres de structure, charge atomique, densité et énergie totale par formule chimique du quartz alpha, ainsi que les énergies relatives de huit polymorphes de SiO <sub>2</sub> , calculés en utilisant COMB3. . . . .                                | 71  |
| 6  | Densité et énergie totale par formule chimique du quartz alpha, ainsi que les énergies relatives de huit polymorphes : valeurs expérimentales, calculs <i>ab initio</i> et de dynamique moléculaire classique avec quatre potentiels différents. . . . . | 71  |
| 7  | Approches théoriques permettant d'obtenir les propriétés des phonons : relations de dispersion et temps de vie. . . . .  | 85  |
| 8  | Paramètres du terme d'interaction van der Waals de COMB3. . . . .  | 93  |
| 9  | Conductivités thermiques totales, et contributions des modes uniques. . . . .  | 94  |
| 10 | Décalage de réseau par rapport aux structures optimisées avec VASP et SIESTA de plusieurs combinaisons possibles de super-cellules de graphène et de silice Q2D. . . . .   | 105 |

## Introduction générale

La miniaturisation continue des transistors, dont la tendance exponentielle est empiriquement caractérisée depuis plus de cinquante ans par la loi de Moore, a permis un développement global sans précédent, rendu possible par l'exploration expérimentale et la maîtrise technologique du domaine microscopique de la matière. Le matériau phare de cet essor industriel est sans conteste le silicium, dont les propriétés électroniques en ont fait la clef de voûte des transistors à effet de champ à grille isolée (MOSFET). Cette réduction systématique de la taille caractéristique des composants électroniques (figure 1) ne pourra cependant pas continuer indéfiniment, le transistor à atome unique[1] étant l'ultime limite physique possible. Un changement de paradigme est donc à anticiper dans les prochaines décennies, sur lequel se concentrent de nombreuses équipes de recherche composées de physiciens, de chimistes et d'ingénieurs.

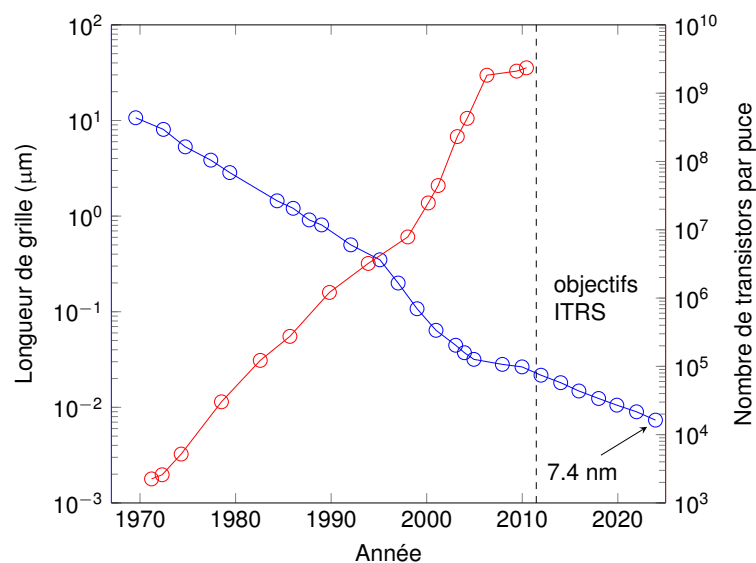


Figure 1 – Progression de la longueur de grille des MOSFET, et objectifs prévisionnels contenus dans l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). La miniaturisation de la longueur de grille, grandeur caractéristique d'un MOSFET, permet d'augmenter le nombre de transistors sur une puce électronique. Adapté de la référence [2].

Dans ce contexte de recherche foisonnante de nouveaux matériaux performants, la simulation numérique occupe une place importante. Plus précisément, les méthodes atomistiques, dont le développement a explosé à partir des années 1970 en partie grâce à cette même loi de Moore, sont spécialement adaptées : leur fort pouvoir prédictif lié à un faible degré d'approximation des théories sous-jacentes, ainsi que leur capacité évidente à décrire avec précision la matière à l'échelle du nanomètre en font le complément cardinal aux approches expérimentales. Car expériences et simulations vont de pair ; trop souvent séparées dans les laboratoires de recherche, ce sont deux démarches qui s'aident mutuellement, et dont la symbiose catalyse le développement scientifique et industriel.

De nombreux problèmes observés en microélectronique sont liés à des phénomènes de transport : d'électrons évidemment, mais également de chaleur, responsable par exemple du plafonnement de la fréquence d'horloge des processeurs depuis 2004 (figure 2)[3]. La nature dynamique des phénomènes de transport les rendent particulièrement difficiles à modéliser. Cependant, de nombreuses méthodes ont été développées depuis une trentaine d'années

permettant d'obtenir avec plus ou moins de précision l'ensemble des propriétés clefs, comme par exemple les conductivités thermique et électrique[4, 5].

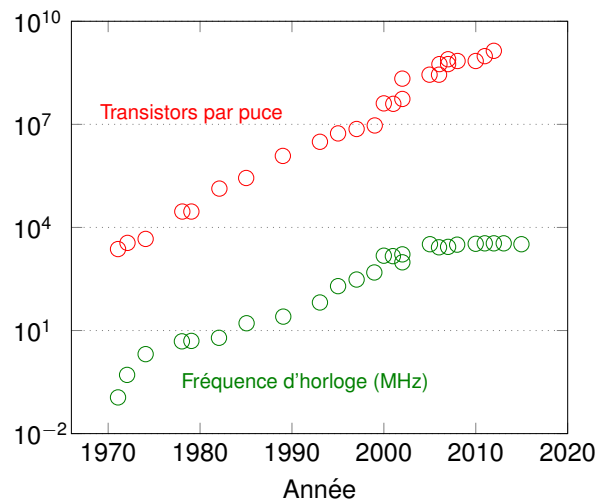


Figure 2 – Progression du nombre de transistors par puce, ainsi que de la fréquence d'horloge des processeurs. Depuis 2004, la puissance dissipée dans les transistors contraint la fréquence d'horloge. Les ingénieurs ont cependant su contourner le problème en développant par exemple les architectures multi-coeur.

Comme le dit Dalibard[6], la physique de la matière condensée étudie l'infiniment *complexe*, au sens de Teilhard de Chardin. Les mécanismes de transport thermique et électronique sont bien compris lorsqu'on s'intéresse à des modèles relativement simples, mais de nombreux points restent à éclaircir pour l'étude de systèmes complexes, hétérogènes. Ce travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés de transport électronique et thermique dans des systèmes complexes, et nanostructurés. On s'est notamment intéressé au graphène, matériau aux propriétés extrêmes envisagé comme remplaçant futur du silicium en électronique. Sa nature bidimensionnelle le rend très sensible à son environnement, et à toute forme de perturbation extérieure. Il est donc important d'être capable de modéliser un environnement réaliste, parfois complexe, afin de pouvoir évaluer avec précision les propriétés physiques du graphène. On va maintenant présenter la structure de ce manuscrit, divisé en quatre parties.

La première partie introduit la théorie qui sera utilisée par la suite. On commencera par aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, une approche permettant de déterminer avec précision la structure électronique de matériaux. La sous-partie suivante sera consacrée à la dynamique moléculaire classique, qu'on a utilisée ici pour déterminer des propriétés de transport thermique. La notion de potentiel interatomique sera notamment présentée; une grande partie de cette thèse a été dédiée à l'étude de la précision et des méthodes d'optimisation de ces modèles empiriques pour des systèmes complexes. La sous-partie suivante développera les concepts les plus importants dans l'étude des propriétés thermiques à l'échelle du nanomètre. Finalement, on abordera le transport quantique, vu à travers l'approche par fonctions de Green hors-équilibre.

La seconde partie est consacrée au travail d'optimisation à partir de calculs *ab initio* qu'on a réalisé, d'un potentiel interatomique adapté aux systèmes hétérogènes. Après une introduction reprenant les concepts principaux de la classe de potentiel utilisée (optimisation des charges atomiques, ordre de liaison), on présentera la procédure d'optimisation automatisée que nous avons mise en place. Une troisième sous-partie visera à établir la qualité

du potentiel, à partir de propriétés statiques, jusqu'à des grandeurs plus complexes touchant au transport de chaleur, comme la conductivité thermique. Cette sous-partie contient un exemple d'application : la résistance thermique à l'interface silicium cristallin et silice amorphe.

Dans la partie suivante, on abordera l'analyse modale de la conductivité du graphène sur substrat. Ces calculs ont été réalisés à partir du potentiel optimisé dans la partie précédente. On commencera par introduire les spécificités de la physique du transport de chaleur dans le graphène, notamment de très récents résultats qui démontrent que des excitations collectives de phonons dominant le transport. On développera également l'approche utilisée pour décomposer la conductivité thermique en contributions dans l'espace réciproque. Après cela, les résultats de l'étude seront présentés. On conclura finalement en abordant quelques perspectives.

Dans la quatrième partie, le transport électronique dans le graphène sera étudié. Plus précisément, on examinera l'influence de plis dans la couche bidimensionnelle, la présence d'un substrat de silice cristalline quasi-bidimensionnel, ainsi que le dopage électrostatique généré par une grille. Après une introduction reprenant la structure électronique du graphène étudiée à travers le modèle bien connu des liaisons fortes, on présentera les modèles atomistiques utilisés dans cette étude, ainsi que les différents calculs *ab initio* entrepris. Ensuite, les résultats seront présentés. On montrera notamment comment une ondulation dans la couche de graphène peut ouvrir un gap relativement étroit dans sa structure électronique, et comment, par contrôle électrostatique avec la grille, on peut utiliser cette structure comme transistor.

## Première partie

# Théorie et méthodes atomistiques, phénomènes de transport à l'échelle nanométrique

## Sommaire

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Structure électronique : théorie de la fonctionnelle de la densité</b>              | <b>6</b>  |
| 1.1      | Fondamentaux de la mécanique quantique . . . . .                                       | 6         |
| 1.1.1    | Equation de Schrödinger . . . . .  | 6         |
| 1.1.2    | Principe variationnel . . . . .  | 7         |
| 1.1.3    | Approximation de Hartree-Fock . . . . .  | 7         |
| 1.1.4    | Densité électronique . . . . .   | 9         |
| 1.2      | Une théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .                                | 9         |
| 1.2.1    | Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .   | 10        |
| 1.2.2    | Equations de Kohn et Sham . . . . .  | 11        |
| 1.2.3    | Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .                                     | 13        |
| 1.2.4    | Approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .                                   | 13        |
| 1.2.5    | Au delà de la GGA ; l'échelle de Jacob . . . . .                                       | 14        |
| 1.3      | Bases de fonctions d'onde . . . . .  | 15        |
| 1.3.1    | Théorème de Bloch, bases d'ondes planes . . . . .                                      | 15        |
| 1.3.2    | Traitement des électrons de coeur . . . . .  | 17        |
| 1.3.3    | Bases de fonctions localisées . . . . .  | 19        |
| <b>2</b> | <b>Dynamique moléculaire classique</b>   | <b>21</b> |
| 2.1      | Principe de base . . . . .   | 21        |
| 2.2      | Thermodynamique et physique statistique . . . . .                                      | 22        |
| 2.2.1    | Grandeurs thermodynamiques . . . . .   | 22        |
| 2.2.2    | Ensembles statistiques . . . . .   | 23        |
| 2.3      | Potentiels . . . . .   | 24        |
| 2.3.1    | Topologie . . . . .  | 25        |
| 2.3.2    | Condition aux limites périodiques, interactions longue portée . . . . .                | 25        |
| 2.3.3    | Deux exemples : potentiels de BKS et de Tersoff . . . . .                              | 26        |
| <b>3</b> | <b>Phénomènes de transport par conduction à l'échelle nanométrique</b>                 | <b>28</b> |
| 3.1      | Physique des phonons . . . . .   | 28        |
| 3.1.1    | Modes normaux de vibration d'une chaîne linéaire diatomique . . . . .                  | 28        |
| 3.1.2    | Dynamique de réseau et théorie harmonique . . . . .                                    | 30        |
| 3.1.3    | Anharmonicité du potentiel . . . . .   | 32        |
| 3.1.4    | Le transport à l'échelle du nanomètre . . . . .  | 34        |
| 3.2      | Détermination de propriétés de transport thermique par dynamique moléculaire . . . . . | 34        |
| 3.2.1    | Théorie de la réponse linéaire, théorème de fluctuation-dissipation . . . . .          | 35        |



---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2.2    | Densité d'états vibrationnels . . . . .                                     | 35        |
| 3.2.3    | Approche à l'équilibre de Green et Kubo . . . . .                           | 36        |
| 3.2.4    | Méthode hors-équilibre . . . . .  | 38        |
| <b>4</b> | <b>Transport quantique : approche par fonctions de Green hors-équilibre</b> | <b>41</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .  | 41        |
| 4.1.1    | Choix de représentation . . . . .   | 42        |
| 4.2      | Système à l'équilibre . . . . .   | 43        |
| 4.2.1    | Conditions aux limites périodiques . . . . .                                | 44        |
| 4.2.2    | Fonctions de Green . . . . .  | 45        |
| 4.2.3    | Self-énergie . . . . .  | 46        |
| 4.2.4    | Elargissement des niveaux d'énergie . . . . .                               | 48        |
| 4.3      | Transport cohérent . . . . .  | 49        |
| 4.3.1    | Courant, conductance, transmission . . . . .                                | 50        |
| 4.4      | Implémentation dans TRANSIESTA . . . . .                                    | 51        |
| 4.4.1    | Intégration sur l'énergie de la matrice densité à l'équilibre . . . . .     | 51        |
| 4.4.2    | Intégration sur l'énergie de la matrice densité hors-équilibre . . . . .    | 52        |
| 4.4.3    | Potentiel de Hartree . . . . .  | 53        |

---

# 1 Structure électronique : théorie de la fonctionnelle de la densité

## 1.1 Fondamentaux de la mécanique quantique

### 1.1.1 Equation de Schrödinger

La majeure partie des méthodes de physique de la matière condensée ou de chimie quantique ont pour principal objet la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant les états stationnaires d'un système composé de noyaux ( $M$ ) et d'électrons ( $N$ ) :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}_N, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{x}_N, \mathbf{R}_M) \quad (1)$$

où  $\mathbf{x}_N$  et  $\mathbf{R}_M$  représentent les coordonnées spatiales et de spin respectivement des électrons et des noyaux,  $E$  est l'énergie du système et  $\Psi$  la fonction d'onde. On utilisera ici des unités atomiques. L'opérateur Hamiltonien du système  $\hat{H}$  peut être décomposé en différentes contributions :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2)$$

Les deux premiers termes représentent l'énergie cinétique des électrons ( $\hat{T}$ ) et des noyaux. Les autres termes représentent respectivement l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons ( $\hat{V}_{Ne}$ ), et les interactions répulsives noyaux-noyaux et électrons-électrons ( $\hat{V}_{ee}$ ).

Une première approximation consiste à remarquer que la différence de masse entre noyaux et électrons est telle qu'on peut considérer que leurs mouvements respectifs sont découplés dans le temps. Les électrons, beaucoup plus légers que les noyaux, les perçoivent comme étant statiques ; il s'agit de *l'approximation de Born-Oppenheimer*[7]. L'Hamiltonien du système d'électrons peut donc se simplifier en estimant que l'énergie cinétique des noyaux est nulle, et que leur énergie potentielle est constante :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

La solution à l'équation de Schrödinger en utilisant l'Hamiltonien électronique est la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$ , associée à l'énergie électronique  $E_e$ . On peut donc réécrire l'énergie totale du système comme la somme de l'énergie électronique et de la répulsion nucléaire, constante pour les électrons selon l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$E = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4)$$

### 1.1.2 Principe variationnel

Soit  $|\Psi\rangle$  un état quantique quelconque. La valeur moyenne de l'énergie calculée pour  $|\Psi\rangle$  est :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \quad (5)$$

Le principe variationnel énonce que l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système est le minimum de la valeur moyenne de l'énergie calculée pour un état quantique quelconque :

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (6)$$

Dans notre cas, la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$  par rapport à l'ensemble des fonctions d'ondes à  $N$  électrons donne l'état fondamental exact du système :

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (7)$$

Pour un système de  $N$  électrons baignant dans un potentiel  $V_{ext}$  créé par les noyaux, le principe variationnel nous permet donc de définir une procédure pour calculer la fonction d'onde pour l'état fondamental  $\Psi_0$ , l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ , et d'autres propriétés dérivées. Autrement dit, *l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle du nombre d'électrons  $N$  et du potentiel lié aux noyaux  $V_{ext}$  :  $E_0 = E[N, V_{ext}]$ .*

### 1.1.3 Approximation de Hartree-Fock

On note  $\Psi_0$  la fonction d'onde de l'état fondamental. On approche  $\Psi_0$  comme le produit antisymétrisé de  $N$  spinorbitales<sup>1</sup> orthonormales  $\psi_i(\mathbf{x})$ , aussi appelé le *déterminant de Slater*[8] :

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

L'*approximation de Hartree-Fock*[9, 10] est la méthode par laquelle, selon le principe variationnel, on trouve l'ensemble de spinorbitales  $\psi_i$  qui minimise l'énergie pour  $\Psi_{HF}$  :

$$E_{HF} = \min_{\Psi_{HF} \rightarrow N} E[\Psi_{HF}] \quad (9)$$

La valeur moyenne de l'Hamiltonien par rapport au déterminant de Slater est :

1. C'est-à-dire le produit d'une fonction d'espace, ou orbitale,  $\phi_k(\mathbf{r})$  avec une fonction de spin  $\sigma(s) = \alpha(s)$  ou  $\beta(s)$ .

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (10)$$

$H_i$  représente la contribution due à l'énergie cinétique électronique et à l'attraction électrons-noyaux :

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{\text{ext}}(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (11)$$

$J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement les intégrales de Coulomb et les intégrales d'échange :

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (12)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (13)$$

Les spinorbitales sont solutions d'un système d'équations différentielles couplées, les *équations de Hartree-Fock* :

$$\hat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (14)$$

Les multiplicateurs Lagrangiens  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres de  $\hat{F}$ , appelé *opérateur de Fock*. Il s'agit d'un opérateur monoélectronique qui a pour expression :

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (15)$$

Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie cinétique électronique, et l'énergie potentielle due à l'attraction entre électrons et noyaux. Le dernier terme, appelé *potentiel de Hartree-Fock*, décrit la répulsion électronique moyenne ressentie par un électron  $i$  :

$$V_{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right) \quad (16)$$

avec  $\hat{J}$  l'opérateur de Coulomb, et  $\hat{K}$  l'opérateur d'échange.  $\hat{J}$  représente l'énergie classique de la répulsion exercée par la distribution de charge moyenne d'un électron sur un autre :

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) = \int |\psi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \quad (17)$$

L'opérateur d'échange  $\hat{K}_j$  n'a pas d'équivalent classique, et découle du principe d'exclusion de Pauli. Appliqué à la spinorbitale  $\psi_i(\mathbf{x}_1)$ , il permute les électrons 1 et 2 entre les fonctions  $\psi_i$  et  $\psi_j$  :

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_1) = \int \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \psi_j(\mathbf{x}_1) \quad (18)$$

Ainsi, l'approximation de Hartree-Fock consiste à estimer que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons. Le potentiel de Hartree-Fock est non-local et dépend explicitement de ses solutions ; la résolution des équations de Hartree-Fock fait donc intervenir un processus itératif, le plus courant étant la *méthode du champ auto-cohérent* (SCF, pour Self Consistent Field en anglais). La solution obtenue par la méthode de Hartree-Fock néglige néanmoins la corrélation de Coulomb, qui décrit la corrélation spatiale entre électrons de spin opposé en raison de la répulsion de Coulomb. Différentes techniques, appelées *méthodes post-Hartree-Fock*, permettent de décrire avec plus de précision la répulsion électronique. Citons parmi celles-ci l'interaction de configuration[11] (CI), la méthode du cluster couplé[12, 13] (CC), et la théorie de la perturbation de Møller-Plesset[14].

#### 1.1.4 Densité électronique

Dans les sections précédentes, les électrons étaient décrits comme des particules indiscernables et indissociables. Même si un électron ne peut être localisé comme une particule individuelle, il est possible d'estimer sa probabilité de présence dans un certain élément de volume  $d\mathbf{r}$ , correspondant à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  ; c'est la représentation du nuage électronique.  $\rho(\mathbf{r})$  est la quantité centrale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il s'agit de l'intégrale sur toutes les coordonnées de spin des électrons et sur toutes les coordonnées spatiales moins une :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N \quad (19)$$

La densité électronique représente la probabilité de trouver un des  $N$  électrons dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$ . C'est une fonction positive qui devient nulle lorsque  $\mathbf{r}$  tend vers l'infini, et dont l'intégrale est égale à  $N$ . Considérer la densité électronique au lieu de la fonction d'onde présente un avantage certain. En effet, la densité électronique ne dépend que de trois variables : les coordonnées spatiales d'un électron. Elle est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par diffraction des rayons X. *A contrario*, la fonction d'onde du système dépend de  $4N$  variables, et n'est pas une observable. Cependant, l'équation de Schrödinger implique la fonction d'onde, et non la densité électronique. Il s'agit donc d'exprimer l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité électronique.

## 1.2 Une théorie de la fonctionnelle de la densité

En 1927, Thomas et Fermi[15, 16] développent un premier modèle de DFT. Il s'agit d'une approche statistique permettant d'obtenir une approximation de la distribution électronique

autour d'un atome. Cependant, le modèle ne tient pas compte des termes d'échange et de corrélation électronique ; ceci et l'approximation statistique inhérente au modèle limitent le degré de précision de l'approche. En 1954, Gáspár[17] parvient à un résultat majeur, sensiblement semblable à la DFT moderne, à partir de l'approche de Hartree-Fock et Slater. L'article passe malheureusement inaperçu à l'ouest. Il faudra attendre le milieu des années 1960 pour que soient posées les bases théoriques de l'approche moderne de la DFT par Hohenberg, Kohn, et Sham [18, 19]

### 1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans la section 1.1.2, on a vu que selon le principe variationnel, l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système sont déterminés en minimisant la fonctionnelle  $E[\Psi]$ , qui dépend du nombre total d'électrons et du potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Si ces deux grandeurs sont connues, il est possible de fixer l'Hamiltonien et ainsi d'obtenir l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental. La densité électronique fixant le nombre total d'électrons du système, il s'agit d'établir une relation entre  $\rho(\mathbf{r})$  et  $V_{ext}(\mathbf{r})$  pour constituer une théorie de la fonctionnelle de la densité.

Considérons deux potentiels externes qui diffèrent de plus d'une constante. La différence entre leurs deux opérateurs Hamiltonien électroniques peut s'écrire :

$$\hat{H}_e^{(1)} - \hat{H}_e^{(2)} = \sum_{i=1}^N \left[ V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}_i) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}_i) \right] \quad (20)$$

Etant donné que les deux Hamiltoniens électroniques diffèrent de plus d'une constante, la résolution de l'équation de Schrödinger donnera des fonctions d'onde et des énergies différentes :

$$\hat{H}_e^{(1)}\Psi^{(1)} = E_e^{(1)}\Psi^{(1)} \quad \hat{H}_e^{(2)}\Psi^{(2)} = E_e^{(2)}\Psi^{(2)} \quad (21)$$

Supposons que ces deux potentiels externes soient associés à la même densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi^{(1)}|^2 ds_1 dx_2 \dots x_N = N \int \dots \int |\Psi^{(2)}|^2 ds_1 dx_2 \dots x_N \quad (22)$$

On applique le principe variationnel, en traitant  $\Psi^{(2)}$  comme une fonction d'onde approchée pour l'Hamiltonien  $H^{(1)}$  :

$$E_e^{(1)} = \int \Psi^{(1)*} \hat{H}_e^{(1)} \Psi^{(1)} d\mathbf{x} < \int \Psi^{(2)*} \hat{H}_e^{(1)} \Psi^{(2)} d\mathbf{x} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int \Psi^{(2)*} \hat{H}_e^{(1)} \Psi^{(2)} d\mathbf{x} &= \int \Psi^{(2)*} \hat{H}_e^{(2)} \Psi^{(2)} d\mathbf{x} + \int \Psi^{(2)*} \left( \hat{H}_e^{(1)} - \hat{H}_e^{(2)} \right) \Psi^{(2)} d\mathbf{x} \\ &= E_e^{(2)} + \int \left[ V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (24)$$

Ainsi, on a montré que :

$$E_e^{(1)} < E_e^{(2)} + \int \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (25)$$

De la même manière, on peut également prouver que :

$$E_e^{(2)} < E_e^{(1)} + \int \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (26)$$

En additionnant les équations 25 et 26, on arrive à :

$$E_e^{(1)} + E_e^{(2)} < E_e^{(1)} + E_e^{(2)} \quad (27)$$

On a ainsi prouvé par l'absurde que deux potentiels externes différant d'une constante ne peuvent conduire à la même densité d'un état fondamental. Autrement dit, pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe, ce dernier est déterminé, à une constante près, par la densité électronique dans son état fondamental. Il s'agit de l'énoncé du *premier théorème de Hohenberg et Kohn*. Désormais, on peut donc écrire l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (28)$$

La fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  est indépendante de la nature du système considéré. Si sa forme analytique était connue, il serait possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour tout type de molécule. Cependant, sa forme complète est inconnue.  $F[\rho]$  peut se décomposer en deux parties : la fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , et celle de l'interaction électron-électron  $E_{ee}[\rho]$ . De cette dernière, on peut extraire la partie classique :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho] \quad (29)$$

$T[\rho]$  et  $E_{ncl}[\rho]$ , la contribution non-classique à l'interaction entre électrons, représentent le défi majeur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que *l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue grâce au principe variationnel; la densité électronique qui minimise l'énergie totale est la densité de l'état fondamental*. Autrement dit, pour une densité test  $\rho'$  satisfaisant les conditions aux limites  $\rho'(\mathbf{r}) \geq 0$ , et  $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , associée à un potentiel externe  $V'_{\text{ext}}$ , l'énergie obtenue grâce à la fonctionnelle de l'équation 28 est une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ . On obtient  $E_0$  si et seulement si la densité de l'état fondamental exacte est introduite.

### 1.2.2 Equations de Kohn et Sham

Etant donné que la forme de  $T[\rho]$  et de  $E_{ncl}[\rho]$  est inconnue, il est impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger multiélectronique liée au système d'électrons en

interaction. En 1965, Kohn et Sham proposent de réécrire la fonctionnelle  $E[\rho]$  de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (30)$$

$T_0[\rho]$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants, et  $J[\rho]$  est la contribution classique à la fonctionnelle de l'interaction électron-électron. Evidemment,  $T_0$  n'est pas équivalente à l'énergie cinétique du système en interaction ; la différence des deux et la contribution non-classique à l'interaction électron-électron composent un terme appelé *énergie d'échange-corrélation*,  $E_{XC}$  :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (31)$$

Autrement dit,  $E_{XC}$  contient la partie inconnue de la fonctionnelle universelle  $F[\rho]$ . On réécrit maintenant l'énergie totale du système en interaction :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \\ &= - \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (32)$$

En appliquant le principe variationnel par rapport aux fonctions d'onde  $\psi_i$ , on arrive à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques appelées *équations de Kohn et Sham* :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (33)$$

$V_S$  représente le potentiel local fictif de Kohn et Sham, dans lequel se déplacent les fermions indépendants :

$$V_S(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (34)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham permet d'obtenir la densité électronique exacte du système, et par extension son énergie exacte. Pour ce faire, il faut cependant que le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$ , la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique, soit exact. La forme analytique  $V_{XC}$  n'étant pas connue, plusieurs approximations ont été développées successivement.



### 1.2.3 Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation consiste à supposer le système comme étant un gaz uniforme d'électrons : un système dans lequel les électrons se déplacent dans une distribution de charges positives de manière à ce que l'ensemble soit neutre[19]. Il s'agit de l'*approximation de la densité locale*, ou local density approximation en anglais (LDA). Elle fut introduite indirectement par Slater en 1951[20], avant que la DFT ne soit développée. Il fallut un certains temps avant que l'approximation introduite par Slater, une moyenne pondérée sur le terme d'échange de l'approche de Hartree-Fock, fut reconnue comme la LDA moderne. Les travaux de Gáspár[17] sont également considérés comme absolument précurseurs.

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (35)$$

Avec  $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_C(\rho(\mathbf{r}))$  l'énergie d'échange-corrélation, qu'on peut décomposer en deux parties. Il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par particule dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . La forme exacte de l'énergie d'échange,  $\epsilon_X(\rho(\mathbf{r}))$ , a été obtenue par Bloch et Dirac à la fin des années 1920. Elle s'écrit :

$$\epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (36)$$

En revanche, l'expression exacte de l'énergie de corrélation est inconnue. Une forme analytique a été paramétrée par interpolation de valeurs obtenues par méthodes de Monte Carlo quantique. On peut étendre la LDA aux systèmes sans contrainte de spin ; l'approximation prend alors le nom de *densité locale de spin* (LSD, pour local spin density). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue alors les densités de spin up et de spin down :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (37)$$

La LDA est exacte dans la mesure où la densité est élevée, ou lorsque la densité de charge varie lentement dans l'espace. Cette approximation donne d'excellents résultats, en dépit de sa très grande simplicité, notamment pour les matériaux faiblement corrélés comme les semi-conducteurs et les métaux simples. Ses inconvénients majeurs sont : une large surestimation de l'énergie de cohésion ou de l'énergie de liaison dans le cas des molécules, une sous-estimation systématique des longueurs de liaison, et une incapacité à décrire correctement les matériaux fortement corrélés comme les oxydes de métaux de transition.

### 1.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Afin de se rapprocher de la description du système réel, il convient d'aller au-delà de la LDA. D'une manière logique, cela peut se faire en incluant plus d'information à propos de la densité de charge réelle. Par exemple, l'*approximation du gradient généralisé*[21] (generalized gradient approximation en anglais, soit GGA) consiste à prendre en compte le gradient de la

densité électronique,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , afin de décrire les hétérogénéités de la densité de charge réelle. On inclut ainsi une correction non-locale, et les fonctions d'échange-corrélation dépendent alors à la fois de la densité en chaque point, et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) d\mathbf{r} \quad (38)$$

Dans l'approximation du gradient généralisée, l'énergie d'échange s'écrit généralement :

$$\epsilon_X^{GGA} = \epsilon_X^{LDA} - \int F(s)\rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (39)$$

$s(\mathbf{r})$  est une grandeur adimensionnelle appelée gradient de densité réduit. Différentes approches sont considérées pour la fonction  $F(s)$ , basées sur l'énergie d'échange des gaz rares, ou sur un développement en fonctions rationnelles des puissances de  $s$ . Les fonctionnelles GGA permettent d'obtenir de très bons résultats dans la description de l'état fondamental de molécules.

### 1.2.5 Au delà de la GGA ; l'échelle de Jacob

Au milieu des années 1990, une nouvelle approche se basant sur l'utilisation du laplacien de la densité électronique  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  comme source d'information supplémentaire, est développée[22]. La densité d'énergie cinétique de Kohn et Sham,  $\tau(\mathbf{r})$ , est rapidement considérée à la place de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  :

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i \Theta(\mu - \varepsilon_i) \frac{1}{2} |\nabla\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (40)$$

Avec  $\mu$  le potentiel chimique et  $\Theta(x)$  la fonction de Heaviside, déterminant l'occupation électronique. Dénommée *méta-GGA*, cette approche permet souvent d'obtenir une meilleure description des molécules individuelles, au prix d'une stabilité numérique réduite.

Au même moment, une nouvelle classe de fonctionnelles est introduite[23] : en combinant un certain pourcentage d'échange obtenu par l'application de la méthode Hartree-Fock (qualifié d'*échange exact*) dans l'énergie d'échange-corrélation à un niveau d'approximation donné, on obtient une *fonctionnelle hybride*. Introduit par Becke, ce concept vise à améliorer la description des phénomènes de corrélation non-locale, ainsi qu'à corriger l'erreur d'auto-interaction électronique. La part d'échange exact, considérée comme un paramètre ajustable, est déterminée empiriquement.

Dans un article désormais célèbre paru en 2001[24], John Perdew et Karla Schmidt comparent l'ensemble des approximations de l'énergie d'échange-corrélation à l'échelle rêvée par Jacob dans la Genèse. Chaque barreau représente une approximation, plus ou moins proche de l'exactitude caractérisant le paradis. Les barreaux les plus hauts incorporent des éléments de plus en plus complexes construits à partir de la densité électronique ou des orbitales de Kohn-Sham, contenus ou en dehors de l'élément de volume propre à la LDA.

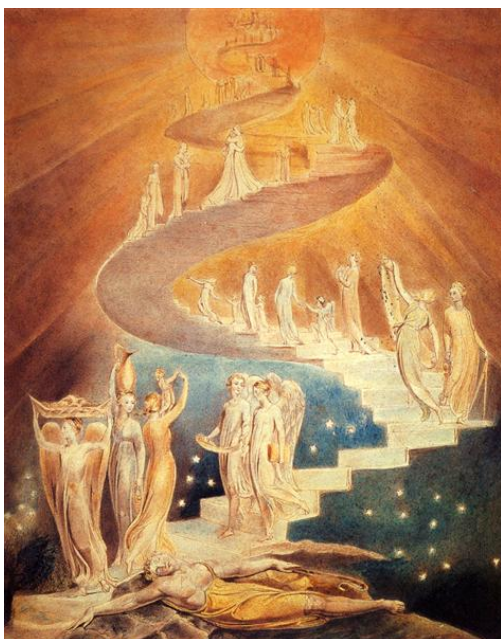


Figure 3 – *Jacob's dream*, par William Blake (~1805), British Museum

---

*Paradis* - précision chimique

⋮

$\psi_i^{\text{ollv}}(\mathbf{r}_2)$             hybrides

$\tau_\sigma(\mathbf{r})$             méta-GGA

$\nabla\rho(\mathbf{r})$             GGA

$\rho(\mathbf{r})$             LSDA

*Terre* - désert de Hartree

---

Tableau 1 – L'échelle de Jacob, selon John Perdew et Karla Schmidt

## 1.3 Bases de fonctions d'onde

Dans l'équation de Schrödinger, la linéarité des opérateurs permet d'écrire la solution générale comme une somme de solutions particulières. De cette propriété découle l'usage de bases de fonctions d'onde.

### 1.3.1 Théorème de Bloch, bases d'ondes planes

Un cristal parfait infini peut se représenter comme la répétition d'un motif de base sur un réseau. En cristallographie, le motif minimal décrivant l'agencement des atomes dans le cristal s'appelle la maille élémentaire, qui est elle-même répétée par translation selon un vecteur  $\mathbf{T}$  du réseau de Bravais du cristal. Ainsi, dans un cristal parfait, le potentiel  $V(\mathbf{r})$  ressenti par les électrons est périodique et possède la même symétrie de translation que la maille élémentaire :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r}) \quad (41)$$

Le *théorème de Bloch*[25] énonce alors que les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel périodique ont la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (42)$$

Avec  $n$  l'indice des valeurs propres, et où la fonction  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a la périodicité du réseau cristallin, c'est-à-dire :  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Les orbitales  $\psi_n(\mathbf{r})$  sont connues sous le nom de *fonctions de Bloch*. Le théorème de Bloch introduit un nombre quantique supplémentaire

sous la forme d'un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , qui définit le *pseudo-moment* de l'électron ou moment cristallin  $P_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}$ . Le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est un vecteur dans l'espace réciproque. On le définit à un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{G}$  près, conséquence de la périodicité du réseau cristallin réel. Par convention, on choisit  $\mathbf{k}$  plus proche de l'origine du réseau réciproque que de tout autre point le composant. L'ensemble des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  répondant à ce critère décrit un volume appelé *première zone de Brillouin*, qui suffit à lui seul à caractériser entièrement les états d'un électron.

On comprend ainsi l'intérêt fondamental du théorème de Bloch : pour caractériser les propriétés physiques d'un cristal, au lieu de devoir résoudre l'équation de Schrödinger pour un système réel comprenant un nombre de particules de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro (c'est-à-dire  $10^{23}$ ), il suffit de déterminer les fonctions de Bloch dans la maille élémentaire du cristal. Cependant, le théorème de Bloch déplace le problème : au lieu de devoir évaluer un très grand nombre de fonctions d'onde électronique, il s'agit maintenant de calculer un nombre réduit de fonctions d'onde électronique à un très grand nombre de points  $\mathbf{k}$ .

Il se trouve néanmoins que les fonctions d'onde à des points  $\mathbf{k}$  très proches sont presque identiques. Il est donc possible d'approximer les fonctions d'onde électronique d'une région de l'espace réciproque par celles calculées à un point  $\mathbf{k}$  unique. Ainsi, pour déterminer le potentiel électronique et donc l'énergie totale du cristal, il suffit d'obtenir les états électroniques à un nombre fini de points de l'espace réciproque. Depuis les années 1970, de nombreuses méthodes ont été développées[26, 27] permettant d'obtenir une excellente approximation au potentiel électronique en calculant les états électroniques à un très petit ensemble de points  $\mathbf{k}$ .

La linéarité des équations de Schrödinger permet d'élaborer par combinaison linéaire de fonctions de Bloch, pour des valeurs de  $\mathbf{k}$  croissantes, une solution générale : c'est ainsi qu'on définit des bases d'ondes planes, permettant de modéliser les fonctions d'ondes d'électrons dans un milieu périodique. Pour ce faire, on projette les fonctions périodiques  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs du réseau réciproque du cristal :

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (43)$$

Les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque sont définis par rapport à un des vecteurs de base  $\mathbf{a}$  de la maille cristalline :  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a} = 2\pi m$ , et  $m \in \mathbb{Z}$ .

En revenant à l'équation 42, on peut maintenant écrire les fonctions d'onde électroniques comme des sommes d'ondes planes :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (44)$$

Les coefficients  $C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  n'ont pas la même valeur, ceux d'énergie cinétique faible étant plus importants. Ainsi, pour une application pratique, on peut tronquer la somme d'ondes planes à une certaine énergie cinétique de coupure  $E_c$ , dont la valeur est définie par un critère de convergence :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_c \quad (45)$$

Les équations de Kohn et Sham revêtent une forme particulièrement simple lorsqu'une base d'ondes planes est utilisée. La matrice d'énergie cinétique électronique est diagonale, et les différents potentiels sont exprimés par leur transformées de Fourier respectives.

### 1.3.2 Traitement des électrons de coeur

Dans une base d'ondes planes, la matrice Hamiltonienne devient extrêmement large lorsqu'on prend en compte à la fois les électrons de coeur et de valence. De plus, les fonctions d'onde des électrons de valence présentent de larges oscillations dans la région proche du coeur, conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, il faut un très grand nombre de fonctions pour décrire explicitement les électrons de coeur et leur action sur les électrons de valence, ce qui est coûteux dans le cadre d'une approche numérique.

Pour contourner ce problème, on cherche à rendre compte implicitement des électrons de coeur, en utilisant un concept appelé *pseudo-potentiel*. Les ondes planes ne sont utilisées que pour décrire la densité de charge des électrons de valence ; les électrons de coeur ainsi que le potentiel ionique sont remplacés par un pseudo-potentiel plus faible, qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde de valence, et qui reproduit la fonction d'onde tous-électrons hors d'une zone limitée par un rayon de coupure  $r_c$ . Cette approximation est décrite schématiquement dans la figure 4.

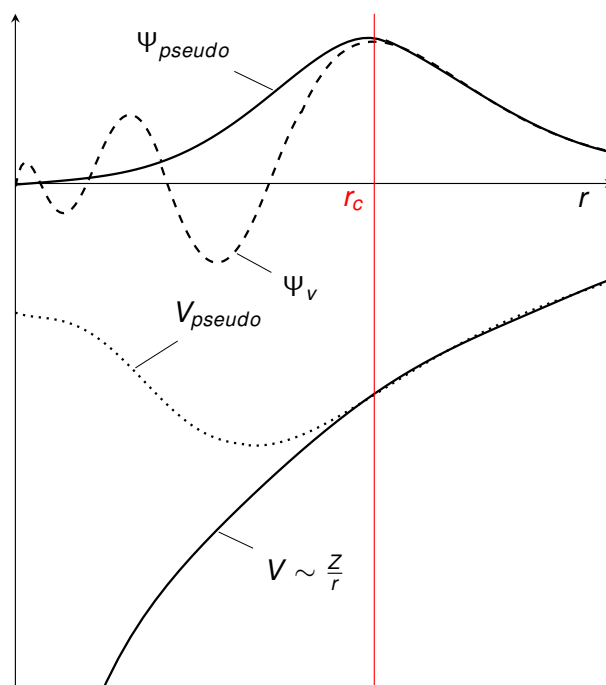


Figure 4 – Illustration schématique des potentiels tout-électrons et pseudo-électrons, ainsi que leurs fonctions d'ondes correspondantes. La valeur du rayon de coupure est indiquée en rouge.

Ce choix peut se justifier par les différences fondamentales entre électrons de coeur et de valence : contrairement aux seconds, les premiers sont chimiquement inertes, spatialement

localisés, et leur mouvement peut être considéré comme gelé avec le noyau (*frozen core approximation*). L'utilisation de pseudo-potentiels permet d'exprimer des pseudo-fonctions d'ondes avec un nombre minimal d'ondes planes. Le défaut de cette approche et de ses dérivées est la nécessité de paramétrer *a priori* des fonctions, en se basant par exemple sur des calculs de référence où les électrons de coeur sont pris en compte explicitement. La forme générale et non-locale d'un pseudo-potentiel peut s'écrire :

$$V_{NL}(r) = \sum_l |l\rangle V_l \langle l| \quad (46)$$

Où  $|l\rangle$  sont des harmoniques sphériques et  $V_l$  le pseudo-potentiel de moment angulaire  $l$ . Appliqué aux fonctions d'ondes électroniques, cet opérateur décompose la fonction d'onde en harmoniques sphériques, chacune d'elles étant ensuite multipliée par le pseudo-potentiel approprié  $V_l$ .

L'approximation du pseudo-potentiel a été développée initialement par Fermi[28] en 1934, dans le cadre de l'étude des états atomiques des couches minces. Hellmann[29] l'appliqua l'année suivante à la détermination des niveaux énergétiques de certains métaux alcalins, avec la DFT de Thomas et Fermi. Son utilisation est plus tard généralisée grâce aux travaux de Phillips et Kleinman[30], qui, en 1959, formalisent l'approche du pseudo-potentiel, au même moment qu'Antončík[31].

En 1979, Hamann, Schlüter et Chiang[32] décrivent une nouvelle classe de pseudo-potentiels, à conservation de norme. Il s'agit de pseudo-potentiels *ab initio* : les propriétés de valence sont paramétrées par rapport à celles obtenues avec un calcul tous-électrons de l'atome isolé. Les auteurs précisent plusieurs règles définissant le pseudo-potentiel à conservation de norme :

- les pseudo-valeurs propres de valence doivent être identiques à celles de la fonction d'onde réelle, pour la configuration de référence ;
- les fonctions d'onde réelles et pseudo doivent être identiques au-delà de  $r_c$  ;
- les pseudo-fonctions d'onde ne possèdent pas de noeuds (ou d'oscillation près du noyau) ;
- conservation de la norme : les intégrales des densités de charge réelles et pseudo sont équivalentes, pour chaque état de valence :

$$\int_0^{r_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr \quad (47)$$

Cette condition fait que les pseudo-fonctions possèdent les mêmes propriétés de diffusion (c'est-à-dire les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles.

Après avoir défini les pseudo-fonctions d'onde, on peut obtenir le pseudo-potentiel ionique à partir des potentiels de Hartree, d'échange-corrélation, et du potentiel écranté par les électrons de valence, en calculant ces trois termes à partir de  $\psi_l^{PP}(\mathbf{r})$ . En général, on décompose le pseudo-potentiel en une partie locale, et une autre non-locale fonction du moment angulaire. Le potentiel local peut être défini arbitrairement.

Les pseudo-potentiels à conservation de norme présentent des qualités évidentes : ils produisent des pseudo-fonctions lisses, ce qui leur confère une transférabilité et une efficacité reconnues. Il existe de nombreuses techniques différentes de paramétrisation — on peut

citer par exemple celle de Troullier et Martins[33], basée sur la fonction exponentielle d'un polynôme d'ordre six en  $r^2$ .

Par la suite, d'autres méthodes ont été développées. En 1990, Vanderbilt introduisit les pseudo-potentiels ultra-doux. L'approche permet d'utiliser moins d'ondes planes, ce qui contribue à réduire le coût de calcul ; en revanche, la transférabilité du pseudo-potential est réduite[34]. Quatre ans plus tard, Blöchl[35] présenta une technique combinant les principes du pseudo-potential et de l'onde plane augmentée et linéarisée[36], appelée PAW pour *projector augmented wave*. La fonction d'onde est ainsi obtenue en combinant trois termes : une onde plane, une pseudo-fonction d'onde, et des orbitales atomiques et pseudo-atomiques. Kresse et Joubert[37] établirent plus tard une relation formelle entre la PAW et les potentiels ultra-doux de Vanderbilt.

### 1.3.3 Bases de fonctions localisées

il n'est pas toujours souhaitable d'utiliser une base de fonctions délocalisées comme les ondes planes ; pour modéliser un gaz ou un système non-périodique par exemple (surface, agrégat, etc), ou pour minimiser le coût de calcul. En utilisant des fonctions localisées, on peut minimiser l'interaction entre atomes, ce qui mathématiquement revient à travailler avec des matrices creuses. La complexité des méthodes numériques s'en trouve réduite : dans des cas précis, certaines techniques permettent d'atteindre une complexité linéaire en fonction du nombre d'électrons de valence.

Les fonctions d'onde électroniques peuvent ainsi être exprimées comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques[38] (LCAO), en utilisant par exemple des orbitales atomiques strictement confinées. Il s'agit du produit de fonctions radiales par des harmoniques sphériques, confiné par un rayon de coupure  $r_c$ . Pour un atome  $a$ , on écrit :

$$\phi_{almn}(\mathbf{r}) = R_{aln}(|\mathbf{r}_a|)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_a) \quad (48)$$

Avec  $(l, m)$  le moment angulaire,  $n$  l'indice dénombrant les différentes orbitales de même moment angulaire, et  $\hat{\mathbf{r}}_a = \mathbf{r}_a / |\mathbf{r}_a|$ . La signification des différents vecteurs est présentée schématiquement sur la figure 5.

Les harmoniques sphériques sont des objets mathématiques très utilisés en chimie quantique, dont la forme est bien connue et dépend exclusivement des nombres quantiques. En revanche, la partie radiale est paramétrable : on peut jouer sur le nombre de fonctions par atome (la taille de la base), l'étendue spatiale de l'orbitale, ou sur la forme de la fonction en elle-même. Différentes formes analytiques existent, la plus utilisée étant probablement celle à base de fonctions gaussiennes[39], reconnue pour sa très grande efficacité numérique liée au théorème du produit gaussien. D'autres fonctions sont utilisées dans le code SIESTA[40], appelées *orbitales numériques*. Il s'agit des solutions numériques de l'Hamiltonien de Kohn et Sham pour l'atome isolé, en utilisant la même fonctionnelle d'échange-corrélation et le même pseudo-potential que dans le cadre du système condensé. L'équation de Schrödinger est résolue en utilisant un potentiel de confinement strict.

La flexibilité des fonctions de base constitue à la fois un atout et un défaut : on peut ainsi réaliser des calculs plus ou moins coûteux en fonction de la précision recherchée, qui n'est pas la même pour une modélisation préliminaire ou exploratoire que pour une phase de

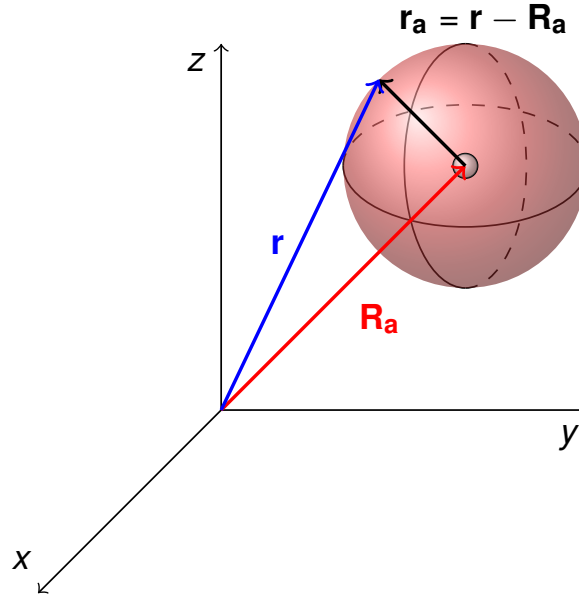


Figure 5 – Illustration schématique d'une orbitale atomique dans un repère orthonormé.

production finale. Cependant, il est difficile de savoir quand une base de fonctions localisées est convergée par rapport à sa taille ou à son étendue. Pour cela, il est important de comparer ses résultats à un calcul de référence réalisé par exemple avec un code utilisant une base d'ondes planes.

Ainsi, on peut écrire les vecteurs propres de l'Hamiltonien de Kohn et Sham comme une combinaison linéaire dans une base d'orbitales atomiques localisées :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i} \quad (49)$$

Où  $c_{\mu i} = \langle \tilde{\phi}_{\mu} | \psi_i \rangle$  représente les coefficients de l'expansion,  $\tilde{\phi}_{\mu}$  étant simplement le dual de l'orbitale  $\phi_{\mu}$ , autrement dit :  $\langle \tilde{\phi}_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}$ .  $\mu$  est une notation compacte pour les indices des orbitales  $\{l m n\}$ . En incorporant la combinaison linéaire dans les équations de Kohn et Sham, on obtient l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{\mu} (H_{\nu\mu} - E_i S_{\nu\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (50)$$

L'Hamiltonien et la matrice de recouvrement  $\mathbf{S}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{\nu\mu} &= \langle \phi_{\nu} | \hat{H} | \phi_{\mu} \rangle = \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ S_{\nu\mu} &= \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle = \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (51)$$

On peut également injecter la combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans l'expression de la densité électronique :



$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{52}$$

Avec  $\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} n_i c_{i\nu}$ , appelée *matrice densité*. Il s'agit de la quantité qui est en général utilisée pour contrôler la convergence SCF.

## 2 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire est une méthode numérique permettant de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Développée initialement pour étudier certains aspects du changement de phase, elle a connu au cours des cinquante dernières années un essor directement lié à l'amélioration exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs. Aujourd'hui, la dynamique moléculaire (MD, pour *molecular dynamics* en anglais) est utilisée pour de nombreuses applications de la science des matériaux. Citons parmi celles-ci les phénomènes de plasticité, l'endommagement des matériaux par irradiation, et les écoulements en milieu granulaire. La dynamique moléculaire est étroitement liée à la physique statistique, ce qui en fait un outil de choix pour la caractérisation de phénomènes de transport à l'échelle nanométrique, qu'ils soient de masse, thermique, ionique, ou encore électronique.

### 2.1 Principe de base

La dynamique moléculaire repose sur la mécanique newtonienne : par l'étude de la trajectoire d'un ensemble de  $n$  particules au cours du temps, on détermine les propriétés d'un matériau. Il s'agit ainsi de résoudre les équations classiques du mouvement, qui s'écrivent pour la  $i$ -ème particule :

$$\sum \mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i\tag{53}$$

Avec  $\sum \mathbf{f}_i$  la somme des forces qui s'exercent sur la particule  $i$ ,  $m_i$  sa masse, et  $\mathbf{a}_i$  son accélération. L'enjeu principal consiste en la détermination des forces d'interaction. On peut les obtenir de deux manières différentes : à partir d'une formulation en mécanique quantique, ou en utilisant une expression empirique, analytique, paramétrée - il s'agit de l'approche classique à la dynamique moléculaire. Dans cette approche, les électrons ne sont généralement pas décrits explicitement. Dans notre utilisation de la dynamique moléculaire, l'ensemble de  $n$  particules sera toujours constitué de masses ponctuelles représentant les atomes.

La seconde loi de Newton est discrétisée dans le temps, et les  $n$  équations du mouvement sont intégrées temporellement, à l'aide d'un schéma d'intégration numérique. On présentera ici l'algorithme de Verlet, intégré à LAMMPS. Pour obtenir la position de la particule  $i$  au temps  $t + \delta t$ , on écrit les développements limités suivants :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} + \frac{\delta t^3}{6} \frac{\partial^3 \mathbf{r}_i}{\partial t^3} + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (54)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \delta t \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} - \frac{\delta t^3}{6} \frac{\partial^3 \mathbf{r}_i}{\partial t^3} + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (55)$$

Avec  $\mathcal{O}(\delta t^4)$  le reste des termes d'ordre supérieur, en notation de Landau. On somme les équations 54 et 55 :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \delta t^2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (56)$$

Il est donc possible d'écrire l'approximation suivante, avec une erreur d'ordre  $\delta t^4$  :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \quad (57)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{a}_i(t) = \frac{\sum \mathbf{f}_i(t)}{m} \quad (58)$$

On constate que la détermination de la position des particules ne dépend pas de leur vitesse. Il s'agit d'une grandeur importante en dynamique moléculaire, qui détermine l'énergie cinétique, et de fait la température instantanée des particules. On peut calculer la vitesse à partir du théorème des accroissements finis en utilisant les positions calculées, ou bien avec l'algorithme de Verlet-vitesse. L'approche est similaire à celle de l'algorithme de Verlet basique, et l'erreur est du même ordre.

## 2.2 Thermodynamique et physique statistique

Il est possible d'appliquer un traitement de physique statistique aux simulations de dynamique moléculaire, ce qui nous permettra de relier des grandeurs microscopiques et macroscopiques. On verra plus loin qu'en utilisant la théorie de la réponse linéaire, on peut établir une relation exacte entre les grandeurs caractéristiques de la dynamique moléculaire et l'ensemble des coefficients de transport.

### 2.2.1 Grandeurs thermodynamiques

On peut tout d'abord déterminer quelques grandeurs thermodynamiques, ici pour un système tridimensionnel. L'énergie potentielle du système  $U(t)$  découle des forces interatomiques :

$$U(t) = \sum_{i=1}^n U_i(t), \quad -\nabla U_i(t) = \sum \mathbf{f}_i(t) \quad (59)$$

L'énergie cinétique  $K(t)$  du système est fonction de la vitesse des particules :

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i(t)^2 \quad (60)$$

Le principe d'équipartition de l'énergie permet ensuite de définir la température du système  $T(t)$  :

$$T(t) = \frac{2}{3nk_B} K(t) \quad (61)$$

Finalement, on peut établir une expression de la pression du système  $P(t)$  à partir du théorème du viriel :

$$P(t) = \frac{nk_B T(t)}{V} + \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}{3V} \quad (62)$$

### 2.2.2 Ensembles statistiques

En physique statistique, on décrit une grandeur physique macroscopique arbitraire  $A$  en utilisant une approche probabiliste. Soit  $p_\omega$  la probabilité de trouver le système dans le micro-état  $\omega$ . À l'équilibre thermodynamique, cette probabilité est indépendante du temps. On peut alors décrire  $A$  en utilisant sa *moyenne d'ensemble* sur l'ensemble des micro-états :

$$\langle A \rangle = \sum_{\omega} p_\omega A_\omega \quad (63)$$

De plus, l'hypothèse ergodique permet d'établir la correspondance entre la valeur moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle qu'on peut obtenir en dynamique moléculaire en suivant l'évolution du système, pour un temps nécessairement plus long que les temps caractéristiques du système. L'accessibilité des micro-états au système dépend d'un ensemble de contraintes extérieures qui lui sont appliquées. Différents ensembles de contraintes définissent différents *ensembles statistiques*, pour lesquels il est possible de déterminer une expression de  $p_\omega$ .

On détaillera par la suite trois ensembles statistiques particulièrement utiles en dynamique moléculaire. L'*ensemble microcanonique* ( $nVE$ ) représente le cas d'un système isolé thermodynamiquement ; aucun échange d'énergie ou de masse n'est permis avec l'extérieur. Le nombre de particules  $n$ , le volume  $V$  et l'énergie totale  $E$  du système sont constants. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, les  $\Omega$  micro-états accessibles au système sont équiprobables :

$$p_\omega^{nVE} = \frac{1}{\Omega} \quad (64)$$

L'ensemble microcanonique est très utilisé pour la détermination de propriétés de transport, parce qu'il ne modifie pas les équations du mouvement. Il est cependant important de s'assurer que le système étudié est bien à l'équilibre thermodynamique et que le pas de temps d'intégration  $\delta t$  utilisé n'est pas trop large, afin de garantir la conservation de l'énergie totale du système.

L'ensemble canonique ( $nVT$ ) représente le cas où le système peut échanger uniquement l'énergie avec l'environnement extérieur, considéré comme un réservoir infini d'énergie. Le système est ainsi en contact thermique avec l'extérieur. Ainsi, le nombre de particules, le volume et la température moyenne sont déterminés par des contraintes extérieures.  $p_\omega$  s'écrit :

$$p_\omega^{nVT} = Z^{-1} e^{-\beta E_\omega} \quad (65)$$

Avec  $Z$  la fonction de partition :

$$Z = \sum_{\omega} e^{-\beta E_\omega} \quad (66)$$

Et  $\beta = 1/(k_B T)$  la température inverse. Différentes méthodes ont été développées pour contrôler la température du système, appelées thermostats. On peut citer celui de Nosé et Hoover[41, 42], où une variable dynamique fictive faisant office de friction est ajoutée aux équations du mouvement, ce qui a pour effet de faire tendre la température moyenne du système vers une valeur souhaitée. La dynamique n'est plus exactement Newtonienne, et on reproduit les micro-états de l'ensemble canonique. Une variable déterminant la relaxation de la friction, autrement dit la force de couplage du système au réservoir thermique, doit être choisie avec soin. Généralement, une valeur de  $100\delta t$  donne de bons résultats.

L'ensemble isotherme-isobare ( $nPT$ ) permet de représenter une situation où le volume du système est variable. Le nombre de particules et les valeurs moyennes de la température et de la pression sont gardés constants. La probabilité de chaque micro-état vaut :

$$p_\omega^{nPT} = \Delta^{-1} e^{-\beta(E_\omega + PV_\omega)} \quad (67)$$

Avec  $\Delta$  la fonction de partition :

$$\Delta = \sum_{\omega} e^{-\beta(E_\omega + PV_\omega)} \quad (68)$$

Cet ensemble statistique permet de relaxer des systèmes à un couple ( $P, T$ ) souhaité, ce qui est utile pour décrire des changements de phase[43], ou prendre en compte la dilatation thermique[44]. Différents barostats ont été développés, un exemple étant une adaptation de la méthode de Nosé et Hoover (barostat de Hoover), modifiée par la suite par Martyna et al.[45] afin de reproduire exactement la distribution de probabilité de l'ensemble  $nPT$ .

D'autres ensembles, qu'on ne détaillera pas ici, existent ; l'ensemble grand-canonique par exemple ( $\mu VT$ ), où le système est en équilibre chimique et thermique avec un réservoir, et où le nombre de particules est variable.

## 2.3 Potentiels

Le choix du potentiel, ainsi que la validation de sa capacité à correctement décrire le système étudié, sont cruciaux. Il existe une grande variété de potentiels différents, caractérisés par une précision et une transférabilité. Une grande partie des familles de potentiels est

capable de décrire précisément un type de matériau, comme les oxydes par exemple. D'autres, en utilisant généralement un formalisme plus complexe, permettent de modéliser des systèmes complexes mettant en jeu différents types de liaisons chimiques, comme par exemple une molécule organique adsorbée sur un substrat métallique.

D'une manière générale, un potentiel comporte une forme fonctionnelle décrivant l'énergie potentielle d'un système de particules en interaction. L'énergie potentielle peut être fonction de n'importe quelle variable décrivant le système ; la plupart du temps, il s'agit de la position et de la charge des particules. Cette forme fonctionnelle consiste en la somme de termes de nature physique ou mathématique différente. Certains potentiels comportent par exemple un terme pour l'interaction coulombienne, et un autre pour la répulsion liée à l'inter-pénétration des couches électroniques ; d'autres séparent les contributions à l'énergie potentielle en termes à deux corps et termes à trois corps. Les termes composant l'énergie potentielle du système sont choisis empiriquement pour leur signification physique. Ainsi, les potentiels sont généralement classés par rapport aux systèmes chimiques qu'ils sont en mesure de décrire correctement.

### 2.3.1 Topologie

Il existe deux classes majeures de potentiels, la première étant celle des potentiels à *topologie fixe*. Des liaisons entre atomes sont définies explicitement, et l'énergie potentielle est exprimée en fonction des liaisons formées, des angles entre triplets d'atomes liés, et des angles dièdres entre quadruplets d'atomes. À cela s'ajoutent généralement des termes d'énergie *sans liaison*, caractérisant l'interaction coulombienne et les forces de dispersion. Ces potentiels, appelés plus souvent *champs de force* dans les domaines de la chimie et de la biologie, sont parfaitement adaptés à la description de systèmes organiques. On peut citer par exemple CVFF[46] (Consistent Valence Forcefield), et AMBER[47] (Assisted Model Building with Energy Refinement). Les liaisons covalentes explicitement définies ne peuvent cependant pas être automatiquement détruites ; par conséquent, ces potentiels ne sont pas adaptés à la description de systèmes réactifs.

La seconde classe de potentiels ne définit aucune topologie. Les liaisons chimiques, qui ne sont pas décrites explicitement, peuvent être facilement rompues ou créées. Ces modèles sont adaptés à la description de systèmes inorganiques. On peut citer les modèles de Lennard-Jones[48] et de Buckingham[49] pour décrire les gaz rares, de Tersoff[50] et de Stillinger et Weber[51] pour les semi-conducteurs, ou encore le potentiel EAM[52] (Embedded Atom Model), adapté à la description des métaux.

### 2.3.2 Condition aux limites périodiques, interactions longue portée

Il est courant d'utiliser des conditions aux limites périodiques, bien que tout type de limite soit envisageable. Afin de ne pas compter l'interaction d'une particule avec son image périodique ou toute autre pseudo-interaction, on utilise l'approximation de l'image minimale, qui établit que chaque particule de la cellule principale n'interagit qu'avec les images les plus proches des autres particules. Les termes d'interaction peuvent être à courte ou longue portée. Les interactions courtes (description de la liaison covalente par exemple) sont limitées dans l'espace par un rayon de coupure, ce qui fait qu'une particule ne "voit" qu'un nombre réduit de voisins.

D'autres, comme l'interaction électrostatique de par sa loi de forces en carré inverse de la distance, contiennent naturellement une composante longue distance. La taille d'un système tridimensionnel évoluant suivant le cube du rayon d'interaction, un modèle à troncature n'est clairement pas approprié dans le cas d'interactions en  $1/r^n$ , avec  $n < 3$ . Pour pallier ce problème, des méthodes de somme sur réseau comme celle d'Ewald[53, 54] sont utilisées. Elles consistent en l'énumération des interactions d'une particule avec toutes les autres situées dans la cellule centrale, et dans les cellules images. La méthode d'Ewald distingue une contribution courte distance à une contribution longue portée, sommées respectivement dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Il s'agit d'une méthode très précise, parce que la convergence de l'énergie est plus rapide que dans le cas de la somme directe.

### 2.3.3 Deux exemples : potentiels de BKS et de Tersoff

On se propose ici de présenter deux potentiels différents. Le premier, développé en 1990 par van Beest, Kramer et van Santen[55], est adapté à la description des systèmes ioniques. Il a initialement été paramétré pour  $\text{SiO}_2$  et pour les aluminophosphates. Sa forme fonctionnelle comprend le potentiel de Buckingham, auquel on a ajouté un terme coulombien :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (69)$$

$$U_{ij} = A_{ij} e^{-b_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2}$$

Où  $r_{ij}$  représente la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Il s'agit d'un potentiel de paire, à trois paramètres uniquement :  $A_{ij}$ ,  $b_{ij}$ , et  $C_{ij}$ . Le premier terme décrit la répulsion liée au recouvrement de nuages électroniques voisins, le deuxième la dispersion, et le dernier l'interaction électrostatique. Il s'agit d'un modèle très simple et polyvalent, qui a été paramétré pour de nombreux systèmes différents.

La forme fonctionnelle du second potentiel est plus complexe. Le potentiel de Tersoff[50] a initialement été développé afin de décrire le silicium. La liaison covalente Si-Si est directionnelle, ce qui fait qu'un potentiel de paire ne contient pas suffisamment d'information pour la décrire précisément. Tersoff a alors introduit en 1988 un potentiel à N-corps. Cela signifie que l'interaction faible portée entre deux atomes est explicitement influencée par les atomes environnants, ce qui permet d'introduire des effets de directionnalité.

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (70)$$

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$

Une fonction de coupure  $f_C(r_{ij})$ , appelée par la suite fonction de Tersoff, est utilisée pour restreindre le rayon d'action des interactions. Il s'agit d'une fonction sinusoïdale joignant d'une manière lisse et continue deux points :

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{si } r < R_{ij} - D_{ij} \\ 0, & \text{si } r > R_{ij} + D_{ij} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R_{ij}}{D_{ij}}\right), & \text{sinon} \end{cases} \quad (71)$$

Avec  $R_{ij} - D_{ij}$  et  $R_{ij} + D_{ij}$  les bornes minimale et maximale de la zone de transition (rayon de coupure de largeur finie). La fonction de Tersoff garantit que l'énergie est dérivable près de la valeur du rayon de coupure, ce qui permet une bonne conservation de l'énergie totale.

Dans l'équation 70,  $f_R(r_{ij})$  et  $f_A(r_{ij})$  sont deux termes à deux corps respectivement répulsif et attractif :

$$\begin{aligned} f_R(r_{ij}) &= A_{ij} e^{-\lambda_{1,ij} r_{ij}} \\ f_A(r_{ij}) &= -B_{ij} e^{-\lambda_{2,ij} r_{ij}} \end{aligned} \quad (72)$$

Avec  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $\lambda_{1,ij}$  et  $\lambda_{2,ij}$  des paramètres. La subtilité du potentiel de Tersoff est issue du terme  $b_{ij}$ , qui multiplie  $f_A$  dans l'équation 70. Il s'agit d'un terme d'ordre de liaison, qui varie entre 0 et 1 :

$$b_{ij} = \left(1 + \beta_{ij}^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-\frac{1}{2n_i}} \quad (73)$$

$\beta_{ij}$  et  $n_i$  sont des paramètres ajustables.  $\zeta_{ij}$  est une fonction qui incorpore l'effet des atomes environnants, appelée plus loin fonction zeta :

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left[\lambda_{3,ij}^{m_i} (r_{ij} - r_{ik})^{m_i}\right] \quad (74)$$

$\lambda_{3,ij}$  et  $m_i$  sont d'autres paramètres. La fonction zeta contient un terme exponentiel qualifié de fonction symétrie, ainsi qu'une fonction angulaire  $g(\theta_{ijk})$  :

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma_{ijk} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0,ijk})^2}\right) \quad (75)$$

$\gamma_{ijk}$ ,  $c$ ,  $d$  et  $\cos \theta_{0,ijk}$  sont des paramètres ajustables. La fonction angulaire permet d'ajuster l'influence de l'atome  $k$  sur l'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$ . Une dépendance angulaire explicite permet de favoriser aisément certains angles de liaison. D'autres potentiels plus avancés utilisent une fonction angulaire permettant de définir plusieurs minima, comme par exemple un polynôme d'ordre élevé.

Dans le cas du potentiel de Tersoff, la dimensionnalité des paramètres est importante. La majeure partie des paramètres sont définis pour un couple d'espèces chimiques  $i$  et  $j$ , mais certains ne dépendent que de l'atome qualifié de "central" ( $n_i$ , par exemple). D'autres, en fonction des paramétrisations, peuvent dépendre d'un, de deux, voire de trois éléments; c'est le cas de  $c$ ,  $d$ , et de  $\cos \theta_{0,ijk}$ . Cette précision n'est importante que dans le cas où plusieurs types d'atomes sont modélisés. Augmenter la dimensionnalité des paramètres revient également à augmenter le nombre de paramètres, et donc la complexité de la démarche

d'optimisation. Par exemple, pour le cas d'un système à trois éléments Si-O-H, si on considère que  $c$  dépend de la valeur des trois types d'atomes ( $c \equiv c_{ijk}$ ), il faudra définir  $3^3 = 27$  valeurs différentes de  $c$ , lorsqu'aucune règle de symétrie n'est établie.

Malgré sa forme fonctionnelle complexe, le potentiel de Tersoff reste moins coûteux à utiliser que le potentiel BKS, lorsque pour ce dernier une méthode de somme sur réseau est utilisée pour calculer l'interaction électrostatique.

## 3 Phénomènes de transport par conduction à l'échelle nanométrique

### 3.1 Physique des phonons

Les transferts d'énergie par conduction se font principalement par excitations électroniques ou vibrationnelles, dans les solides. Dans le cas d'un diélectrique ou d'un semi-conducteur, les électrons sont fortement liés au noyau. L'énergie ne peut alors être transmise que par vibration du réseau cristallin. À l'échelle microscopique, la nature discrète de la matière et de l'énergie fait que les modes de vibration ne peuvent acquérir ou céder de l'énergie que par paquets  $\hbar\omega$ , appelés quanta d'énergie vibrationnelle. Cette excitation élémentaire des modes de vibration est appelée *phonon*, par analogie à l'excitation élémentaire du champ électromagnétique, le photon. La résistivité thermique est une conséquence de la diffusion des phonons par tout défaut dans le cristal parfait (isotope, lacune, joint de grain) et plus généralement par toute interruption du motif périodique du cristal (interface, frontière), ou par d'autres porteurs d'énergie (autres phonons, électrons).

Un traitement rigoureux des phonons se fait par seconde quantification, en théorie quantique des champs. La seconde quantification permet de définir le phonon comme un boson, et comme une excitation collective du réseau cristallin. Il existe cependant une analogie classique au concept de phonon, qu'on utilisera par la suite : par abus de langage, dans le cadre classique, les phonons sont associés aux modes normaux de vibration d'un cristal.

#### 3.1.1 Modes normaux de vibration d'une chaîne linéaire diatomique

On commence par calculer les modes propres d'un système atomique simple, une chaîne linéaire composée de deux types d'atomes de masses  $m_1$  et  $m_2$  interagissant uniquement avec leurs plus proches voisins de manière harmonique, selon une constante de couplage  $C$ . Le système est représenté sur la figure 6, avec  $a$  le paramètre de maille du cristal unidimensionnel. Le déplacement des atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$  par rapport à leur position à l'équilibre est respectivement noté  $v_s(t)$  et  $u_s(t)$ . La chaîne est périodique et constituée de  $N$  atomes.

Les équations du mouvement s'écrivent :

$$\begin{cases} m_1 \ddot{u}_s(t) = C (v_s(t) + v_{s-1}(t) - 2u_s(t)) \\ m_2 \ddot{v}_s(t) = C (u_{s+1}(t) + u_s(t) - 2v_s(t)) \end{cases} \quad (76)$$

On cherche des solutions ayant la forme d'ondes planes progressives, d'amplitudes diffé-



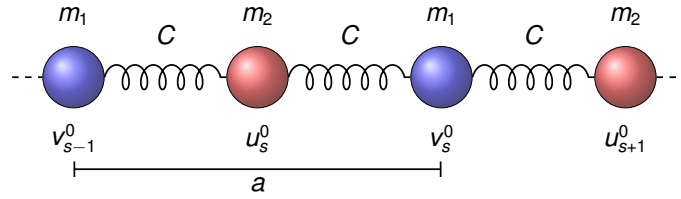


Figure 6 – Illustration schématique d'une chaîne linéaire diatomique.

rentes  $u$  et  $v$  :

$$\begin{aligned} u_s(t) &= u \cdot e^{i(ksa - \omega t)} \\ v_s(t) &= v \cdot e^{i(ksa - \omega t)} \end{aligned} \quad (77)$$

Avec  $k$  le nombre d'onde, et  $\omega$  la pulsation. En combinant les équations 76 et 77 et en évaluant le déterminant résultant, on arrive rapidement à une équation bicarrée en  $\omega$  :

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2C(m_1 + m_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (78)$$

Sa résolution donne :

$$\omega^2 = C \cdot \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \pm \sqrt{\left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{2}{m_1 m_2} (1 - \cos ka)} \right) \quad (79)$$

On peut encore définir la vitesse de groupe du paquet d'onde, qui représente la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu. Elle est égale à la dérivée de la pulsation par rapport au nombre d'onde :

$$v_g(k) = \frac{d\omega}{dk} \quad (80)$$

Généralisable à  $n$ -dimensions, avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \quad (81)$$

Sur la figure 7, on a tracé la relation de dispersion et la vitesse de groupe dans la demi-zone de Brillouin du réseau unidimensionnel, pour des valeurs arbitraires de  $C$  et des masses, avec cependant  $m_1 < m_2$ . On remarque tout d'abord que les deux branches, correspondant aux deux valeurs possibles du signe dans l'équation 79, sont séparées par une bande de fréquences interdites. Dans cet intervalle, le nombre d'onde des solutions est complexe, et l'onde résultante est progressivement amortie dans le milieu.

La solution de signe  $-$  correspond à la branche dite acoustique. Près du centre de la zone de Brillouin, lorsque  $k \rightarrow 0$ , la vitesse de groupe est constante et égale à la vitesse du son du matériau. Dans ce domaine de l'espace réciproque, les atomes vibrent en phase, comme dans le cas de vibrations acoustiques. La solution de signe  $+$ , elle, correspond à la

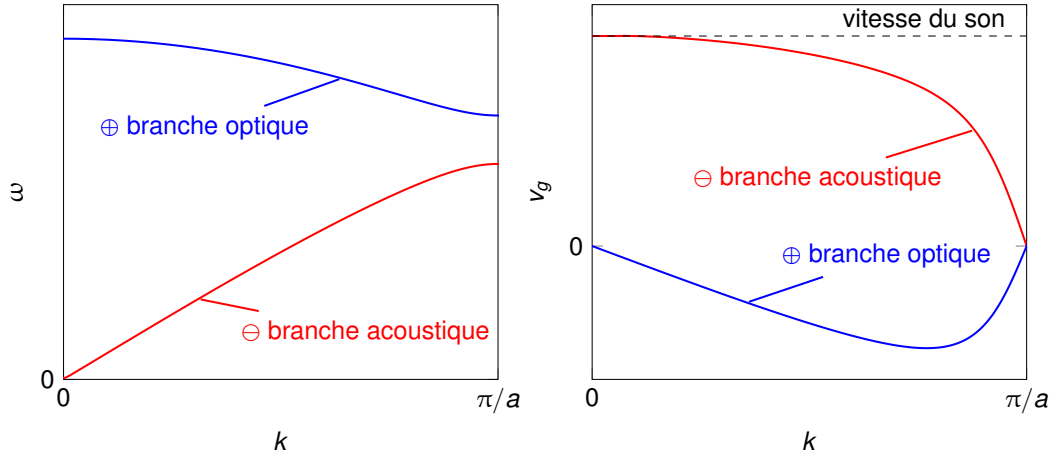


Figure 7 – Relation de dispersion (gauche) et vitesse de groupe (droite) dans la chaîne linéaire diatomique.

branche dite optique. Au centre de la zone de Brillouin, lorsque  $k = 0$ , les atomes vibrent en opposition de phase parfaite, sans déplacement du centre de gravité. Son nom est dû au fait que dans les systèmes où les atomes possèdent une charge non nulle, une onde lumineuse permet d'exciter ces modes de vibration. On remarque également que la vitesse de groupe est nulle à la frontière de la zone de Brillouin ( $k = \pm\pi/a$ ) : l'onde est stationnaire et ne se propage pas.

Expérimentalement, les relations de dispersion de phonons peuvent être obtenues indirectement en observant l'interaction des ondes du réseau cristallin avec d'autres ondes, comme par exemple en évaluant la diffusion inélastique de neutrons.

### 3.1.2 Dynamique de réseau et théorie harmonique

Ce problème se généralise aisément à trois dimensions. Différentes méthodes numériques permettent de calculer les relations de dispersion pour des cristaux et des potentiels arbitraires ; on présentera ici la dynamique de réseau. Une autre méthode, basée sur l'examen de corrélations dans le mouvement des atomes, sera détaillée dans la section 9.

La dynamique de réseau est basée sur la détermination des relations de dispersion par recherche de solutions de forme ondulatoire aux équations du mouvement classiques d'une collection d'atomes, en considérant un petit déplacement depuis leur position à l'équilibre. On considère par la suite un cristal composé d'un nombre infini de cellules élémentaires dans les trois dimensions de l'espace, qu'on note  $p = (p_1, p_2, p_3)$ , avec  $p_i \in \mathbb{N}^*$ . Chaque cellule unitaire est portée par trois vecteurs de base  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  formant un parallélépipède. L'origine de la  $p$ -ième cellule unitaire est définie par :

$$\mathbf{r}_p = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2 + p_3 \mathbf{a}_3 \quad (82)$$

Relativement à l'origine  $p = (0, 0, 0)$ . Chaque cellule unitaire contient  $n$  atomes formant un motif arbitraire, qu'on énumérera avec  $q = 1, \dots, n$ . La position du  $q$ -ième atome par rapport à l'origine  $\mathbf{r}_p$  de la cellule unitaire  $p$  le contenant est notée  $\Delta \mathbf{r}_q$ . Ainsi, la position de l'atome  $pq$  vaut  $\mathbf{r}_{pq} = \mathbf{r}_p + \Delta \mathbf{r}_{pq}$ .

Les vibrations sont la conséquence du déplacement  $\mathbf{u}_{pq} = (u_{pq_x}, u_{pq_y}, u_{pq_z})$  des atomes par rapport à leur position à l'équilibre. La position d'un atome déplacé par rapport à sa position d'équilibre sera notée  $\mathbf{R}_{pq} = \mathbf{r}_{pq} + \mathbf{u}_{pq}$ .

On suppose que le déplacement des atomes autour de leur point d'équilibre est petit devant les distances interatomiques, ce qui est vrai à des températures bien inférieures au point de fusion du cristal. On écrit un développement limité de l'énergie potentielle du cristal  $U$  au voisinage du point d'équilibre des atomes :

$$U = U_0 + \sum_{pq\alpha} \Phi_{pq\alpha} u_{pq\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{pq\alpha} \sum_{p'q'\beta} \Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} u_{pq\alpha} u_{p'q'\beta} + \mathcal{O}(u^3) \quad (83)$$

$\alpha$  et  $\beta$  énumèrent toutes les coordonnées  $x, y, z$ , et les coefficients  $\Phi_{pq\alpha}$  et  $\Phi_{pq\alpha, p'q'\beta}$  (constantes élastiques du cristal) valent :

$$\Phi_{pq\alpha} = \left. \frac{\partial U}{\partial u_{pq\alpha}} \right|_0 \quad (84)$$

$$\Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{pq\alpha} \partial u_{p'q'\beta}} \right|_0, \quad (pq) \neq (p'q')$$

Le premier terme de la partie de droite de l'équation 83 ne dépend pas des déplacements, et peut donc être considéré comme la référence en énergie. Le second terme est nul, étant donné que la position à l'équilibre est définie par un minimum de l'énergie potentielle. On remarque également que les termes d'ordre trois et plus sont négligés : on se place dans le cadre de la théorie harmonique. Les conséquences seront expliquées dans la sous-section suivante. La règle de la somme acoustique[56] définit les termes diagonaux de la matrice des constantes élastiques :

$$\Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} = - \sum_{p'q' \neq pq} \Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} \quad (85)$$

Cette règle est une conséquence de l'invariance translationnelle du cristal, lorsqu'on considère une translation rigide. On va maintenant chercher à résoudre les équations du mouvement des atomes :

$$m_q \ddot{u}_{pq\alpha} = - \sum_{p'q'\beta} \Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} u_{p'q'\beta} \quad (86)$$

En cherchant des solutions ayant la forme d'ondes planes :

$$u_{pq\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_q}} \Upsilon(\mathbf{k}) A_{q\alpha}(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_p - \omega(\mathbf{k})t]} \quad (87)$$

Avec  $\Upsilon A_{q\alpha}$  l'amplitude complexe de l'onde, et  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde. En injectant l'équation 87 dans 86, on arrive après quelques développements à la relation de dispersion suivante :

$$\omega^2(\mathbf{k})A_{q\alpha} = \sum_{q'\beta} D_{q\alpha, q'\beta}(\mathbf{k})A_{q'\beta} \quad (88)$$

La matrice  $\mathbf{D}$  est appelée *matrice dynamique*, et ses éléments sont :

$$D_{q\alpha, q'\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_q m_{q'}}} \sum_{p, p'} \Phi_{pq\alpha, p'q'\beta} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{p'} - \mathbf{r}_p)} \quad (89)$$

Finalement, on peut écrire la condition sur le déterminant de l'équation 88 pour des solutions non-triviales :

$$|D_{q\alpha, q'\beta}(\mathbf{k}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{qq'} \omega^2(\mathbf{k})| = 0 \quad (90)$$

Ainsi, les valeurs propres de la matrice dynamique valent le carré des fréquences des phonons à un certain vecteur d'onde. La matrice dynamique est hermitienne, ses valeurs propres sont donc réelles. En général, une valeur propre négative (une fréquence imaginaire) suggère que le système est instable dynamiquement.

### 3.1.3 Anharmonicité du potentiel

L'approximation du potentiel harmonique permet de déterminer avec beaucoup de précision les relations de dispersion de matériaux à température effectivement nulle. Elle n'est cependant pas adaptée au calcul des propriétés de transport des phonons. Les ordres plus élevés du développement limité de l'équation 83 peuvent s'écrire :

$$\mathcal{O}(u^3) = \frac{1}{3!} \sum_{pq\alpha} \sum_{p'q'\beta} \sum_{p''q''\gamma} \left. \frac{\partial^3 U}{\partial u_{pq\alpha} \partial u_{p'q'\beta} \partial u_{p''q''\gamma}} \right|_0 u_{pq\alpha} u_{p'q'\beta} u_{p''q''\gamma} + \mathcal{O}(u^4) \quad (91)$$

Pour inclure ces termes en dynamique de réseau, il faut s'appuyer sur le formalisme de la théorie des perturbations à  $N$ -corps, en résolvant l'équation de Dyson. Sur la figure 8, on reprend à titre informatif l'équation de Dyson ainsi que les premiers termes de l'expansion de la self-énergie. La référence [57] contient un développement complet de la méthode.

Ces termes, d'ordre supérieur à ceux considérés dans l'approximation harmonique, sont appelés *termes anharmoniques*. On se limitera ici au terme d'ordre trois, bien que les termes d'ordre supérieur jouent également un rôle important[58]. En utilisant les opérateurs d'échelle, c'est-à-dire par un traitement de seconde quantification, on peut montrer explicitement que ce terme d'ordre trois correspond aux processus de diffusion impliquant exactement trois phonons[59]. Lors d'un tel processus, deux phonons sont annihilés et un troisième est créé, ou inversement. Ce traitement montre également que ces collisions doivent respecter une condition d'interférence. Pour un processus de collision impliquant trois phonons de vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  et  $\mathbf{k}''$ , on a :

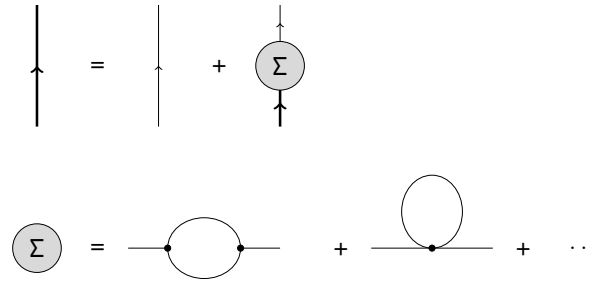


Figure 8 – Equation de Dyson (haut), et termes du premier ordre de l'expansion de la self-énergie (bas). On représente les diagrammes de premier ordre associés au terme cubique et au terme quartique.

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'' = \mathbf{G} \quad (92)$$

Avec  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque. On considère par la suite un processus où un seul phonon est créé. Si  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ , le vecteur d'onde du phonon créé vaut simplement la somme des deux vecteurs d'onde des phonons annihilés : c'est ce qu'on appelle un processus Normal. Dans un milieu continu, tout processus de diffusion est de ce type. Dans un réseau cristallin, où la nature de la matière est discrète, aucun vecteur d'onde ne peut être si grand qu'il pointe en dehors de la première zone de Brillouin, étant donné qu'il aurait alors une longueur d'onde plus petite que la distance interatomique. Pour le cas où  $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  sont suffisamment grands pour que leur somme pointe en dehors de la première zone de Brillouin. Comme vu dans la section 1.3.1, un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_1$  pointant en dehors de la zone de Brillouin est physiquement équivalent à un autre vecteur  $\mathbf{k}_2$  "replié" dans la zone, tel que  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{G}$ , avec  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque. En 1929 Peierls[60] introduisit ce concept, qu'il a appelé *Umklappprozess* (on utilisera processus U), ce qui signifie littéralement que le mode créé est retourné ou replié dans la zone de Brillouin. Les deux types de processus sont représentés sur la figure 9.

Lors d'un processus U, la somme des moments réduits des phonons en jeu n'est pas conservée. Dans un cristal infini parfait où les phonons n'interagissent pas avec d'autres porteurs d'énergie (électrons, photons), les interactions phonon-phonon (à tout ordre) représentent la seule source limitant la conduction thermique. On remarquera cependant que la classification d'un processus de diffusion en U ou N dépend de la cellule primitive, dont le choix est arbitraire. De plus, une variation infinitésimale dans le vecteur d'onde d'un des phonons peut transformer un processus N en processus U, et inversement. Les processus normaux ne contribuent absolument pas à la résistivité dans le seul cas où la température est suffisamment basse devant la température de Debye du matériau pour "geler" suffisamment de modes de hautes énergies pour empêcher tout processus U en considérant la plus petite cellule élémentaire réciproque centrée en  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ [61].

On comprend finalement clairement les limites de l'approximation harmonique : les phonons n'interagissant pas entre eux, un cristal parfait a une conductivité thermique infinie. L'anharmonicité, qui fait que les phonons ont un temps de vie et un libre parcours moyen finis, doit absolument être prise en compte pour le calcul des propriétés de transport par conduction thermique.

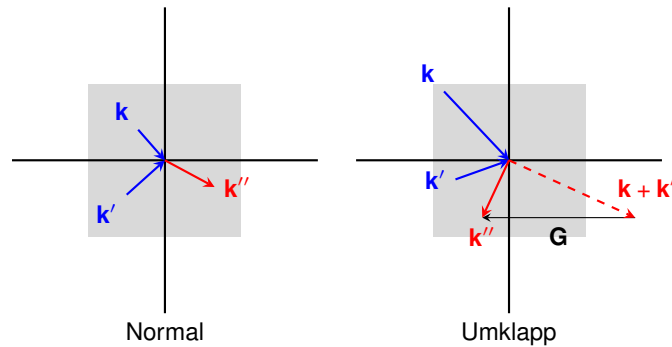


Figure 9 – Schéma des deux types de processus de diffusion à trois phonons : normal, et Umklapp. La zone grisée représente la première zone de Brillouin.

### 3.1.4 Le transport à l'échelle du nanomètre

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

À l'échelle nanométrique, les grandeurs caractéristiques des phonons (libre parcours moyen  $\Lambda$ , temps de vie  $\tau$ ) sont du même ordre de grandeur que les dimensions physiques. Lorsqu'au moins une des dimensions spatio-temporelles est bien inférieure à  $\Lambda$  ou à  $\tau$ , le transport de chaleur s'effectue dans le régime dit balistique. Les collisions avec les interfaces et les conditions aux limites dominent alors la résistivité. À l'opposé, lorsque les dimensions physiques sont grandes devant les grandeurs caractéristiques des phonons, on se trouve dans le régime diffusif.

La loi de Fourier, qui suppose que la réponse à l'excitation thermique est instantanée, n'est ainsi *a priori* valide que lorsque les processus Umklapp sont non-négligeables<sup>2</sup>. Dans le régime purement balistique, la loi de Fourier est violée ; il faut alors recourir à l'équation du transport de Boltzmann pour décrire convenablement la dynamique des phonons.

## 3.2 Détermination de propriétés de transport thermique par dynamique moléculaire

Dans cette partie, on va établir le formalisme qui permet de calculer la densité d'états vibrationnels ainsi que la conductivité thermique d'un système donné par calcul de dynamique moléculaire.

2. Ce qui n'est pas nécessairement le cas dans le régime diffusif ; dans le régime hydrodynamique, régime diffusif où les processus Normaux dominent, la loi de Fourier est violée[62].

### 3.2.1 Théorie de la réponse linéaire, théorème de fluctuation-dissipation

La théorie de la réponse linéaire, développée dans les années 1950 par Green, Callen et Kubo, est une approche mathématique généralisée permettant de caractériser la réponse d'un système à une excitation quelconque. On va présenter ici un outil particulièrement utile de la théorie de la réponse linéaire, le théorème de fluctuation-dissipation[63, 64].

Soit  $x(t)$  un observable d'un système dynamique d'Hamiltonien  $H_0(x)$ , soumis à des fluctuations thermiques (tout système classique à température finie). La valeur de l'observable va fluctuer autour de sa valeur moyenne  $\langle x \rangle_0$ . Ses fluctuations sont caractérisées par une densité spectrale de puissance  $S_x(\omega)$ , qu'on peut exprimer comme la transformée de Fourier d'une fonction d'autocorrélation grâce au théorème de Wiener-Khintchine[65, 66], pour un processus stochastique stationnaire :

$$S_x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t) \cdot x(t + t_m) \rangle e^{-i\omega t_m} dt_m \quad (93)$$

On suppose qu'à un temps donné, on peut activer un champ  $f(t)$  qui ne varie que dans le temps, et qui perturbe l'Hamiltonien :  $H(x) = H_0(x) + f(t)x$ . La réponse d'un observable  $x(t)$  à un tel champ activé à un temps  $\tau = -\infty$  est caractérisée, dans le régime linéaire, par la *susceptibilité*  $\chi(t)$  du système :

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle_0 + \int_{-\infty}^t f(\tau) \chi(t - \tau) d\tau \quad (94)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation relie la densité spectrale de puissance (fluctuation) de l'observable  $x(t)$  à la partie imaginaire de la transformée de Fourier  $\hat{\chi}(\omega)$  de la susceptibilité (dissipation) :

$$S_x(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \text{Im}(\hat{\chi}(\omega)) \quad (95)$$

### 3.2.2 Densité d'états vibrationnels

La densité d'états vibrationnels d'un système détermine le nombre d'états par intervalle d'énergie pour chaque état pouvant être occupé. Elle s'écrit :

$$G(\omega) = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \quad (96)$$

Où  $n$  correspond au nombre de modes pouvant être occupés. On peut montrer formellement grâce au théorème de Wiener-Khintchine, que dans le cadre de l'approximation harmonique, la densité d'états vibrationnels est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation normalisée de la vitesse des atomes du système :

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j \frac{\langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(t + t_m) \rangle}{\langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(t) \rangle} e^{i\omega t_m} dt_m \quad (97)$$

Où  $j$  indexe les atomes du système. On peut ainsi calculer la densité d'états vibrationnels par analyse *a posteriori* d'une ou plusieurs trajectoires de dynamique moléculaire. Il est également possible d'établir une relation similaire en utilisant la fonction d'autocorrélation normalisée des positions atomiques. On notera qu'il n'y a aucune condition sur la nature du système : cette méthode peut s'appliquer aussi bien aux cristaux qu'aux systèmes désordonnés comme les amorphes.

### 3.2.3 Approche à l'équilibre de Green et Kubo

La loi de Fourier donne la relation directe entre la densité de flux de chaleur  $\mathbf{J}$  et le gradient de température  $\nabla T$  :

$$\mathbf{J} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (98)$$

$\kappa$  est la conductivité thermique. Dans le cas général d'un matériau anisotrope, il s'agit d'un tenseur d'ordre deux. En utilisant le théorème de fluctuation-dissipation conjointement avec le théorème central limite, Green et Kubo[67, 68] établissent une relation exacte entre l'ensemble des coefficients de transport et la fonction d'autocorrélation de certaines grandeurs. Appliquée à la conductivité thermique, cette relation s'écrit :

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(t + t_m) \rangle dt_m \quad (99)$$

La relation est exacte dans la limite où  $t_m \rightarrow \infty$ . Avec une définition appropriée de la densité de flux thermique, on peut donc simplement évaluer la conductivité thermique d'un matériau par dynamique moléculaire, qui se prête naturellement à l'évaluation de fonctions de corrélations temporelles. Ce type de simulation est couramment qualifié de *dynamique moléculaire à l'équilibre*, abrégé en EMD (Equilibrium Molecular Dynamics en anglais).

Etablir une expression rigoureuse de la densité de flux de chaleur pour tout type de potentiel n'est cependant pas trivial. D'une manière générale,  $\mathbf{J}$  peut s'écrire comme la somme d'un terme cinétique et d'un terme potentiel :

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{J}_K + \mathbf{J}_U \\ &= \sum_i \mathbf{v}_i E_i + \sum_i \mathbf{r}_i (\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{v}_i) + \sum_i \mathbf{r}_i \frac{dU_i}{dt} \end{aligned} \quad (100)$$

Avec  $E_i$  l'énergie totale de l'atome  $i$ ,  $\mathbf{v}_i$  sa vitesse,  $\mathbf{r}_i$  sa position,  $\mathbf{f}_i$  la somme des forces qui s'y appliquent, et  $U_i$  son énergie potentielle. Le premier terme du membre de droite, qualifié de convectif, n'est important que pour l'étude des gaz. Il ne contribue pas au transport thermique dans les solides, et on le négligera par la suite.



Le problème est lié à l'expression de  $\mathbf{f}_i$ . Pour un potentiel de paire, comme celui de Buckingham vu à la section 2.3.3,  $\mathbf{f}_i$  est définie sans aucune ambiguïté :

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_i^p &= \sum_{i \neq j} \mathbf{f}_{ij} \\ \mathbf{f}_{ij} &= \frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = -\mathbf{f}_{ji}\end{aligned}\quad (101)$$

Avec  $\mathbf{f}_{ij}$  la force qu'applique la particule  $j$  sur  $i$ , et  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ . Après quelques développements, on arrive à :

$$\mathbf{J}_U^p = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) \quad (102)$$

Cette expression peut se réécrire en introduisant le terme viriel  $\mathbf{W}$  du tenseur des contraintes de l'atome  $i$  :

$$\mathbf{W}_i = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \quad (103)$$

Il vient :

$$\mathbf{J}_U^p = \sum_i \mathbf{W}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (104)$$

C'est cette expression qui est utilisée dans LAMMPS. On ne peut cependant pas la généraliser à tout type de potentiel, à cause de la définition de  $\mathbf{f}_{ij}$ . Il est possible d'obtenir une expression générale de la densité de chaleur pour tout type de potentiel à  $N$ -corps, comme par exemple celui du Tersoff. Pour une démonstration complète, on pourra consulter la référence [69]. Pour un potentiel à  $N$ -corps arbitraire dont l'énergie potentielle s'écrit :

$$U = \sum_i U_i(\{\mathbf{r}_{ij}\}_{j \neq i}) \quad (105)$$

Il existe une expression simple de la force entre les atomes  $i$  et  $j$  :

$$\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\partial U_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} - \frac{\partial U_j}{\partial \mathbf{r}_{ji}} \quad (106)$$

Un viriel bien défini :

$$\mathbf{W} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \quad (107)$$

Ainsi qu'une expression de la densité du flux de chaleur :

$$\mathbf{J}_U^{mb} = \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \left( \frac{\partial U_j}{\partial \mathbf{r}_{ji}} \cdot \mathbf{v}_i \right) \quad (108)$$

Cette formulation n'a pas encore été implémentée dans LAMMPS ; il s'agit cependant d'une tâche relativement simple. On verra plus loin dans la section 9 que les seuls calculs de dynamique moléculaire à l'équilibre qu'on a réalisés ont été combinés à une décomposition spectrale du flux de chaleur, ce qui permet de contourner le problème.

Le déroulement d'un calcul EMD est le suivant. On simule d'abord le système à la température souhaitée en utilisant un thermostat de Nosé Hoover par exemple, ou un thermostat dissipatif comme celui de Langevin afin d'atteindre plus rapidement l'équilibre thermique. On réalise ensuite une dynamique relativement longue (de l'ordre de quelques ns) dans l'ensemble microcanonique tout en échantillonnant la densité de flux de chaleur. On construit, à la volée ou en post-traitement, les fonctions de corrélation permettant d'obtenir les composantes désirées de la conductivité thermique, et on intègre finalement dans le temps. D'un point de vue pratique, il est possible de réaliser différentes simulations indépendantes, initialisées par des distributions de vitesses aléatoires différentes, ou uniquement une longue simulation. Dans les deux cas, on construira toutes les fonctions de corrélation possibles avec comme limite le temps de corrélation maximum souhaité. On approche la valeur de la fonction d'autocorrélation  $Z_m$  au temps de corrélation  $t_m$  avec un estimateur, utilisé notamment par Kohanoff[70], appliqué aux valeurs discrètes obtenues :

$$\hat{Z}_m = \frac{1}{M - m} \sum_{n=0}^{M-m-1} \mathbf{J}(t_n) \cdot \mathbf{J}(t_{n+m}) \quad (109)$$

Avec  $M$  le nombre total de valeurs de  $\mathbf{J}$ , et  $n$  l'index des valeurs discrètes de  $\mathbf{J}$ . La valeur du temps de corrélation maximum,  $L$ , appelée délai, est à considérer avec précaution. D'une manière générale, il faudra utiliser une valeur élevée de  $L$  lorsque la conductivité thermique du système est élevée, ce qui se comprend instinctivement étant donné que l'autocorrélation du flux convergera moins vite que dans le cas d'un matériau à conductivité thermique basse. En pratique, pour des matériaux à conductivité thermique extrêmement élevée comme le graphène, on extrapolera la fonction d'autocorrélation en fittant la queue de la courbe avec une fonction puissance inverse.

Sur la figure 10, on a tracé l'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation normalisée de la densité de flux de chaleur, pour un feuillet de graphène composé de 5000 atomes à température ambiante. Dans le cadre de la décomposition spectrale, on ne considère ici que les termes diagonaux (voir section 9 pour plus de détails), ce qui explique la convergence plus rapide que dans le cas de la conductivité thermique totale du graphène. On a échantillonné le flux de chaleur toutes les 250 fs, pendant un temps de 50 ns, ce qui est considérable. À partir de  $t_m \sim 200$  ps, le signal est noyé dans le bruit.

### 3.2.4 Méthode hors-équilibre

L'état hors-équilibre est au coeur des phénomènes de transport. Par exemple, un gradient de température dans un système entraîne un flux d'énergie jusqu'à ce que le système se retrouve à l'équilibre thermique. Il s'agit du principe de base des simulations de dynamique

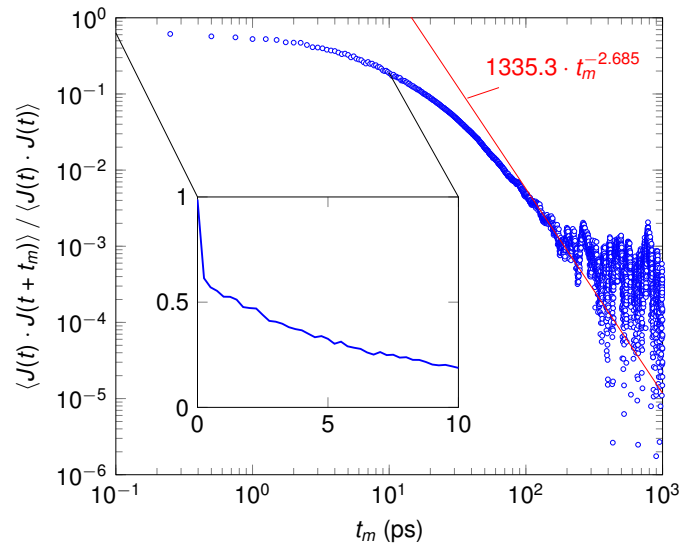


Figure 10 – Fonction d'autocorrélation normalisée de la densité de flux de chaleur pour un feuillet de graphène à une température de 300 K. La fonction tend relativement lentement vers zéro, on utilise donc un fit en puissance inverse (courbe rouge) pour extrapoler les valeurs à très haut délai.

moléculaire hors-équilibre (NEMD, pour Non-Equilibrium Molecular Dynamics en anglais) : proches en un sens de l'approche expérimentale, on applique une cause connue, et on mesure la conséquence.

Pour le transport thermique, la cause est en général un gradient de température, et la conséquence un flux de chaleur : il s'agit de la méthode qualifiée de *directe*. Il est également possible de considérer le problème inverse. On peut ainsi appliquer un flux de chaleur et mesurer le gradient de température résultant. Cette méthode est connue sous le nom de NEMD inverse, ou RNEMD (reversed NEMD)[71]. Il s'agit d'une méthode efficace, liée au fait qu'on échantillonne une grandeur qui converge rapidement. Une fois que le flux et le gradient de température sont connus, il suffit d'appliquer la loi de Fourier pour déterminer la conductivité thermique. Il n'est pas possible d'obtenir l'ensemble des composantes du tenseur  $\kappa$  en une seule simulation NEMD, comme c'est le cas pour la méthode à l'équilibre ; on ne peut obtenir qu'une seule composante, qui dépend de la direction du gradient de température qu'on a choisie.

En pratique, une décomposition spatiale du système en couches perpendiculaires à la direction de transport (celle du gradient) est déterminée. Le gradient de température est obtenu en couplant différentes régions du système à des thermostats chauds et froids. Le reste du système est simulé dans l'ensemble microcanonique. Ainsi, de l'énergie est continuellement apportée au système par le thermostat chaud et dissipée par le thermostat froid, garantissant un état hors de l'équilibre. Une fois que le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire lorsque les flux d'énergie aux thermostats sont équivalents, on peut échantillonner le profil de température dans le système en définissant une température pour chaque couche. Un schéma représentant la décomposition spatiale d'un système simple est présenté dans la figure 11. Dans la méthode inverse, on échange périodiquement les valeurs des énergies cinétiques atomiques maximales et minimales, dans les régions où un thermostat devrait être appliqué. Cela a pour effet de générer un flux de chaleur constant au bout d'un certain temps d'équilibre.

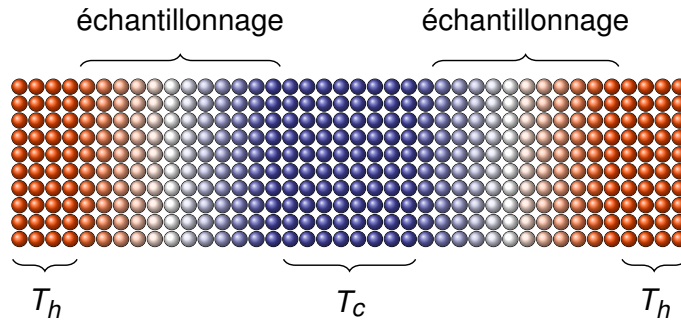


Figure 11 – Représentation schématique de la décomposition spatiale lors d'une simulation NEMD.  $T_h$  et  $T_c$  représentent respectivement les thermostats chauds et froid. La couleur représente la température locale des atomes. Pour tenir compte des conditions périodiques, on place le thermostat froid au centre du système, et le thermostat chaud aux deux extrémités.

Le gradient de température obtenu est rarement parfaitement linéaire près des thermostats, notamment lorsque le système conduit très bien la chaleur. Pour assurer la validité de la loi de Fourier, on ne prend pas en compte les zones proches des thermostats lors du fit, ce qui peut être fait automatiquement en définissant des zones tampons. Les non-linéarités du gradient de température sont dues à une diffusion forte près des thermostats[72]. Le transport d'énergie dans le système n'est que partiellement diffusif.

Lorsque le système considéré est plus petit que le libre parcours moyen des porteurs d'énergie du système infini, ce qui est très souvent le cas en simulations à l'échelle atomique, la conductivité thermique est limitée par la taille du système : il s'agit de la limite de Casimir. Ces effets de taille sont presque inévitables lorsque le matériau considéré conduit bien la chaleur. Pour pallier ce problème, on peut extrapoler la conductivité thermique à un système de taille infinie par régression linéaire en évaluant l'inverse de la conductivité en fonction de l'inverse de la taille du système dans la direction du transport. Des exemples d'extrapolation à taille infinie sont présentés sur la figure 12.

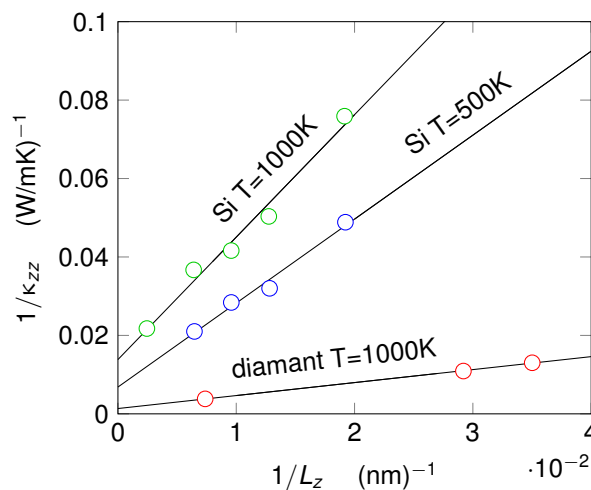


Figure 12 – Influence de la taille du système sur la conductivité thermique, pour deux systèmes différents : un cristal de silicium à 500 K et à 1000 K, et le diamant à 1000 K. On remarque que la pente dépend à la fois de la température et de la nature du système. Toutes les données proviennent de la référence [73].

## 4 Transport quantique : approche par fonctions de Green hors-équilibre

### 4.1 Introduction

Jusqu'à présent, la théorie semi-classique a suffi à décrire les phénomènes de transport dans les dispositifs utilisés par l'industrie électronique. Il s'agit d'une généralisation du modèle de l'électron libre aux potentiels périodiques dans l'espace. Les électrons y sont représentés en utilisant des ondes de Bloch, qui se déplacent entre deux collisions (avec des défauts, des phonons, etc) selon les équations classiques du mouvement. L'équation du transport de Boltzmann est utilisée afin d'obtenir la fonction de distribution des particules hors-équilibre, souvent résolue par la méthode Monte-Carlo. Une autre approche, moins coûteuse mais également moins précise, est basée sur le modèle de dérive-diffusion.

Ces méthodes sont performantes et prédictives pour beaucoup de matériaux, dont le silicium cristallin, clef de voûte du paradigme actuel de l'électronique. Cependant, l'approche semi-classique est généralement incapable de reproduire un certain nombre de phénomènes propres à la physique quantique, le plus connu d'entre eux étant probablement l'effet tunnel. De la même manière que pour le transport de chaleur, à l'échelle du nanomètre, le transport électronique ne peut plus être caractérisé uniquement par des considérations issues de la physique classiques. Plusieurs longueurs caractéristiques de l'électron sont du même ordre de grandeur que le nanomètre : son libre parcours moyen (1 - 1000 Å), sa longueur de cohérence de phase (distance moyenne sur laquelle l'électron conserve sa phase), et sa longueur de localisation, c'est-à-dire l'étendue spatiale des états propres dans un système désordonné. À cette échelle, de nouvelles propriétés de conduction électronique émergent. À nouveau, les porteurs d'énergie peuvent se propager dans le régime balistique ; la résistivité électronique n'est alors due qu'aux contacts du système avec d'autres matériaux. C'est par exemple le cas du graphène, à suffisamment basse température[74], ainsi que dans les transistors à très faible longueur de canal. D'autres effets, comme la localisation d'Anderson[75] dans les systèmes désordonnés ou des phénomènes d'interférence[76] lorsque la phase reste cohérente, peuvent également émerger.

Pour modéliser ces phénomènes, il est nécessaire d'utiliser un modèle de transport prenant en compte les lois de la mécanique quantique. Dans cette partie, on va décrire un modèle centré sur l'utilisation de fonctions de Green hors-équilibre (qu'on appellera par la suite NEGF, pour Non-Equilibrium Green's Function), en conjonction avec une description explicite de la structure électronique par DFT, en utilisant les bases de fonctions localisées de la sous-partie 1.3.3. L'approche NEGF consiste en un cadre général permettant de traiter le transport quantique dans des nanostructures. Strictement équivalent à l'approche de Landauer dans le régime balistique, il permet de modéliser explicitement la diffusion inélastique et les effets de corrélation forte, au niveau atomique. Elle naît des travaux de Martin et Schwinger[77], de Kadanoff et Baym[78], et de Keldysh[79], en théorie de la perturbation à  $N$  corps. On se basera principalement sur la description appliquée au transport quantique qu'en fait Datta[80].

Tout au long des développements qui suivront, on considérera un système constitué d'un canal central en contact avec deux électrodes, considérées comme semi-infinies. Les électrodes peuvent avoir des potentiels chimiques  $\mu$  différents, ce qui aurait pour effet de

généraliser un courant électrique dans le canal. Un schéma du système est présenté sur la figure 13.

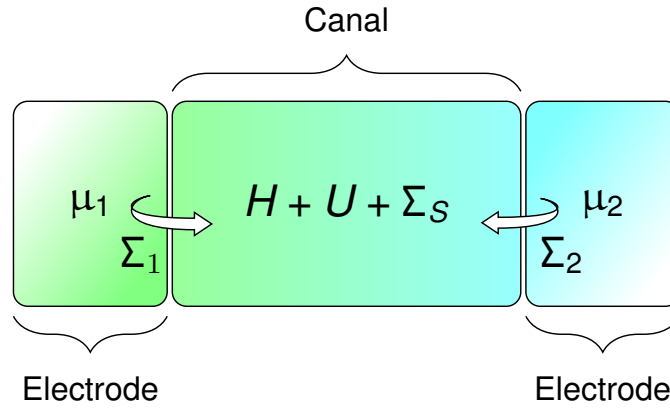


Figure 13 – Système étudié, constitué d'un canal central couplé à deux électrodes semi-infinies de potentiel chimique  $\mu$ .

#### 4.1.1 Choix de représentation

Notre point de départ est l'équation de Schrödinger, appliquée à un Hamiltonien général :

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}) \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (110)$$

Avec  $V_{eff}$  un potentiel effectif regroupant les effets à  $N$ -corps, qui contient le potentiel de Hartree auquel on peut ajouter un potentiel d'échange-corrélation. L'approche NEGF est indépendante de l'Hamiltonien choisi. On utilise ici une base localisée, particulièrement adaptée aux calculs de transport quantique (grâce aux matrices creuses, qui permettent de réduire sensiblement le temps de calcul ainsi que la mémoire requise), et orthogonale; la généralisation aux bases non-orthogonales est simple. Les vecteurs propres de l'Hamiltonien s'écrivent alors :

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r})c_{\mu k}\quad (111)$$

Le système qu'on s'appête à décrire n'est périodique que dans les directions normales à celle du transport ( $z$ ). Il est donc pratique de considérer ici une représentation hybride. On utilisera la représentation en états propres pour les directions transverses, et la représentation dans l'espace réel pour la direction  $z$ . On peut séparer de cette manière l'Hamiltonien de notre système :  $H = H_z + H_t$  :

$$H_z = E_c - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \quad (112)$$

$$H_t = -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) + U_t(x, y)$$

Le potentiel transverse  $U_t$  est dans ce cas ignoré, et les états propres transverses sont des ondes planes indexées par un vecteur  $\mathbf{k}$ . Pour l'Hamiltonien longitudinal, on utilise un réseau discret de maille  $a$ . On obtiendra la représentation matricielle de  $H_z$  par différences finies :

$$H_z \psi_n = -b \psi_{n-1} + (E_c + 2b + U_n) \psi_n - b \psi_{n+1} \quad (113)$$

Avec  $b = -1/2a^2$ , et  $U_n \equiv U(z_n)$ . La représentation matricielle de  $H_z$  peut donc s'écrire :

$$\mathbf{H}_z = \begin{array}{cccccc} & |1\rangle & |2\rangle & \dots & |N-1\rangle & |N\rangle \\ \begin{array}{l} |1\rangle \\ |2\rangle \\ \vdots \\ |N-1\rangle \\ |N\rangle \end{array} & \begin{array}{l} E_c + 2b + U_1 \\ -b \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{l} -b \\ E_c + 2b + U_2 \\ \ddots \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{l} \dots \\ \dots \\ \ddots \\ \ddots \\ \dots \end{array} & \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ \ddots \\ E_c + 2b + U_{N-1} \\ -b \end{array} & \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ -b \\ E_c + 2b + U_N \end{array} \end{array} \quad (114)$$

Finalement, dans notre représentation mixte, les éléments de  $H = H_z + H_t$  peuvent s'écrire :

$$(H_z + H_t)_{n,\mathbf{k};n',\mathbf{k}'} = (H_{z;n,n'} + \varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (115)$$

En admettant qu'on néglige les processus de diffusion entre modes  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$ , les modes transverses peuvent être perçus comme des canaux indépendants monodimensionnels, connectés en parallèle.

## 4.2 Système à l'équilibre

On commence par aborder l'état à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques des électrodes valent celui du canal central. Les problèmes à l'équilibre peuvent être abordés simplement en résolvant l'équation de Poisson d'une manière auto-cohérente avec la loi de la mécanique statistique à l'équilibre, qui requiert que tous les états propres du système soient remplis selon la fonction de Fermi  $f_0$  :

$$f_0(E - \mu) = \left[ 1 + \exp \left( \frac{E - \mu}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (116)$$

Avec  $\mu$  le niveau de Fermi, ou potentiel chimique. La matrice densité à l'équilibre d'un certain mode transverse  $\mathbf{k}$  s'écrit :

$$\rho_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} f_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f_0(\varepsilon_2 + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f_0(\varepsilon_l + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \end{pmatrix} \quad (117)$$

$$= f_0 [\mathbf{H}_z + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \cdot \mathbf{I}]$$

Avec  $\mathbf{I}$  la matrice identité, et  $l$  l'index des valeurs propres de l'Hamiltonien longitudinal, et  $\varepsilon$  les énergies propres de l'Hamiltonien transverse. Les modes transverses représentent une série de canaux indépendants parallèles ; on peut donc sommer l'ensemble des matrices densités :

$$\rho = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} = F_0(\mathbf{H}_z - \mu \cdot \mathbf{I}) \quad (118)$$

Avec :

$$F_0(E - \mu) = \sum_{\mathbf{k}} f_0(E + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \quad (119)$$

Ainsi, selon l'équation 118, la matrice densité à l'équilibre est simplement la fonction de Fermi de l'Hamiltonien, quelle que soit la représentation choisie.

#### 4.2.1 Conditions aux limites périodiques

On cherche à résoudre d'une manière auto-cohérente les équations 117 et 118 avec l'équation de Poisson (rappel : on utilise les unités atomiques) :

$$\frac{d^2 U_z}{dz^2} = -4\pi n \quad (120)$$

Afin d'obtenir le profil du potentiel à l'équilibre, et la densité électronique  $n$ . À l'extrémité gauche de notre maillage, on a

$$E\psi_1 = -b\psi_0 + (E_c + 2b + U_1)\psi_1 - b\psi_2 \quad (121)$$

Les électrodes étant semi-infinies, on cherche à se débarrasser de  $\psi_0$  afin d'obtenir un Hamiltonien  $\mathbf{H}_z$  de taille finie. Le même problème se pose au contact de l'électrode de droite, cette fois-ci avec  $\psi_{N+1}$ . Si on fixe  $\psi_0$  et  $\psi_{N+1}$  à zéro, on fixe une condition aux limites appropriée pour un mur de potentiel infini aux deux limites – ce qui n'est pas le cas de notre système ; on cherche à représenter des conditions aux limites ouvertes. Une approximation plus adaptée est d'utiliser une condition aux limites périodique (avec  $H_z(1, N) = H_z(N, 1) = -b$ ). La densité électronique approche alors correctement sa valeur massive près des électrodes. Il s'agit cependant d'une approximation assez lourde, dont on va se débarrasser par la suite avec le concept de self-énergie. Cette approximation ne tient d'ailleurs qu'à l'équilibre ; lorsqu'une différence de potentiel est introduite aux électrodes, on ne peut plus s'en contenter.



### 4.2.2 Fonctions de Green

On commence par réécrire les équations 117 et 118 :

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_0(E + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \cdot \delta(E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z) \\ \rho &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE F_0(E - \mu) \cdot \delta(E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z)\end{aligned}\tag{122}$$

La distribution de Dirac peut se transformer en utilisant l'expression bien connue :

$$2\pi\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow \eta^+} \left( \frac{2\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right) = \frac{i}{x + i\eta^+} + \frac{i}{x - i\eta^+}\tag{123}$$

Avec  $\eta^+$  un nombre positif infinitésimal. Il vient ainsi :

$$\delta(E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z) = \frac{i}{2\pi} \left( \frac{1}{(E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z} - \frac{1}{(E - i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z} \right)\tag{124}$$

Les matrices densité peuvent maintenant s'écrire sous une nouvelle forme :

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_0(E + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \cdot \mathbf{A}(E) \\ \rho &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE F_0(E - \mu) \cdot \mathbf{A}(E)\end{aligned}\tag{125}$$

On a introduit la *fonction spectrale*  $\mathbf{A}(E)$ , qu'on définit comme :

$$\mathbf{A}(E) = i [\mathbf{G}(E) - \mathbf{G}^\dagger(E)]\tag{126}$$

$\mathbf{G}(E)$  est la *fonction de Green retardée* :

$$\mathbf{G}(E) = \frac{1}{(E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z}\tag{127}$$

En prêtant attention à l'équation 125, on constate que la fonction spectrale (divisée par  $2\pi$ ) peut être interprétée comme la densité d'états disponibles remplis selon la fonction de Fermi pour obtenir la densité électronique. Les composantes diagonales de la fonction spectrale, dans la représentation en espace réel, représentent la densité locale d'états à différents

points de l'espace. Cette grandeur peut être mesurée expérimentalement, par microscopie à sonde locale.

À juste titre, on peut se demander ce qu'on a gagné à écrire une version des équations 117 et 118 incluant une intégration sur l'énergie, qui semble bien dispensable. Tout l'intérêt de cette formulation réside dans sa simplicité à traiter les systèmes ouverts, comme par exemple celui présenté sur la figure 13. L'approche par fonctions de Green permet de se concentrer principalement sur la section centrale (le canal), et de traiter l'effet des contacts ainsi que de tout autre type de réservoir couplé au système à travers un ensemble de termes qualifiés de *self-énergies*  $\Sigma_i$ , qui sont des matrices de la même taille que l'Hamiltonien du canal - même si les contacts par exemple sont des systèmes nettement plus grands.

### 4.2.3 Self-énergie

Le concept de self-énergie est issu de la physique à  $N$ -corps, et est généralement utilisé pour décrire l'interaction électron-électron. Il s'agit cependant d'une notion très générale, qu'on peut appliquer dans notre cas à l'effet d'un contact semi-infini sur notre système. On va considérer ici un système couplé à un réservoir semi-infini, comme décrit sur la figure 14. L'Hamiltonien total a la forme générale :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H} & \tau \\ \tau^\dagger & \mathbf{H}_R \end{pmatrix} \quad (128)$$

Avec  $\tau$  la matrice des termes croisés, et où la dimension de  $\mathbf{H}_R$  est bien supérieure à celle de  $\mathbf{H}$ .

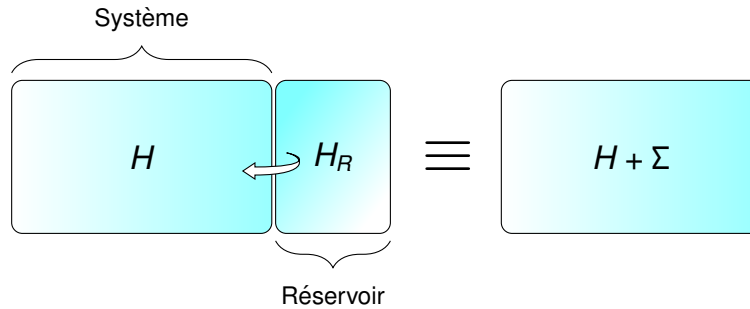


Figure 14 – L'interaction entre un système et un réservoir peut être modélisée à l'aide d'une matrice de self-énergie  $\Sigma$

La fonction de Green globale s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{G} & \mathbf{G}_{SR} \\ \mathbf{G}_{RS} & \mathbf{G}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H} & -\tau \\ -\tau^\dagger & (E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_R \end{pmatrix}^{-1} \quad (129)$$

La seule partie de la fonction de Green qui nous intéresse est  $\mathbf{G}$ , celle du système. On peut montrer simplement que :

$$\mathbf{G} = \frac{1}{(E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H} - \Sigma} \sim \frac{1}{E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H} - \Sigma} \quad (130)$$

Avec

$$\mathbf{\Sigma} = \boldsymbol{\tau} \mathbf{g}_R \boldsymbol{\tau}^\dagger \quad \text{et} \quad \mathbf{g}_R = \frac{1}{(E + i\eta^+) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_R} \quad (131)$$

L'action du réservoir sur le système peut donc être caractérisée en ajoutant une matrice de self-énergie  $\mathbf{\Sigma}$  à l'Hamiltonien  $\mathbf{H}$ . Il s'agit d'un concept très général qui permet de ne pas avoir à traiter les très larges matrices du réservoir. Contrairement à  $\eta^+$ , la self-énergie n'est pas nécessairement une quantité infinitésimale. Il semblerait cependant qu'on ait besoin d'inverser une matrice très large pour obtenir  $\mathbf{g}_R$ , afin d'être en mesure d'évaluer la self-énergie :

$$\mathbf{\Sigma}(m, n) = \sum_{\alpha, \beta} \boldsymbol{\tau}(m, \alpha) \mathbf{g}_R(\alpha, \beta) \boldsymbol{\tau}^\dagger(\beta, n) \quad (132)$$

$(m, n)$  et  $(\alpha, \beta)$  représentent respectivement les points contenus dans le système central, et ceux du réservoir. La matrice  $\boldsymbol{\tau}$  ne couple les points du système central qu'avec un nombre très réduit de points contenus sur la *surface* du réservoir. On n'a ainsi besoin d'obtenir  $\mathbf{g}_R(\alpha, \beta)$  que pour l'ensemble des points  $(\alpha, \beta)$  contenus dans la surface de contact. Cette matrice s'appelle la *fonction de Green de surface*, et il est souvent possible de la déterminer analytiquement, si tant est qu'un modèle simple peut décrire le réservoir. Pour le système à deux électrodes, la self-énergie  $\mathbf{\Sigma}_1(E)$  qui représente le couplage à l'électrode de gauche (1) s'écrit :

$$\mathbf{\Sigma}_1(E) = \begin{array}{c} |1\rangle \\ |2\rangle \\ \vdots \\ |N-1\rangle \\ |N\rangle \end{array} \begin{array}{cccccc} |1\rangle & |2\rangle & \dots & |N-1\rangle & |N\rangle \\ -b \exp(ik_1 a) & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{array} \quad (133)$$

Où  $E = E_c + U_1 + 2b(1 - \cos k_1 a)$ . Pour prendre en compte exactement l'action de l'électrode semi-infinie gauche, il suffit donc d'ajouter un seul terme à  $\mathbf{H}_z(1, 1)$ . En reprenant nos considérations sur les conditions aux limites du système, l'approche de self-énergie que nous utilisons ici stipule qu'aux extrémités du système, il n'y a que des états de diffusion *sortants*. Le système réel contient également des états de diffusion entrants, mais cela n'a aucune importance lorsqu'on évalue la fonction de Green. Celle que nous avons choisie est la fonction de Green *retardée*, c'est à dire la réponse du système à une excitation impulsionnelle. On aurait tout aussi bien pu considérer l'inverse, c'est-à-dire la fonction de Green *avancée*, en soustrayant cette fois-ci un nombre infinitésimal ; on aurait alors eu uniquement des états de diffusion entrants dans le système aux extrémités, mais le principe est exactement le même – si ce n'est que la forme retardée a un sens physique. On peut donc maintenant écrire :

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi_1 \exp(ik_1 a) \\ \Rightarrow E\psi_1 &= -b \exp(ik_1 a)\psi_1 + (2b + U_1)\psi_1 - b\psi_2 \end{aligned} \quad (134)$$

Ainsi que la forme équivalente à l'électrode de droite (2). On peut maintenant écrire la fonction de Green du système comme :

$$\mathbf{G}(E) = \frac{1}{E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z - \boldsymbol{\Sigma}_1 - \boldsymbol{\Sigma}_2} \quad (135)$$

Les deux self-énergies décrivent les conditions aux limites d'une manière exacte.

#### 4.2.4 Elargissement des niveaux d'énergie

On pourrait penser que le concept de self-énergie n'est qu'un autre type de conditions aux limites. Il y a cependant deux propriétés qui différencient la self-énergie d'un Hamiltonien habituel. Premièrement, elle dépend de l'énergie, et deuxièmement, elle n'est pas hermitienne. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_z + \boldsymbol{\Sigma}_1 + \boldsymbol{\Sigma}_2 &= \left( \mathbf{H}_z + \frac{\boldsymbol{\Sigma}_1 + \boldsymbol{\Sigma}_1^\dagger}{2} + \frac{\boldsymbol{\Sigma}_2 + \boldsymbol{\Sigma}_2^\dagger}{2} \right) + \left( \frac{\boldsymbol{\Sigma}_1 - \boldsymbol{\Sigma}_1^\dagger}{2} + \frac{\boldsymbol{\Sigma}_2 - \boldsymbol{\Sigma}_2^\dagger}{2} \right) \\ &= \tilde{\mathbf{H}}_z - i \frac{(\boldsymbol{\Gamma}_1 + \boldsymbol{\Gamma}_2)}{2} \end{aligned} \quad (136)$$

Où

$$\tilde{\mathbf{H}}_z = \mathbf{H}_z + \frac{\boldsymbol{\Sigma}_1 + \boldsymbol{\Sigma}_1^\dagger}{2} + \frac{\boldsymbol{\Sigma}_2 + \boldsymbol{\Sigma}_2^\dagger}{2}, \quad \boldsymbol{\Gamma}_{1,2} = i \left( \boldsymbol{\Sigma}_{1,2} - \boldsymbol{\Sigma}_{1,2}^\dagger \right) \quad (137)$$

La self-énergie a donc deux effets directement visibles. Le premier est de transformer l'Hamiltonien, ce qui évidemment modifie les valeurs propres et leurs énergies associées. Le second, plus important, est d'introduire une partie imaginaire aux énergies, déterminée par les *fonctions d'élargissement*  $\boldsymbol{\Gamma}_1$  et  $\boldsymbol{\Gamma}_2$ .

Pour cerner le sens physique de ces fonctions, imaginons une représentation qui diagonalise  $\tilde{\mathbf{H}}_z$ . Cette représentation ne diagonalisera pas nécessairement les fonctions d'élargissement. Mais s'il se trouve que c'est le cas, les énergies propres de  $\mathbf{H}_z + \boldsymbol{\Sigma}_1 + \boldsymbol{\Sigma}_2$  seront :

$$\varepsilon - i(\gamma_1 + \gamma_2)/2 \quad (138)$$

Avec  $\varepsilon$ ,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  les énergies propres respectives de  $\mathbf{H}_z$ ,  $\boldsymbol{\Gamma}_1$ ,  $\boldsymbol{\Gamma}_2$ . On peut se représenter cela comme un élargissement d'un niveau d'énergie, de  $\delta E - \varepsilon$  à une ligne de la forme

$$\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{(E - \varepsilon)^2 + \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2} \quad (139)$$

Qui n'est pas nécessairement lorentzienne, étant donné que  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  dépendent de l'énergie.

La partie imaginaire de l'énergie fait que la fonction d'onde ainsi que son amplitude de probabilité associée décroît dans le temps, ce qui peut être noté sous une forme simple, si on néglige la dépendance en énergie des  $\gamma$  :

$$\begin{aligned}\psi &\propto e^{-i\epsilon t} e^{-\gamma_1 t/2} e^{-\gamma_2 t/2} \\ |\psi^2| &\propto e^{-\gamma_1 t} e^{-\gamma_2 t}\end{aligned}\quad (140)$$

Un électron placé initialement dans cet état s'échappera par les contacts gauche et droite respectivement selon les constantes de temps  $1/\gamma_1$  et  $1/\gamma_2$ . Les  $\gamma$  représentent donc l'allure à laquelle un électron initialement dans un certain état s'échappera par les contacts gauche et droite.

### 4.3 Transport cohérent

Dans cette partie, on va chercher à nouveau à déterminer la matrice densité, mais cette fois-ci lorsque les deux électrodes semi-infinies ont deux niveaux de Fermi différents ( $\mu_1 \neq \mu_2$ ). La solution générale est non-triviale ; il est cependant possible de simplifier le problème en négligeant les processus de diffusion dans le canal, ce qui est une bonne approximation pour de nombreux dispositifs très courts, comme les diodes à effet tunnel résonant. Le transport est alors dit cohérent, et on est dans le régime balistique. Les valeurs propres du système complet peuvent alors être divisées en deux groupes, selon que l'onde soit incidente du contact de gauche ou de celui de droite. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, ces états "gauche" et "droite" demeurent en équilibre avec les contacts gauche et droite, respectivement.

Cette considération réduit drastiquement la complexité du problème. Elle permet de traiter un problème hors-équilibre en utilisant les outils de la mécanique statistique à l'équilibre. Cette observation est à la base du formalisme de transmission, largement répandu en physique mésoscopique[81]. À l'équilibre, on remplit la fonction spectrale selon la fonction de Fermi. Sous l'effet d'une différence de potentiel, on remplit la partie de gauche de  $\mathbf{A}$  selon la fonction de Fermi du contact de gauche, et la partie de droite avec celle du contact de droite. À partir de l'équation 125, on peut réécrire la matrice densité en décomposant la fonction spectrale par rapport aux contacts :

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [ f_0(E + \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu_1) \mathbf{A}_1 + f_0(E + \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu_2) \mathbf{A}_2 ] \\ \rho &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [ F_0(E - \mu_1) \mathbf{A}_1 + F_0(E - \mu_2) \mathbf{A}_2 ]\end{aligned}\quad (141)$$

En utilisant les fonctions de Green, on peut facilement séparer la fonction spectrale en contributions gauche et droite :

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{G}\Gamma_1\mathbf{G}^\dagger, \quad \mathbf{A}_2 = \mathbf{G}\Gamma_2\mathbf{G}^\dagger \quad (142)$$

On vérifie que la fonction spectrale totale est bien la somme de ces deux contributions. Rappelons d'abord que :

$$\begin{aligned}\mathbf{G}^{-1} &= E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z - \boldsymbol{\Sigma}_1 - \boldsymbol{\Sigma}_2 \\ (\mathbf{G}^\dagger)^{-1} &= E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{H}_z - \boldsymbol{\Sigma}_1^\dagger - \boldsymbol{\Sigma}_2^\dagger\end{aligned}\quad (143)$$

En soustrayant  $\mathbf{G}^{-1}$  à  $(\mathbf{G}^\dagger)^{-1}$ , et selon l'équation 137, on arrive à :

$$i [(\mathbf{G}^\dagger)^{-1} - \mathbf{G}^{-1}] = (\boldsymbol{\Gamma}_1 + \boldsymbol{\Gamma}_2) \quad (144)$$

On pré-multiplie par  $\mathbf{G}$  et on post-multiplie par  $\mathbf{G}^\dagger$  :

$$\begin{aligned}i \mathbf{G} [(\mathbf{G}^\dagger)^{-1} - \mathbf{G}^{-1}] \mathbf{G}^\dagger &= \mathbf{G} (\boldsymbol{\Gamma}_1 + \boldsymbol{\Gamma}_2) \mathbf{G}^\dagger \\ \Rightarrow i (\mathbf{G} - \mathbf{G}^\dagger) &= \mathbf{G} \boldsymbol{\Gamma}_1 \mathbf{G}^\dagger + \mathbf{G} \boldsymbol{\Gamma}_2 \mathbf{G}^\dagger\end{aligned}\quad (145)$$

On reconnaît la fonction spectrale (totale) dans la partie gauche, ainsi que les deux contributions des contacts dans la partie droite. Lors d'un calcul hors-équilibre, l'équation 141 est résolue d'une manière auto-cohérente avec l'équation de Poisson.

#### 4.3.1 Courant, conductance, transmission

Dans le formalisme NEGF, le courant "cohérent" ou élastique  $I$  peut s'écrire[82] :

$$I(V) = G_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dE [F_0(E - \mu_1) - F_0(E - \mu_2)] \times \text{Tr} (\boldsymbol{\Gamma}_1 \mathbf{G}^\dagger \boldsymbol{\Gamma}_2 \mathbf{G}) \quad (146)$$

Avec  $G_0 = 2e^2/h$  le quantum de conductance. En identifiant la matrice  $\mathbf{t}$  de transmission (gauche  $\rightarrow$  droite) :

$$\mathbf{t}(E) = \sqrt{\boldsymbol{\Gamma}_2} \mathbf{G} \sqrt{\boldsymbol{\Gamma}_1} \quad (147)$$

On arrive à une expression de la conductance  $G = I/V$  par rapport à la transmission :

$$G(V) = \frac{G_0}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [F_0(E - \mu_1) - F_0(E - \mu_2)] \times \text{Tr} (\mathbf{t}^\dagger \mathbf{t}) \quad (148)$$

Qui est exactement la formule de Landauer et Büttiker[83].

Il est possible d'aller au delà du transport cohérent, en considérant des termes de self-énergie supplémentaires. Il est intéressant de se rendre compte que conceptuellement, l'action des processus de diffusion inélastique (avec d'autres électrons, avec les phonons, etc) peut se

représenter comme un contact (self-énergie) répandu à travers le système. Le traitement du transport inélastique connaît un essor important depuis les années 2000, notamment avec les travaux de Frederiksen, Paulsson, Brandbyge et Jauho[84, 85, 86]. Pour de petits systèmes, il est possible par exemple d'inclure le couplage électron-phonon dans le calcul du courant, ce qui permet de comparer directement les résultats à des techniques expérimentales comme la spectroscopie par effet tunnel inélastique. Cette méthode est bien adaptée à l'électronique moléculaire, où les systèmes sont naturellement assez réduits.

## 4.4 Implémentation dans transiesta

L'approche par fonctions de Green hors-équilibre a été implémentée dans le code TRANSIESTA[87]. Il s'agit d'une méthode basée sur la DFT telle qu'elle est implémentée dans SIESTA, c'est à dire en utilisant des pseudo-potentiels à norme conservée et des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour décrire les états de valence. TRANSIESTA a été récemment optimisé grâce aux travaux d'Andersen[88]. L'approche a été généralisée à l'emploi de  $N \geq 1$  électrodes, et diverses méthodes numériques adaptées aux matrices creuses ont permis d'améliorer sensiblement l'efficacité du code. On décrira ici quelques spécificités de la méthode TRANSIESTA, notamment pour l'intégration sur l'énergie de la matrice densité, et pour le traitement du potentiel de Hartree hors-équilibre.

### 4.4.1 Intégration sur l'énergie de la matrice densité à l'équilibre

Rappelons l'expression de la matrice densité à l'équilibre (voir équation 125) :

$$\rho_{eq} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE F_0(E - \mu) [\mathbf{G}(z) - \mathbf{G}^\dagger(z)] \quad (149)$$

Avec  $z = E + i\eta^+$ . La matrice densité à l'équilibre est symétrique par renversement du temps, ce qui en fait une matrice réelle ( $\rho_{eq}^* = \rho_{eq}^T = \rho_{eq}$ ).

Tous les pôles de la fonction de Green retardée sont sur l'axe des réels (les énergies propres), et ceux de la fonction de Fermi sont sur l'axe des imaginaires purs. On va intégrer sur un contour, pour ensuite utiliser le théorème des résidus. Pour une température électronique  $T$  donnée, on considère le contour présenté sur la figure 15.

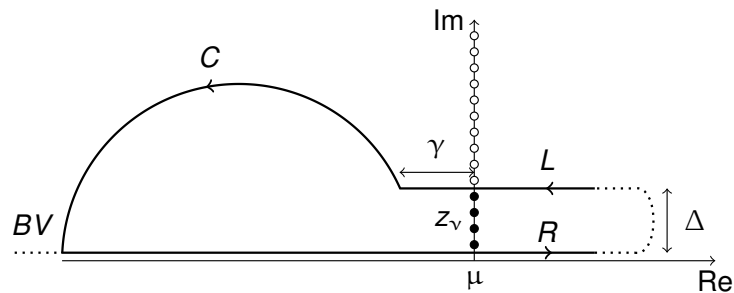


Figure 15 – Contour d'intégration pour la matrice densité à l'équilibre :  $L = ](+\infty; +i\Delta)$ ,  $(\mu - \gamma, +i\Delta)$ ,  $C$ ,  $R = [(BV; i\delta), (+\infty; i\delta)[$

Le contour contient un segment droit  $L$ , un segment courbe  $C$ , et un dernier segment droit  $R$  allant de  $(BV; i\delta)$  à  $(+\infty; i\delta)$ , le long de l'axe des réels ( $BV$  : bas de la bande de valence). Les seuls pôles de la fonction de Fermi à être contenus dans ce contour sont ceux situés à  $z_\nu = ik_b T \pi(2\nu + 1)$ . Maintenant, selon le théorème des résidus, on peut écrire :

$$\oint_{L+C+R} dE F_0(E - \mu) [\mathbf{G}(z) - \mathbf{G}^\dagger(z)] = -2\pi ik_B T \sum_{z_\nu} [\mathbf{G}(z_\nu) - \mathbf{G}^\dagger(z_\nu)] \quad (150)$$

Cette intégrale curviligne peut être calculée numériquement à une température finie, en choisissant le nombre de points de la fonction de Fermi à entourer. Loin de l'axe des réels (partie  $C$ ), la fonction de Green est lisse ; on peut alors utiliser une quadrature de Gauss avec un nombre de points réduit.

#### 4.4.2 Intégration sur l'énergie de la matrice densité hors-équilibre

On peut montrer[87] que la matrice densité totale hors-équilibre peut se diviser en la partie à l'équilibre d'une électrode, et la partie hors-équilibre de l'autre :

$$\begin{aligned} \rho_{neq} &= \rho_{eq}^j + \Delta_{neq}^{j'} \\ \rho_{eq}^j &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE F_0(E - \mu_j) [\mathbf{G}(z) - \mathbf{G}^\dagger(z)] \\ \Delta_{neq}^{j'} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [F_0(E - \mu_{j'}) - F_0(E - \mu_j)] \mathbf{G}(z) \Gamma_{j'} \mathbf{G}^\dagger(z) \end{aligned} \quad (151)$$

Le triple produit  $\mathbf{G}(z) \Gamma_{j'} \mathbf{G}^\dagger(z)$  pose problème, parce qu'il n'est pas analytique. De plus, la partie hors-équilibre n'est pas une matrice réelle comme  $\rho_{eq}$ , étant donné que les états de diffusion, à cause de leurs conditions aux limites, rompent la symétrie par renversement de temps. Cependant, si on n'est vraiment intéressé que par la densité électronique, et si on utilise une base de fonctions réelles (ce qui est le cas avec SIESTA, voir équation 111), on peut négliger la partie imaginaire de  $\rho_{neq}$  :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \operatorname{Re} [\rho_{neq}] \phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (152)$$

Pour déterminer la partie hors-équilibre de la matrice densité, il faut intégrer numériquement sur une grille fine, avec un élargissement des niveaux énergétiques non-nul. L'erreur d'intégration provient principalement des intégrales réelles, et  $\Delta^L$  ou  $\Delta^R$  peuvent tour à tour dominer l'erreur. La matrice densité est alors calculée en utilisant la somme pondérée de deux intégrales :

$$\rho_{neq} = w (\rho_{eq}^L + \Delta_{neq}^R) + (1 - w) (\rho_{eq}^R + \Delta_{neq}^L) \quad (153)$$



Où  $w$  est la pondération :

$$w = \frac{(\Delta_{neq}^L)^2}{(\Delta_{neq}^L)^2 + (\Delta_{neq}^R)^2} \quad (154)$$

#### 4.4.3 Potentiel de Hartree

Le potentiel de Hartree est déterminé par résolution de l'équation de Poisson (voir équation 120). Lorsqu'on définit la densité électronique dans la partie centrale du système complet, le potentiel de Hartree est alors indéterminé à un terme linéaire près :

$$V_H(\mathbf{r}) = \zeta(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \mathbf{r} + b \quad (155)$$

Où  $\zeta(\mathbf{r})$  est une solution de l'équation de Poisson dans le canal du système, et  $\mathbf{a}$  et  $b$  sont des paramètres à déterminer à partir des conditions aux limites. Comme vu précédemment, on utilise des conditions périodiques dans les directions transverses au transport, ce qui fixe deux des composantes de  $\mathbf{a}$ . Les deux derniers paramètres sont obtenus en calculant la valeur du potentiel de Hartree au contact des électrodes gauche et droite. Le potentiel électrostatique dans les contacts semi-infinis est calculé indépendamment, lors d'un calcul préliminaire où on ne considère que l'électrode avec des conditions périodiques dans toutes les directions. Ce calcul préliminaire permet également de déterminer la self-énergie. Lorsqu'on a une différence de potentiel non-nulle, il faut encore décaler de sa valeur le potentiel de Hartree des deux électrodes.

L'équation de Poisson est résolue par une approche utilisant des transformées de Fourier rapides. Une super-cellule du système complet est construite, qui peut contenir du vide dans la direction de transport si la nature des deux électrodes n'est pas équivalente. Pour une différence de potentiel  $V$ , les potentiels électrostatiques des électrodes gauche et droite doivent être respectivement décalés de  $V/2$  et de  $-V/2$  - de fait,  $V_h$  sera alors discontinu à la frontière de la cellule complète. Le potentiel électrostatique de la super-cellule est alors :

$$V_H(\mathbf{r}) = \tilde{\zeta}(\mathbf{r}) - V \left( \frac{z}{L_z} - 0.5 \right) \quad (156)$$

Où  $\tilde{\zeta}(\mathbf{r})$  est une solution périodique de l'équation de Poisson, est peut ainsi être obtenue par transformée de Fourier rapide.

---

## Deuxième partie

# Paramétrisation d'un potentiel interatomique par calculs *ab initio*

## Sommaire

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>5</b> | <b>Introduction et physique des potentiels COMB</b>                             | <b>55</b> |
| 5.1      | COMB : un potentiel à N-corps et à charge variable . . . . .                    | 56        |
| 5.1.1    | Interactions électrostatiques . . . . .   | 56        |
| 5.1.2    | Méthode d'optimisation des charges . . . . .                                    | 57        |
| 5.1.3    | Interactions à courtes distances . . . . .                                      | 60        |
| <b>6</b> | <b>Une procédure d'optimisation automatisée : Forcefield Optimizer</b>          | <b>61</b> |
| 6.1      | Calculs <i>ab initio</i> . . . . .  | 61        |
| 6.1.1    | Méthodes de calcul . . . . .  | 61        |
| 6.1.2    | Jeux d'entraînement et de validation . . . . .                                  | 62        |
| 6.2      | Procédure d'optimisation . . . . .  | 63        |
| 6.2.1    | Forcefield Optimizer (FFO) . . . . .  | 63        |
| 6.2.2    | Détail de la méthode d'optimisation . . . . .                                   | 64        |
| 6.2.3    | Jeu de paramètres obtenu . . . . .  | 66        |
| <b>7</b> | <b>Performance du potentiel : propriétés statiques et dynamiques</b>            | <b>67</b> |
| 7.1      | Propriétés statiques . . . . .  | 68        |
| 7.1.1    | Description structurelle de systèmes cristallins . . . . .                      | 68        |
| 7.1.2    | Energie de surface . . . . .  | 72        |
| 7.2      | Propriétés dynamiques . . . . .   | 73        |
| 7.2.1    | Densité d'états vibrationnels . . . . .   | 73        |
| 7.2.2    | Conductivité thermique de systèmes massifs . . . . .                            | 75        |
| 7.3      | Un exemple : propriétés thermiques de l'interface Si/SiO <sub>2</sub> . . . . . | 76        |
| 7.3.1    | Modélisation du système . . . . .   | 77        |
| 7.3.2    | Densité d'états vibrationnels localisée . . . . .                               | 77        |
| 7.3.3    | Résistance de Kapitza . . . . .   | 78        |
|          | <b>Conclusions</b>  | <b>81</b> |

---

## 5 Introduction et physique des potentiels COMB

La prédiction quantitative de propriétés structurales, vibrationnelles, et thermiques de systèmes hétérogènes à l'échelle nanométrique requiert une description précise des interactions à l'échelle de l'atome. Malgré l'évolution exponentielle de la puissance de calcul et les progrès des sciences numériques, les limites actuelles des calculs *ab initio* font qu'il est nécessaire d'utiliser des méthodes basées sur des potentiels interatomiques empiriques pour décrire des millions de configurations de systèmes contenant des dizaines de milliers de particules. Dans le cas des systèmes homogènes, les méthodes de potentiels empiriques sont bien développées : métaux purs, composés ioniques, liquides et polymères peuvent ainsi être modélisés avec une grande précision. Beaucoup de potentiels ont été développés et paramétrés pour les formes pures de la silice et du silicium[89, 90, 91, 55, 92, 93, 50, 51], notamment dans les années 1980 - 1990. Cependant, le développement de potentiels adaptés à la description de systèmes hétérogènes, comme l'interface entre un semi-conducteur et un oxyde, reste un défi majeur. Les raisons principales sont la modélisation des phénomènes de transfert de charge, et de variations dans la topologie de liaison.

Dans ce contexte, le silicium et son oxyde ont un rôle prototypique, principalement parce que les deux matériaux, souvent en contact, sont omniprésents dans les composants électroniques. Quelques potentiels permettent déjà de modéliser les deux matériaux à différents degrés de précision[94, 95, 96], mais le besoin d'un cadre plus général et plus robuste se fait sentir. En effet : étant donné que le silicium et son oxyde continuent à être des matériaux essentiels[97, 98, 99, 100], et que les détails à l'échelle du nanomètre jouent un rôle de plus en plus important pour les dispositifs électroniques avancés, une description générale et unifiée de ces systèmes multi-composants et hétérogènes est requise, qui ne se limite pas aux propriétés des massifs, mais permettant également de modéliser précisément les phénomènes de surface ou d'interface.

L'augmentation persistante et continue de la puissance de calcul des ordinateurs fait que nous ne sommes plus limités à l'utilisation de potentiels légers, et la miniaturisation constante des composants de micro-électronique demandera fatalement une description atomistique de dispositifs entiers pour l'optimisation de leur design, de leur fabrication, et de leur fiabilité. À partir de ces idées a été construit un cadre général de potentiels à  $N$ -corps et à charge optimisée (COMB, pour Charge-Optimized Many-Body potential en anglais). Il s'agit d'un potentiel dont la forme fonctionnelle permet de décrire les principales interactions chimiques : les liaisons covalente, métallique, ionique, et les interactions de van der Waals. Deux paramétrisations de générations précédentes de COMB ont déjà été réalisées pour Si-O[101, 102]. La troisième génération de COMB remplace les précédentes : la portée du potentiel est étendue à la description de molécules organiques, ainsi qu'à leur interaction avec des surfaces métalliques[103]. De nombreux jeux de paramètres ont récemment été introduits pour diverses classes de systèmes hétérogènes[104, 105, 106, 107, 108, 109, 110].

Dans ce chapitre, on présentera la paramétrisation de COMB3 pour Si/SiO<sub>2</sub> : du processus d'optimisation en utilisant de l'information issue de calculs *ab initio*, à l'évaluation du domaine de validité du potentiel. À titre d'exemple, on présentera un exemple complet d'application : l'étude de la résistance de Kapitza à l'interface silice amorphe - silicium cristallin.

## 5.1 COMB : un potentiel à N-corps et à charge variable

La troisième génération du potentiel à  $N$ -corps et à charge optimisée consiste en un formalisme robuste, rigoureux et général, adapté à la modélisation simultanée des différents types de liaisons chimiques. Pour une description complète de la forme fonctionnelle du potentiel, on pourra consulter les références [103, 111], car certains termes optionnels ne seront pas présentés ici. La forme fonctionnelle complète de l'énergie potentielle de COMB3 s'écrit :

$$U^{tot}[\{q\}, \{r\}] = U^{es}[\{q\}, \{r\}] + U^{short}[\{q\}, \{r\}] + U^{vdW}[\{r\}] + U^{corr}[\{q\}, \{r\}] \quad (157)$$

Avec  $U_{es}$  les énergies électrostatiques,  $U_{short}$  l'énergie due aux interactions à courte distance,  $U_{vdW}$  le terme de van der Waals, et  $U_{corr}$  une collection de termes correctifs. Les deux derniers termes n'ont pas été utilisés dans le cas présent : leur intégration dans notre procédure d'optimisation n'a pas donné de meilleurs résultats, tout en augmentant largement la complexité du processus. Leur valeur est fixée à zéro, et on ne détaillera pas leur formalisme ici. Le terme de van der Waals est cependant présenté dans la section 8. On peut également remarquer que les fonctions de correction consistent en une série de polynômes de Legendre.

### 5.1.1 Interactions électrostatiques

Les énergies électrostatiques incluent des interactions charge-charge, charge-noyau, un terme dit de self-énergie représentant l'énergie nécessaire à la formation d'une charge sur un atome donné, et un terme de polarisabilité atomique :

$$U^{es}[\{q\}, \{r\}] = U^{qq}[\{q\}, \{r\}] + U^{qZ}[\{q\}, \{r\}] + U^{self}[\{q\}, \{r\}] + U^{pol}[\{q\}, \{r\}] \quad (158)$$

On a choisi de ne pas utiliser le terme de polarisabilité : son utilisation n'a pas non plus amélioré les performances de notre potentiel. De plus, la prise en charge des effets de polarisation nécessitent une procédure auto-cohérente qui augmente d'une manière non négligeable le coût de calcul. Dans le cadre de COMB3, les charges atomiques ne sont pas décrites ponctuellement, mais en utilisant une fonction de densité de charge de Streitz-Mintmire[112], afin d'éviter la catastrophe de Coulomb. La densité de charge d'un atome s'écrit :

$$\rho_i(\mathbf{r}, q_i) = Z_i \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) + (q_i - Z_i) f_i(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (159)$$

Avec  $\mathbf{r}$  la position dans l'espace,  $\mathbf{r}_i$  la position de l'atome  $i$ ,  $Z_i$  une charge ponctuelle de noyau effective, ici traitée comme un paramètre,  $\delta$  la fonction delta de Dirac, et  $f(\mathbf{r})$  une fonction représentant la décroissance radiale de la densité électronique dans une orbitale  $s$  :

$$f(|\mathbf{r} - \vec{r}_i|) = \zeta_i^3 \pi^{-1} \exp(-2\zeta_i |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (160)$$

$\zeta_i$ , appelé l'exposant de Slater, est un paramètre contrôlant la raideur de la décroissance radiale. Les interactions charge-charge et charge-noyau peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
U^{qq}[\{q\}, \{r\}] &= \sum_i \sum_{j>i} q_i J_{ij}^{qq} q_j \\
U^{qZ}[\{q\}, \{r\}] &= \sum_i \sum_{j>i} (q_i J_{ij}^{qZ} Z_j + q_j J_{ji}^{qZ} Z_i)
\end{aligned} \tag{161}$$

Où  $J_{ij}^{qq}$  est l'opérateur intégral de Coulomb, et  $J_{ij}^{qZ}$  l'opérateur de couplage charge-noyau. Le traitement des interactions électrostatiques est assuré avec l'approche de Wolf. Il s'agit d'une méthode permettant d'approximer, avec un potentiel à courte portée dont le rayon de coupure est ici fixé à 11 Å, les énergies et les forces calculées à partir de la somme d'Ewald. Moins précise que cette dernière, elle est néanmoins beaucoup moins coûteuse. Un de ses défauts est de ne pas être dérivable à la valeur de coupure.

L'énergie nécessaire à la formation d'une charge sur un atome est approchée par une série de Taylor par rapport à sa charge, comme établi par Mortier *et al.*[113], avec un terme correctif :

$$U^{self}[\{q\}] = \sum_i \left[ \chi_i q_i + J_i q_i^2 + K_i q_i^3 + L_i q_i^4 + 100 \cdot (q_i - q_i^{lim}) q_i^4 \right] + V_i^{field} \tag{162}$$

$\chi_i$  et  $J_i$  sont respectivement assimilés à l'électronégativité et à la dureté chimique d'un atome. Le terme de correction  $V_i^{field}$  représente la variation d'électronégativité et de dureté chimique d'un atome lié à son environnement, en utilisant quatre paramètres ajustables :

$$V_i^{field} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i} \left( \frac{P_{ij}^X q_j}{r_{ij}^3 + (A_{ij}^X/r_{ij})^3} + \frac{P_{ij}^J q_j^2}{r_{ij}^5 + (A_{ij}^J/r_{ij})^5} \right) \tag{163}$$

### 5.1.2 Méthode d'optimisation des charges

La majeure partie des modèles de potentiels ioniques ou organiques associent une valeur de charge à chaque type de particule présent dans le système. La charge est généralement traitée comme un paramètre ajustable, ce qui a pour effet de réguler la force de l'interaction électrostatique régnant dans le système considéré. On peut également extraire la valeur des charges à partir d'une approche *ab initio*, par analyse de Bader[114] ou par analyse de population de Mulliken[115, 116].

Ainsi, pour chaque type de particule (généralement un élément dans une configuration particulière pour un potentiel à topologie fixe, ou plus simplement un élément le cas échéant), une valeur de charge est donnée, qui reste fixe au cours de la dynamique. Il s'agit d'une approximation tout à fait acceptable pour la description de systèmes massifs, mais qui montre ses limites lorsqu'on cherche à décrire des hétérogénéités, où la redistribution de charges peut être déterminante. Des schémas d'optimisation à la volée ont cependant été développés, afin de permettre à la charge de prendre des valeurs différentes en fonction de son environnement local.

Ces méthodes reposent sur le principe d'égalisation de l'électronégativité qui établit que, dans un système fermé à l'équilibre chimique, l'électronégativité (la valeur négative de la dérivée du potentiel électrochimique) doit être égale à chaque site atomique : dans un système électronique, les électrons sont redistribués afin de minimiser ou d'égaliser l'électronégativité de Mulliken[117, 118]. Deux méthodes principales ont été développées à partir du principe d'égalisation de l'électronégativité : la méthode d'égalisation de l'électronégativité de Mortier *et al.*[119, 120] (appelée EEM), et la méthode d'équilibration de l'électronégativité proposée par Rappe et Goddard[121, 112] (QEq). Ces deux schémas sont similaires - cependant, l'approche QEq tient compte explicitement de l'effet de masquage entre les nuages d'électrons qui se recouvrent. La distribution de charge du schéma QEq dépend elle-même de la charge, il faut donc recourir à un cycle itératif afin d'atteindre l'auto-cohérence, ce qui en fait une méthode plus coûteuse que l'approche de Mortier. Ces deux méthodes ont été utilisées en conjonction avec de nombreux potentiels, pour tous types de systèmes. Notamment, l'approche EEM est utilisée dans l'autre grande famille de potentiels réactifs, ReaxFF[122, 123, 124, 125]. QEq a été utilisée en complément d'un potentiel de Finnis-Sinclair pour modéliser l'interface aluminium-alumine[112], d'un potentiel de Morse dans l'approche MS-Q[126] pour décrire la transition quartz-stishovite de  $\text{SiO}_2$ , et avec un potentiel basé sur l'approximation au second moment des liaisons fortes pour les oxydes de titane et de zirconium[127]. Récemment, elle a également été utilisée dans le cadre de la méthode 2NNNMEAM[128], un nouveau potentiel général permettant de décrire les liaisons chimiques principales. Il s'agit finalement de la méthode utilisée avec les potentiels COMB.

Une méthode peu coûteuse pour l'optimisation des charges est celle du Lagrangien étendu, développée par Rick[129]. Le Lagrangien du système s'écrit :

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_Q \dot{q}_i^2 - U_{tot} - \lambda_{\mathcal{L}} \sum_i q_i \quad (164)$$

Les premier et deuxième termes représentent l'énergie cinétique associée respectivement aux atomes et aux charges atomiques, avec  $m_i$  la masse de l'atome  $i$ ,  $M_Q$  la masse fictive de la charge, et  $N$  le nombre total d'atomes.  $\lambda_{\mathcal{L}}$  est un facteur indéterminé qui assure la conservation de la charge totale du système. À partir du Lagrangien, on peut écrire les équations du mouvement dans l'espace des coordonnées réelles et de charges :

$$\begin{aligned} m_i \ddot{r}_i &= - \frac{\partial U^{tot}}{\partial r_i} \\ M_Q \ddot{q}_i &= - \frac{\partial U^{tot}}{\partial q_i} - \lambda_{\mathcal{L}} = -\chi_i - \lambda_{\mathcal{L}} \end{aligned} \quad (165)$$

Avec  $\chi_i$  l'électronégativité de l'atome  $i$ . L'égalité  $\partial_{q_i} U^{tot} = \chi_i$  est une conséquence du principe d'égalisation de l'électronégativité[117]. La charge totale est conservée :

$$\sum_i \ddot{q}_i = 0 \quad (166)$$

Ainsi,  $\lambda_{\mathcal{L}}$  représente la valeur négative de l'électronégativité moyenne, ou le potentiel chimique moyen du système :

$$\lambda_{\mathcal{L}} = -\frac{1}{N} \sum_i \chi_i = -\bar{\chi} = \bar{\mu} \quad (167)$$

On arrive alors à un ensemble d'équations du mouvement dans l'espace des charges :

$$M_Q \ddot{q}_i = \bar{\chi} - \chi_i \quad (168)$$

Entre les itérations de dynamique des atomes, on peut donc utiliser un schéma d'intégration numérique comme le Verlet-vitesse pour déterminer la nouvelle valeur des charges atomiques. La force totale appliquée à chaque atome peut s'écrire :

$$\mathbf{f}_i = -\frac{dU}{d\mathbf{x}} = -\sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \mathbf{x}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}} \quad (169)$$

Lorsque la condition d'équilibration de l'électronégativité est exactement satisfaite ( $\partial_{q_i} U = -\lambda_{\mathcal{L}}$ ), et dans le cas d'un système neutre, c'est-à-dire lorsque la somme des charges atomiques est nulle, le premier terme du membre de droite de l'équation 169 vaut zéro :

$$\sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \mathbf{x}} = -\lambda_{\mathcal{L}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \sum_i q_i = 0 \quad (170)$$

Ainsi, si ces deux conditions sont satisfaites et si la charge totale est correctement conservée, il n'y a pas besoin d'évaluer la dérivée de la charge par rapport à la position. Cependant, dans le schéma numérique présenté ici, le principe d'égalisation de l'électronégativité n'est jamais exactement respecté. Elle est appliquée en projetant itérativement à chaque pas de temps électronique les charges avec un terme supplémentaire d'amortissement, jusqu'à ce que l'électronégativité individuelle des atomes soit homogène, à une certaine tolérance près :

$$M_Q \ddot{q}_i = \bar{\chi} - \chi_i + \nu \dot{q}_i \quad (171)$$

Avec  $\nu$  le facteur d'amortissement, dont la valeur a été déterminée empiriquement. Une fois que les charges ont été équilibrées, la dynamique des ions reprend. Le cycle QEq peut être utilisé tous les  $n$  pas de temps. Il faut noter que l'approche de la dynamique amortie détruit la conservation de l'énergie libre associée aux charges. Il faut donc être particulièrement vigilant lorsqu'on utilise cette méthode d'optimisation des charges, notamment ne pas s'en servir avec un pas de temps trop large, ou sur un temps trop long (typiquement supérieur à 50 ps, mais cela dépend également d'autres paramètres). En pratique, on utilisera toujours QEq pour équilibrer un système (une interface par exemple, dont la densité de charges n'est pas homogène). Une fois l'équilibre atteint, on fixe la valeur des charges. Pour le cas d'un système dont le paramètre de maille a déjà été relaxé par rapport aux conditions thermodynamiques désirées, on peut également se servir de QEq uniquement pour initialiser la valeur des charges, ce qui est particulièrement pratique.

### 5.1.3 Interactions à courtes distances

L'énergie de liaison est décrite avec deux termes de paire, l'un attractif et l'autre répulsif, qui dépendent à la fois de la distance et de la charge. La partie attractive du potentiel est couplée à un terme d'ordre de liaison, comme dans le cas du potentiel de Tersoff.

$$U^{short}[\{q\}, \{r\}] = \sum_i \sum_{j>i} F_c(r_{ij}) [V^R(r_{ij}, q_i, q_j) - b_{ij} V^A(r_{ij}, q_i, q_j)] \quad (172)$$

Avec  $V^R$  et  $V^A$  respectivement les termes de répulsion et d'attraction,  $b_{ij}$  le terme d'ordre de liaison, et  $F_c$  une fonction de coupure de Tersoff. On a :

$$V^R = A_{ij} \exp[-\lambda_{ij} r_{ij} + \lambda_i^*] \quad (173)$$

$$V^A = B_{ij}^* \exp(\alpha_i^*) \sum_{n=1}^3 [B_{ij}^n \exp(-\alpha_{ij}^n r_{ij})] \quad (174)$$

$\lambda_i^*$ ,  $\alpha_i^*$  et  $B_{ij}^*$  sont des fonctions qui dépendent de la charge, dérivées initialement par Yasukawa[130]. Leur expression n'est pas détaillée ici, étant donné que leur influence est presque négligeable. On pourra consulter la référence [111] pour plus de détails. Le terme attractif est composé de trois exponentielles différentes ; la flexibilité obtenue est nécessaire afin de décrire correctement l'ensemble des liaisons impliquant le carbone. Ici, on n'a utilisé qu'une seule exponentielle (et donc deux paramètres sur les six) pour décrire les liaisons impliquant le silicium et l'oxygène.

Le terme d'ordre de liaison altère l'attraction courte portée entre deux atomes en fonction de leur environnement local :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}) + b_{ij}^{\pi} \quad (175)$$

$b_{ij}^{\pi}$  capture les effets non-locaux de conjugations, importants dans les systèmes organiques. Le terme est décomposé en deux contributions, une pour le caractère radical, et l'autre prenant en compte la directionnalité des angles dièdre. On ne se sert pas de ces termes dans le cas présent.  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  représente la contribution venant de la liaison covalente :

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left\{ 1 + \left[ \sum_{k \neq i,j}^{NN} F_c(r_{ik}) \zeta(r_{ij}, r_{ik}) g_{ij}(\cos(\theta_{ijk})) \right]^{\eta_i} + P_{ij}(\Omega_i)^{\eta_i} \right\} \quad (176)$$

$$\zeta(r_{ij}, r_{ik}) = \exp[\beta_{ij}^{m_i} (r_{ij} - r_{ik})^{m_i}] \quad (177)$$

$$g_{ij}(x) = \sum_{n=0}^6 b_{n,ij} x^n \quad (178)$$

$$P_{ij}(\Omega_i) = c_0 \Omega_i + c_1 e^{c_2 \Omega_i} + c_3 \quad (179)$$



La fonction de symétrie  $\zeta(r_{ij}, r_{ik})$  affaiblit les liaisons les plus longues, comme une fonction d'écrantage. Son intensité est contrôlée par le paramètre  $\beta_{ij}$ . La fonction angulaire  $g_{ij}(\cos(\theta_{ijk}))$  est un polynôme d'ordre six, dans lequel on utilise des paramètres dont la valeur dépend des deux atomes liés, de  $b_{1,ij}$  à  $b_{6,ij}$ . Dans la plupart des cas, la fonction de coordination  $P_{ij}(\Omega_i)$  a la forme analytique présentée dans l'équation 179.  $\Omega_i$  est la coordination de l'atome central  $i$ , sans compter l'atome  $j$ . Pour les liaisons carbonées, où la dépendance sur la coordination est complexe, on utilise une spline tricubique à la place de la forme analytique.

## 6 Une procédure d'optimisation automatisée : Forcefield Optimizer

Cette section présente la procédure d'optimisation des paramètres telle qu'on l'a établie. On détaillera tout d'abord les méthodes de calcul de structure électronique utilisées pour constituer les jeux d'entraînement et de validation. Ensuite, on abordera la procédure d'optimisation à proprement parler. Finalement, on présentera le jeu de paramètres obtenu ainsi que sa fidélité aux données d'entrée.

### 6.1 *Calculs ab initio*

#### 6.1.1 Méthodes de calcul

La majeure partie des calculs *ab initio* a été réalisée avec le code de DFT à base d'ondes planes VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package)[131, 132], développé par le groupe de Kresse à l'Université de Vienne, et intégré dans l'environnement de simulation MedeA<sup>®</sup>[133]. Les effets d'échange-corrélation ont été décrits dans le cadre de la GGA, avec la fonctionnelle PBEsol, proposée par Perdew *et al.*[134]. Il s'agit d'une fonctionnelle qui améliore la description des propriétés d'équilibre des solides denses, ainsi que leurs surfaces. Les équations de Kohn et Sham ont été résolues avec la méthode PAW en utilisant des ondes planes tronquées à une énergie de 400 eV.

Lors de la phase préliminaire visant à sélectionner une méthode *ab initio* appropriée à la description de la silice, on a également utilisé une fonctionnelle hybride, HSE06[135], mixée à PBEsol. Comme on le verra par la suite, les approches de DFT basées sur la GGA ou la LDA ne permettent pas de décrire très précisément les différences d'énergie entre les polymorphes cristallins de la silice, qui peuvent être extrêmement réduites. L'utilisation d'une fonctionnelle permet de pallier ce défaut. Cependant, afin d'explorer suffisamment l'espace des phases, il a fallu réaliser des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* avec des systèmes relativement larges. Ces échelles de temps et d'espace sont pour le moment inaccessibles aux fonctionnelles hybrides, dans le cadre de bases de fonctions d'ondes planes. Cependant, notre choix de PBEsol se justifie très bien : i) la description des propriétés structurales est excellente, et ii) les différences d'énergie entre polymorphes de SiO<sub>2</sub> sont de toute manière plusieurs fois plus petites que le meilleur RMSD obtenu sur l'énergie relative avec le potentiel.

Comme on le verra par la suite, les paramètres du terme de self-énergie ont directement été fittés à partir de résultats de calculs post-Hartree-Fock. On a utilisé la théorie du cluster

couplé [12, 13] telle qu'elle est implémentée dans le code TURBOMOLE[136], avec la méthode CCSD(T) : cluster couplé incluant des simples et doubles excitations exactement prises en compte, ainsi qu'une approximation des triples excitations par théorie de la perturbation. Les orbitales moléculaires ont été modélisées avec des bases Gaussiennes quadruple zeta plus double polarisation[137] (QZVPP).

### 6.1.2 Jeux d'entraînement et de validation

Dans un processus d'optimisation, un jeu d'entraînement est utilisé pour la paramétrisation à proprement parler de la fonction, et un second jeu permet de déterminer la validité du potentiel dans des situations légèrement différentes, ce qui permet d'éviter le phénomène de surapprentissage.

Pour couvrir des situations diverses, on a inclus trois classes de systèmes dans le jeu d'entraînement : des massifs, des surfaces, et des clusters de SiO<sub>2</sub>. En fonction de la classe de système, on a extrait l'information servant à l'optimisation de trois types de calculs : des trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), des calculs simple point (SPE), ainsi que des optimisations de structures (SO). L'information utilisée pour l'apprentissage compte trois quantités : des énergies totales, des forces atomiques, ainsi que pour les structures périodiques, des tenseurs des contraintes. Le jeu complet de systèmes est présenté dans le tableau 2.

Tableau 2 – Massifs, surfaces et clusters de SiO<sub>2</sub> considérés dans les jeux d'entraînement et de validation. E, F, et S signifient respectivement énergie, vecteur de force et tenseur des contraintes.

| Système                      | Symétrie  | Calcul | Données |
|------------------------------|---|--------|---------|
| massifs de SiO <sub>2</sub>  |   |        |         |
| quartz alpha                 | <i>P</i> <sub>3<sub>1</sub>21</sub>             | AIMD   | E, F, S |
| cristobalite alpha           | <i>P</i> <sub>4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</sub> | AIMD   | E, F, S |
| stishovite                   | <i>P</i> <sub>4<sub>2</sub>/mnm</sub>           | SPE    | E, F, S |
| keatite                      | <i>P</i> <sub>4<sub>3</sub>2<sub>1</sub></sub>  | SPE    | E, F, S |
| amorphe                      | <i>P</i> <sub>1</sub>                           | SPE    | E, F, S |
| surfaces de quartz alpha     |   |        |         |
| (0001)                       | <i>P</i> <sub>1</sub>                           | AIMD   | E, F    |
| (100)                        | <i>P</i> <sub>1</sub>                           | SO     | E, F    |
| (111)                        | <i>P</i> <sub>1</sub>                           | SO     | E, F    |
| clusters de SiO <sub>2</sub> |   |        |         |
| dimère                       | <i>D</i> <sub>2h</sub>                          | SO     | E, F    |
| trimère                      | <i>D</i> <sub>3h</sub>                          | SO     | E, F    |
| trimère                      | <i>D</i> <sub>2d</sub>                          | SO     | E, F    |
| tétramère 1                  | <i>D</i> <sub>2h</sub>                          | SO     | E, F    |
| tétramère 2                  | <i>D</i> <sub>2h</sub>                          | SO     | E, F    |
| tétramère                    | <i>C</i> <sub>2v</sub>                          | SO     | E, F    |
| tétramère                    | <i>D</i> <sub>4h</sub>                          | SO     | E, F    |

Les systèmes cristallins ont été générés en utilisant la procédure suivante. La géométrie cellule unitaire a d'abord été optimisée par minimisation de l'énergie totale et des forces, par la méthode du gradient conjugué. Le critère de convergence sur les forces a été fixé à 0.02 eV/Å, et l'énergie de coupure des ondes planes a été augmentée à 520 eV pendant la minimisation. On a ensuite construit des super-structures de ces systèmes, par répétition dans les trois directions spatiales de la cellule optimisée. Finalement, on a utilisé ces systèmes pour réaliser des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* dans l'ensemble  $nVT$ , ou on s'est contenté de calculer l'énergie, les forces et le tenseur des contraintes pour une seule configuration (calcul simple point). Les dynamiques moléculaires ont été réalisées à température artificiellement élevée (1500 K), ce qui permet de visiter l'espace des configurations plus profondément qu'à température proche de l'ambiante.

Pour inclure une description de systèmes désordonnés dans notre jeu d'entraînement, on a généré une structure de silice amorphe par dynamique moléculaire classique, en utilisant le potentiel BKS - légèrement adapté à la description de la silice fondue, avec un terme répulsif "dur" lorsque  $r_{ij} \rightarrow 0$ . On a utilisé un pas de temps de 1 fs. La structure initiale était un cristal de cristobalite bêta, dont la densité est proche de celle de la silice amorphe. Le système a été chauffé de 300 K à 5000 K pendant 100 ps, dans l'ensemble  $nPT$ . Le système fondu a ensuite été gardé à une température de 5000 K pendant 200 ps, dans l'ensemble canonique. Lors d'une phase de trempe, on a ensuite porté la température du système de 5000 K à 300K, sur un temps de 300 ps. Finalement, la structure a été relaxée dans l'ensemble  $nPT$ , jusqu'à ce que la densité ait convergé sous des conditions thermodynamiques standard. Un calcul simple point de DFT a ensuite été réalisé sur le système final, en utilisant les mêmes paramètres que pour les systèmes cristallins.

Des surfaces, ainsi que de petits clusters de  $\text{SiO}_2$ , ont également été inclus dans le jeu d'entraînement, afin de décrire des situations où le silicium ou l'oxygène est en sous-coordination, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes cristallins utilisés, et rarement pour les systèmes amorphes. On a sélectionné sept oligomères ayant un degré d'oligomérisation  $n$  bas, allant de deux à quatre. Il s'agit de structures de  $(\text{SiO}_2)_n$  stables, décrites par Harkless *et al.*[138] en utilisant le potentiel TTAM[91]. Sur des structures initiales légèrement distordues, on a réalisé une série d'optimisations de géométrie afin de générer un grand nombre de configurations différentes. Finalement, trois surfaces de quartz alpha ont également été ajoutées au jeu d'apprentissage. Des dynamiques moléculaires *ab initio* et des optimisations de géométrie ont été réalisées sur les surfaces, en gelant la position des couches intérieures du système.

## 6.2 Procédure d'optimisation

### 6.2.1 Forcefield Optimizer (FFO)

L'optimisation des paramètres du potentiel a été réalisée en utilisant une procédure automatisée appelée *Forcefield Optimizer* (FFO), faisant partie de Medea®. Le FFO utilise LAMMPS comme moteur de dynamique moléculaire classique, et permet d'utiliser de nombreux algorithmes d'optimisation. Le processus complet impliquant le FFO comme moteur d'optimisation est illustré dans la figure 16. Au lieu de réaliser une seule phase d'optimisation, on a cyclé le processus en enrichissant à chaque itération les jeux d'entraînement et de validation, jusqu'à atteindre une certaine convergence.

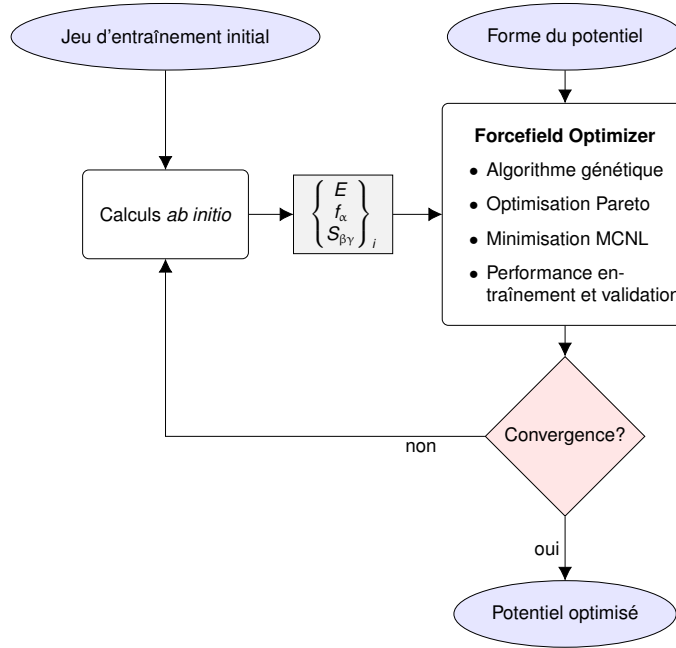


Figure 16 – Organigramme du processus complet d'optimisation d'un potentiel arbitraire, centré sur l'utilisation du FFO

### 6.2.2 Détail de la méthode d'optimisation

L'optimisation des paramètres en soit est décomposée en deux étapes majeures. Avec un jeu initial de paramètres, i) l'espace des paramètres est exploré en profondeur en utilisant un algorithme évolutionniste ii) le jeu de paramètres obtenu est optimisé en utilisant une méthode des moindres carrés non-linéaire. Lors de la première étape, on introduit de multiples fonctions objectif, selon l'approche d'optimisation de Pareto. Soit  $\{\theta\}$  une liste d'observables, pouvant être des valeurs d'énergies, ou des composantes de forces atomiques ou de contraintes. On peut écrire :

$$\theta^{MD} = a\theta^{AI} + b \quad (180)$$

Où MD signifie dynamique moléculaire, et AI *ab initio*. Lors de l'étape d'optimisation multiobjectif, on peut choisir d'utiliser la pente  $a$ , l'ordonnée à l'origine  $b$  et le coefficient de régression  $R^2$  de la fonction linéaire, en plus de la grandeur habituellement considérée, l'écart quadratique moyen (RMSD), comme objectifs séparés. Les valeurs idéales pour  $a$ ,  $b$  et  $R^2$  sont respectivement 1, 0 et 1. Lorsqu'on passe de l'optimisation multiobjectif à celle d'une fonction unique, le front de Pareto final est considéré. Un jeu de paramètres,  $\{\eta_i^P\}$ , est sélectionné de cette manière :

$$\{\eta_i^P\} = \max_{PF} \left( \sum_j^{n_{OF}} S_j \right) \quad (181)$$

La fonction max évalue l'ensemble des points du front de Pareto (PF).  $S_j$  est le score normalisé d'un jeu de paramètres pour une fonction objectif donnée (OF).  $n_{OF}$  est le nombre total de fonctions objectif.

Par la suite, une méthode standard de moindres carrés non-linéaire est utilisée pour minimiser l'équation suivante :

$$\Gamma(\{\eta_i\}) = w_E \Delta E + w_F \Delta F + w_S \Delta S \quad (182)$$

par rapport aux paramètres  $\{\eta_i\}$ , où

$$\Delta E = \frac{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} |E_{c,i}^{MD} - E_{c,i}^{AI}|^2}}{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} (E_{c,i}^{AI})^2}}$$

$$\Delta F = \frac{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} |F_{c,i}^{MD,\alpha} - F_{c,i}^{AI,\alpha}|^2}}{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} (F_{c,i}^{AI,\alpha})^2}} \quad (183)$$

$$\Delta S = \frac{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^N \sum_{\beta,\gamma} |S_{c,i}^{MD,\beta\gamma} - S_{c,i}^{AI,\beta\gamma}|^2}}{\sqrt{\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{i=1}^N \sum_{\beta,\gamma} (S_{c,i}^{AI,\beta\gamma})^2}}$$

$w_{E,F,S}$  sont des coefficients de pondération ajustables sur les énergies, les forces et les contraintes.  $N_c$  est le nombre total de configurations.  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  représentent les différentes composantes des vecteurs de forces et des tenseurs de contraintes.

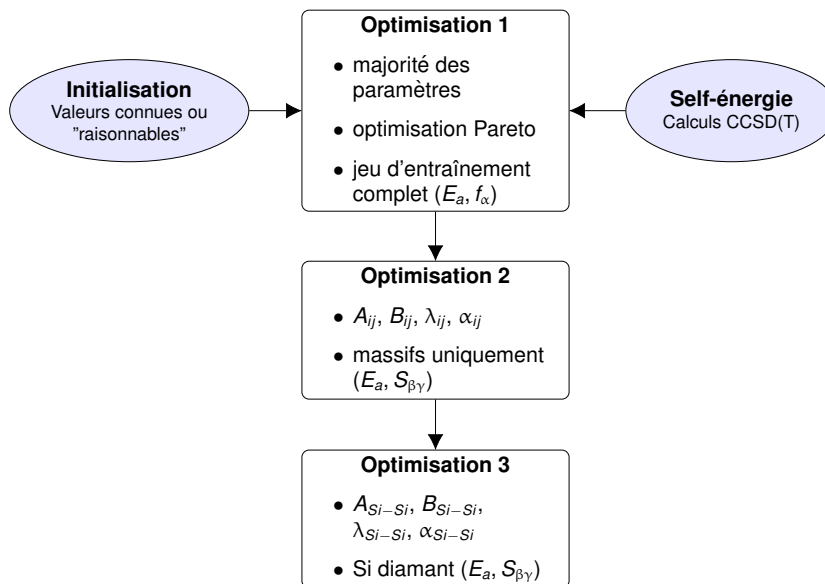


Figure 17 – Détail du processus d'optimisation appliqué à COMB3

Optimiser tous les paramètres de la forme fonctionnelle de COMB3 en une seule étape ne donne pas de bons résultats, parce que i) l'espace des paramètres est très étendu, ii) certains termes de la forme fonctionnelle sont corrélés. C'est pourquoi une optimisation automatique

en une étape unique retire aux différents termes du potentiel leur sens physique. On a donc optimisé les paramètres en cinq étapes distinctes, reprises dans la figure 17 :

1. Initialisation des paramètres. Les valeurs initiales de ceux liés aux interactions courte portée et au terme d'ordre de liaison ont été obtenues en examinant la paramétrisation du potentiel de Tersoff pour  $\text{SiO}_2$  par Munetoh *et al.*[94], ainsi que celle de COMB2. Les autres paramètres ont été initialisés à des valeurs raisonnables, dont l'ordre de grandeur est pris comparable aux paramétrisation de COMB3 pour d'autres éléments[103].
2. Les paramètres de la série de Taylor sont directement obtenus par calculs CCSD(T), en fittant l'énergie d'un atome isolé en fonction du nombre d'électrons avec un polynôme quadratique ou quartique.
3. Optimisation des autres paramètres en utilisant le jeu d'entraînement complet. L'optimisation se fait par rapport aux énergies et aux forces.
4. Nouvelle optimisation des quatre paramètres d'interaction à courte portée, en n'utilisant que les systèmes massifs et en fittant par rapport aux énergies et aux tenseurs de contraintes, afin d'améliorer la description des propriétés structurales.
5. Nouvelle optimisation des paramètres courte portée dans le cas d'interaction Si-Si, en utilisant un système de silicium diamant à l'équilibre, et en fittant par rapport à l'énergie et au tenseur de contraintes.

Lorsqu'on utilise des énergies totales obtenues par calcul VASP pour optimiser les paramètres d'un potentiel, il faut prêter attention à la référence. Il est impératif d'utiliser la même référence pour le cas d'un atome isolé et neutre. Pour un potentiel comme COMB3, cette énergie vaut zéro par définition. Dans le cas de VASP, l'énergie totale fait référence à celle d'atomes isolés, sphériques, sans polarisation de spin (sans subdivision de multiplet), calculée avec le potentiel PAW correspondant. Ainsi, pour des composés à couche ouverte, il s'agit d'appliquer un décalage, équivalent à l'énergie de l'atome isolé avec polarisation de spin sans restriction à une géométrie sphérique. La valeur de ce décalage est de 1.5756 eV pour l'oxygène, et 0.8224 eV pour le silicium.

### 6.2.3 Jeu de paramètres obtenu

Pour l'interaction O-O, nous avons utilisé les paramètres originaux[103] afin de garantir une compatibilité avec les paramétrages précédents. Cependant, il faut remarquer qu'il a été indispensable de modifier la valeur du rayon de coupure pour l'interaction O-O, de 2.4 – 2.8 Å, à 1.8 – 2.2 Å. Cette modification a un sens physique, étant donné que les liaisons O-O sont beaucoup plus courtes que les valeurs précédentes. Dans la silice vitreuse, la distance entre deux atomes d'oxygène est d'environ 2.65 Å[139]. On a remarqué qu'utiliser un rayon de coupure plus élevé que la valeur expérimentale de la distance O-O influe fortement sur les propriétés calculées (densité et autres propriétés structurales notamment), à travers le terme d'ordre de liaison principalement. Il est néanmoins tout à fait possible d'utiliser une valeur élevée pour le rayon de coupure O-O, mais cela nécessite de re-paramétrer entièrement l'interaction O-O. Dans notre cas, on a choisi de conserver le plus haut degré de compatibilité avec les précédents paramétrages de COMB3. Il faut également remarquer que cette modification n'affectera que les systèmes contenant des liaisons O-O comme l'ozone,

le dioxygène, ou les peroxydes. À notre connaissance, COMB3 n'a pour l'instant pas été paramétré pour ces composés.

Une fois que le cycle d'optimisation est terminé, la fidélité du jeu de paramètres obtenu par rapport aux données d'entrée est évaluée. Les quatre critères finaux sont calculés ( $a$ ,  $b$ ,  $R^2$  et le RMSD). On trace également des graphiques présentant les différents observables de référence d'origine opposés à ceux calculés avec le potentiel (graphique AI/MD).

La figure 18 présente quatre graphiques AI/MD pour les étapes d'optimisation 3 et 4. Deux de ces graphiques opposent des énergies par atome, et les deux autres des composantes de forces et de contraintes. Les quatre critères sont également affichés. Globalement, l'énergie par atome des oligomères est surestimée. Par contre, les systèmes massifs et les surfaces sont très bien décrits. Les valeurs des différents paramètres sont présentées dans les tableaux 3 et 4.

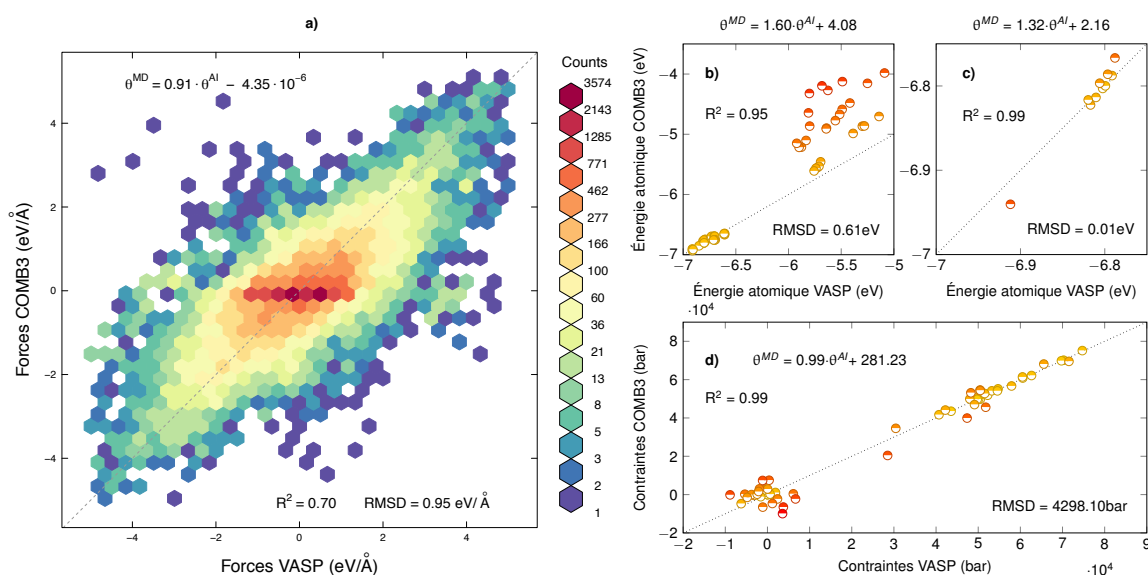


Figure 18 – Graphiques AI/MD des deux étapes d'optimisation principales. a) Comparaison des forces pour l'étape 3. Les couleurs représentent le nombre de points dans chaque hexagone. b) et c) Énergie par atome pour les étapes 3 et 4, respectivement. d) Comparaison des contraintes pour l'étape 4. Sur chaque graphique, la ligne grisée et pointillée représente la fonction  $\theta^{MD} = \theta^{AI}$ . La couleur dans les graphiques b), c) et d) correspond à la déviation.

## 7 Performance du potentiel : propriétés statiques et dynamiques

Ayant obtenu de bons résultats concernant la fidélité de la nouvelle paramétrisation au jeu d'entraînement, on va maintenant calculer un ensemble de propriétés diverses afin d'évaluer la qualité du potentiel, ainsi que son domaine d'application.

Tableau 3 – Paramètres à un type d'atome de COMB3 pour SiO<sub>2</sub>.

| Paramètres  | Si         | O          |
|-------------|------------|------------|
| $\chi$      | 1.199 82   | 6.599 63   |
| $J$         | 5.779 54   | 5.955 10   |
| $K$         | 0.000 00   | 0.760 43   |
| $L$         | 0.000 00   | 0.009 39   |
| $\zeta$     | 1.993 643  | 1.371 794  |
| $Z$         | 2.125 065  | -1.539 170 |
| $D_L$       | 1.187 223  | 0.007 660  |
| $D_U$       | -1.304 960 | -1.213 951 |
| $Q_L$       | -4         | -2         |
| $Q_U$       | 4          | 6          |
| $q_{min}$   | -4         | -2         |
| $q_{max}$   | 4          | 6          |
| $\lambda^*$ | 0.089 927  | 5.295 119  |
| $\alpha^*$  | 0.510 519  | 3.258 854  |
| $m$         | 1          | 1          |
| $n$         | 0.787 34   | 1.000 00   |

## 7.1 Propriétés statiques

### 7.1.1 Description structurale de systèmes cristallins

On commence par évaluer l'aptitude du potentiel à reproduire la densité ainsi que certains autres aspects structuraux et énergétiques de neuf polymorphes de SiO<sub>2</sub>. Ces neuf systèmes sont représentés dans la figure 19. Pour chaque système, on a calculé la densité par dynamique moléculaire dans l'ensemble  $nPT$ , à des conditions thermodynamiques où le matériau est stable ou métastable. La majeure partie des simulations a donc été réalisée à des conditions standard ( $T_0 = 298.15$  K,  $P_0 = 1$  atm), sauf dans le cas des phases bêta, qui sont instables à température ambiante. On a donc changé la température d'équilibre pour ces trois phases : 1000 K pour le quartz bêta, 1300 K pour la tridymite bêta, et 1700 K pour la cristobalite bêta. On a utilisé l'équilibrage de charges, et la densité ( $\rho^T$ ) a été échantillonnée pendant 10 ps, une fois l'équilibre thermodynamique atteint. On a également calculé la densité ( $\rho_0$ ) et l'énergie totale ( $E_0$ ) à température nulle, afin de comparer nos résultats avec nos données *ab initio*. Pour cela, on a tracé des courbes énergie-volume, en ne considérant qu'une déformation isotropique et sans minimiser l'énergie, afin de ne pas engendrer de changement de phase involontaire, ce qui arrive par exemple pour le quartz bêta : la symétrie hexagonale est rompue, en faveur du cristal trigonal propre au quartz alpha.

Afin de pouvoir comparer les performances de notre potentiel à celles de méthodes similaires, on a réalisé des simulations de dynamique moléculaire en utilisant d'autres modèles. On a choisi quatre potentiels, qui ont tous un formalisme différent : (i) BKS[55] (potentiel de paire avec un terme de Coulomb, une répulsion exponentielle, et un terme en  $r^{-6}$  pour la description de la dispersion), (ii) COMB2[102] : la forme fonctionnelle est relativement similaire à celle de notre potentiel, mais les auteurs ont suivi une autre approche d'optimisation, (iii) le paramétrage du potentiel de Tersoff par Munetoh *et al.*[94] un potentiel à  $N$ -corps



Tableau 4 – Paramètres à deux types d'atomes de COMB3 pour SiO<sub>2</sub>.

| Paramètres | Si-Si      | Si-O       | O-Si       | O-O        |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| $\lambda$  | 2.606 093  | 3.103 240  | 3.103 240  | 5.295 119  |
| $\alpha$   | 1.769 593  | 2.046 672  | 2.046 672  | 3.258 854  |
| $A$        | 2390.1920  | 1378.5063  | 1378.5063  | 4956.3390  |
| $B$        | 513.2470   | 450.0000   | 450.0000   | 688.1635   |
| $\beta$    | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.000 000  | 3.258 854  |
| $b_0$      | 0.057 289  | 0.057 289  | 1.169 784  | 0.856 557  |
| $b_1$      | 0.191 259  | 0.191 259  | 2.653 276  | 1.826 597  |
| $b_2$      | 0.158 980  | 0.158 980  | 1.313 542  | -0.204 688 |
| $b_3$      | -0.001 448 | -0.001 448 | -0.275 894 | -5.652 039 |
| $b_4$      | -0.000 597 | -0.000 597 | -0.048 044 | 1.257 097  |
| $b_5$      | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.000 000  | 16.001 640 |
| $b_6$      | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.000 000  | 14.177 830 |
| $c_0$      | 0.000 000  | -0.049 540 | 0.896 442  | 0.000 000  |
| $c_1$      | 0.000 000  | -0.013 939 | 0.025 857  | 0.000 000  |
| $c_2$      | 0.000 000  | -1.000 000 | -1.000 000 | 0.000 000  |
| $c_3$      | 0.000 000  | 0.186 960  | 0.000 231  | 0.000 000  |
| $P^X$      | -1.226 449 | 0.001 252  | 0.860 331  | 1.966 411  |
| $P^J$      | 2.000 000  | 2.000 000  | 0.065 349  | 2.521 788  |
| $A^\xi$    | 0.50       | 0.50       | 0.50       | 0.25       |
| $A^J$      | 0.50       | 0.50       | 0.50       | 0.25       |
| $R$        | 2.50       | 2.06       | 2.06       | 1.80       |
| $S$        | 2.80       | 2.37       | 2.37       | 2.20       |

standard qui néglige complètement l'interaction électrostatique (description entièrement covalente de SiO<sub>2</sub>), et (iv) ReaxFF[96], un potentiel réactif à charge variable capable de décrire les différentes liaisons chimiques. Tous les calculs ont été réalisés avec LAMMPS, en utilisant reax/c[140] pour ReaxFF, une implémentation c++ du potentiel. Nos résultats pourraient également être comparés à d'autres études sur le polymorphisme de la silice, à différents niveaux de théorie : Demuth *et al.*[141] ont réalisé des calculs *ab initio* LDA et GGA, Xiao *et al.*[142] ont utilisé l'approximation des phases aléatoires non-auto-cohérente, et plus récemment Hay *et al.*[143] ont atteint une précision sous-chimique sur la différence d'énergie entre quartz et cristobalite, par calculs de Monte Carlo diffusionnel à réseau régularisé.

Les résultats sont listés dans les tableaux 5 et 6. La densité à température nulle doit être directement comparée aux densités obtenues en DFT. On remarque que l'accord est excellent, un résultat qui met en confiance sur la capacité du potentiel à reproduire des résultats de calculs *ab initio*. La densité à température finie doit être comparée aux données expérimentales, et l'accord entre les deux est excellent pour la plupart des polymorphes. La keatite, le quartz bêta et la stishovite livrent des informations sur le domaine de validité du potentiel. La densité calculée pour la keatite (stishovite) aux conditions standard est plus haute (basse) de  $\sim 7\%$  par rapport à la valeur expérimentale, même si la structure interne (géométrie, symétrie) est fidèlement représentée. La stishovite est une phase rutilite haute température haute pression, les atomes de silicium ont donc une coordinence hexagonale, ce qui rend difficile pour un potentiel la bonne description de cette phase en même temps

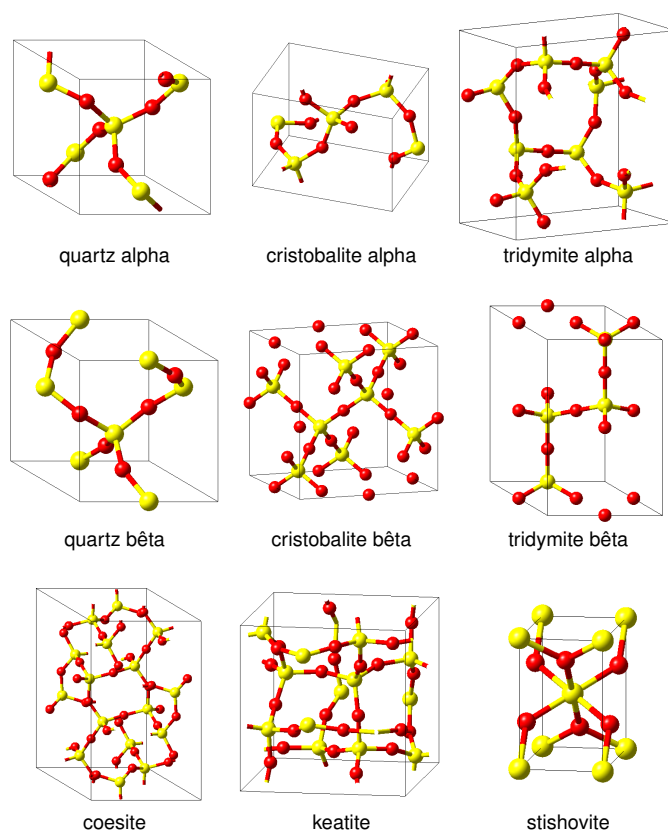


Figure 19 – Neuf polymorphes cristallins de la silice.

que celle des tectosilicates. COMB3 décrit relativement bien cette phase, principalement grâce à sa fonction angulaire polynomiale, qui donne beaucoup de liberté, et parce que nous avons explicitement inclus la stishovite dans le jeu d'entraînement, afin de donner quelques indications à l'optimiseur. Pour le quartz bêta, la densité est trop haute, de  $\sim 5\%$ . Mais surtout, sa configuration relaxe rapidement à une structure similaire à celle du quartz alpha, qui partage sa forme trigonale (on n'applique aucune contrainte de symétrie à nos calculs dans l'ensemble  $nPT$ ). L'incapacité du potentiel à décrire correctement cette phase haute température marque ses limitations dans la description de la stabilité des phases.

La différence d'énergie entre les différents polymorphes de  $\text{SiO}_2$  est faible, de l'ordre de 1 meV/atome. Ces subtilités ne sont généralement pas correctement reproduites en dynamique moléculaire classique, sauf si le potentiel a été spécialement optimisé dans le but de reproduire ces légères différences, ce qui peut mener à de larges déviations pour la description d'autres systèmes (sur-entraînement). Comme remarqué précédemment, le RMSD minimum obtenu sur le jeu d'entraînement réduit (voir figure 18) est de 10 meV/atome - un ordre de grandeur de plus que les variations de l'énergie de cohésion.

Le quartz alpha est la forme la plus stable de  $\text{SiO}_2$  à l'ambiante, il est ainsi considéré comme l'état fondamental. On compare ici des résultats obtenus par DFT et par dynamique moléculaire classique, avec différents potentiels. La fonctionnelle d'échange-corrélation PBE-sol elle-même ne décrit pas correctement l'ordre de stabilité des polymorphes, et donne la cristobalite alpha comme état fondamental, suivie par la tridymite alpha. Des calculs de DFT hybride, en utilisant par exemple la fonctionnelle HSE06[135], ou B3-LYP avec une base localisée afin de réduire le coût de calcul, donne l'ordre correct[144]. Notre paramétrisation de COMB3 ne donne pas le quartz alpha comme état fondamental; la coesite est légèrement

Tableau 5 – Paramètres de structure, charge atomique, densité et énergie totale par formule chimique du quartz alpha, ainsi que les énergies relatives de huit polymorphes de SiO<sub>2</sub>, calculés en utilisant COMB3.

| Polymorphe         | Symétrie                                     | a <sub>0</sub> , b <sub>0</sub> , c <sub>0</sub> (Å) | q <sub>Si</sub> (e) | ρ <sup>T</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) | ρ <sub>0</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) | E <sub>0</sub> (eV/SiO <sub>2</sub> ) |
|--------------------|--|--|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| quartz α           | P <sub>3</sub> <sub>1</sub> 21               | 4.965, 5.464   | 1.017               | 2.659                               | 2.566                               | -20.8878                              |
| quartz β           | P <sub>6</sub> <sub>2</sub> 22               | 5.048, 5.537   | 1.013               | 2.657                               | 2.449                               | 0.0753                                |
| crystalbite α      | P <sub>4</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 | 4.997, 6.956   | 1.006               | 2.398                               | 2.298                               | 0.0678                                |
| crystalbite β      | Fd-3m  | 7.438  | 1.005               | 2.200                               | 1.940                               | 0.4239                                |
| tridymite (MX-1) α | Cc   | 5.112, 8.782, 8.389                                  | 1.002               | 2.319                               | 2.120                               | 0.2073                                |
| tridymite β        | P <sub>6</sub> <sub>3</sub> /mmc             | 5.260, 8.590   | 1.005               | 2.226                               | 1.939                               | 0.4224                                |
| coesite            | C2/c   | 7.144, 12.326, 7.118                                 | 1.033               | 2.964                               | 2.938                               | -0.0396                               |
| keatite            | P <sub>4</sub> <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub>   | 7.509, 8.666   | 1.009               | 2.672                               | 2.450                               | 0.1362                                |
| stishovite         | P <sub>4</sub> <sub>2</sub> /mnm             | 4.286, 2.741   | 1.040               | 3.987                               | 3.963                               | 1.4187                                |

Tableau 6 – Densité et énergie totale par formule chimique du quartz alpha, ainsi que les énergies relatives de huit polymorphes : valeurs expérimentales, calculs *ab initio* et de dynamique moléculaire classique avec quatre potentiels différents.

| Polymorphe         | ρ <sub>0</sub> |            | ρ <sup>T</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) |       |        |         | E <sub>0</sub> (eV/SiO <sub>2</sub> ) |          |          |          |          |
|--------------------|----------------|------------|-------------------------------------|-------|--------|---------|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                    | DFT            | Expt.      | BKS                                 | COMB2 | ReaxFF | Tersoff | DFT                                   | BKS      | COMB2    | ReaxFF   | Tersoff  |
| quartz α           | 2.577          | 2.649[145] | 2.560                               | 2.832 | 2.586  | 2.446   | -24.6666                              | -58.2081 | -20.7612 | -23.0148 | -20.0934 |
| quartz β           | 2.402          | 2.534[145] | 2.472                               | 2.733 | 2.599  | 2.357   | 0.0180                                | 0.1164   | 0.2562   | -0.0585  | 0.0420   |
| crystalbite α      | 2.264          | 2.332[146] | 2.406                               | 2.721 | 2.202  | 2.137   | -0.0060                               | 0.2934   | 0.2514   | -0.0174  | 0.0024   |
| crystalbite β      | 1.942          | 2.175[147] | 2.193                               | 2.421 | 2.240  | 2.012   | 0.0321                                | 0.3105   | 0.7986   | -0.0516  | 0.4230   |
| tridymite (MX-1) α | 2.138          | 2.310[148] | 2.445                               | 2.533 | 2.202  | 2.069   | -0.0027                               | 0.1092   | 0.4845   | -0.0255  | 0.0300   |
| tridymite β        | 1.941          | 2.211[149] | 2.312                               | 2.476 | 2.229  | 2.032   | 0.0237                                | 0.2655   | 0.8226   | -0.0447  | 0.0072   |
| coesite            | 2.861          | 2.918[150] | 2.845                               | 2.956 | 2.903  | 2.733   | 0.0516                                | -0.0219  | 0.0126   | 0.0405   | 0.0435   |
| keatite            | 2.398          | 2.499[151] | 2.506                               | 2.769 | 2.589  | 2.322   | 0.0180                                | 0.0132   | 0.3324   | 0.0042   | 0.0381   |
| stishovite         | 4.229          | 4.283[152] | 4.326                               | 3.330 | 2.767  | 3.907   | 0.1746                                | -0.0363  | 3.2649   | 4.6524   | 1.4652   |

plus stable. La tendance générale est cependant correcte : les phases alpha sont plus stables que les phases hautes températures bêta, et la stishovite est nettement moins stable que tous les autres polymorphes. Les différences d'énergie de cohésion ne sont clairement pas du même ordre de grandeur que pour la DFT : il s'agit d'un trait de caractère de tous les potentiels qu'on a étudiés. Deux d'entre eux seulement donnent le bon ordre de stabilité : Tersoff et COMB2. Ce dernier a été paramétré en considérant l'ordre de stabilité comme un paramètre explicite, en utilisant des fonctions de correction pour ajuster les valeurs. Cependant, les densités prédites par ces deux modèles sont éloignées des valeurs expérimentales. Il faut également remarquer qu'en principe, la stabilité d'une phase doit être décrite par l'énergie libre de Gibbs, alors que les remarques ci-dessus sont uniquement basées sur des calculs de l'énergie totale. Ainsi, on peut s'attendre à quelques déviations par rapport à l'ordre de stabilité expérimental à cause de cette simplification.

En guise de conclusion, on peut dire que cette paramétrisation de COMB3 donne une description satisfaisante des différents polymorphes de SiO<sub>2</sub>. Les densités sont très proches des valeurs expérimentales ou *ab initio*, et l'ordre de stabilité est raisonnablement bien reproduit.

### 7.1.2 Energie de surface

L'approche de charge variable de COMB3 permet de décrire avec précision des systèmes où la distribution de charge est anisotropique, comme dans le cas de surfaces libres, ou d'interfaces. On a calculé l'énergie de surface du quartz alpha dans la direction (0001), pour trois cas différents. La surface clivée est connue pour être hautement réactive, due à ses liaisons pendantes. Deux motifs de reconstruction ont été considérés, estimés comme étant les formes les plus stables[153] : un motif dense (1 × 1), et un motif (2 × 2). Afin d'obtenir rapidement des systèmes présentant ces motifs de reconstruction, on a utilisé la procédure de Chen *et al.*[153]. À partir d'une surface (0001) clivée de quartz terminée par des atomes d'oxygène, on a réalisé un recuit simulé jusqu'à une température de 1400 K, à un rythme de 50 K/ps, en utilisant le potentiel de BKS. En échantillonnant la structure à différentes températures, on a obtenu directement les deux motifs de reconstruction recherchés. Les systèmes ont ensuite été recuits à faible température, puis leur énergie potentielle a été minimisée, en utilisant à la fois COMB3 et BKS. L'énergie de surface de la structure minimisée s'écrit :

$$E_S = \frac{E - NE_a}{2A} \quad (184)$$

Avec  $N$  le nombre d'atomes dans le système,  $E_a$  l'énergie de cohésion, et  $A$  l'aire de la surface. Dans la figure 20, on compare nos résultats à différentes études *ab initio*[154, 153, 155], et à des valeurs obtenues avec ReaxFF[156].

L'énergie de surface prédite par COMB3 est en bon accord avec les données *ab initio*. La surface clivée, très réactive, a une énergie de 2.07 J/m<sup>2</sup>, proche des 2.22 J/m<sup>2</sup> obtenus avec la fonctionnelle PBE. D'une manière générale, pour ce qui est des surfaces reconstruites, on obtient un bon accord avec les différents calculs de DFT. ReaxFF suit la même tendance, et donne une bonne description des énergies de surface. BKS surestime l'énergie de surface en absence de reconstruction, ce qui mène à un système encore plus réactif. Dans le cas de BKS, la reconstruction est immédiate, même si on se contente d'une minimisation de l'énergie. Cependant, la tendance globale concernant la stabilité des surfaces est bien reproduite.

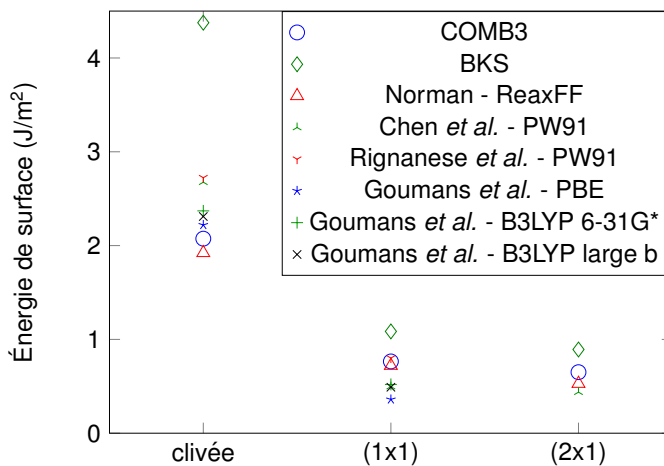


Figure 20 – Énergie de surface, dans le cas de la surface (0001) du quartz alpha, en considérant trois géométries : la surface clivée, et deux motifs de reconstruction. Différentes méthodes sont comparées : la DFT-GGA[154, 153, 155], la DFT hybride[154], ReaxFF[156], BKS et COMB3.

## 7.2 Propriétés dynamiques

Pour aller plus loin dans la validation de notre potentiel, on a calculé les propriétés dynamiques de phases cristallines et amorphes de la silice. Tout d'abord, on a évalué la densité d'états vibrationnels (VDOS) du quartz alpha et de la silice amorphe, à température ambiante. Ensuite, on s'est intéressé à la conductivité thermique de ces deux mêmes phases.

### 7.2.1 Densité d'états vibrationnels

La densité d'états a été obtenue par évaluation des corrélations dans les positions atomiques, méthode présentée dans la sous-partie 3.2.2. Les positions atomiques ont été échantillonnées pendant 10 ps dans l'ensemble microcanonique, une fois le système à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas de la phase amorphe, on a moyenné nos résultats sur trois systèmes différents. Afin d'établir une référence solide, on a également calculé la densité d'états vibrationnels du quartz alpha en DFT, avec la fonctionnelle PBEsol, en utilisant le code MedeA-Phonon[157], basé sur une approche perturbative. Les résultats sont présentés dans les figures 21 et 22 ; ceux portant sur la silice amorphe sont comparés à des valeurs expérimentales de diffusion inélastique de neutrons[158], et à d'autres obtenues par calculs *ab initio*[159], par dynamique moléculaire de Car et Parrinello[160] (CPMD).

D'une manière générale, l'accord entre COMB3 et la référence, DFT ou expérimentale, est très bon. Dans le cas du quartz alpha, les modes rigides de basse fréquence (RUM, pour rigid-unit modes en anglais), responsables des mouvements rigides de tétraèdres, sont correctement décrits. Les pics à 11.4 et 23.1 THz sont également fidèlement représentés. À des fréquences élevées, la structure en double pics provient du mouvement d'étirement dans un même tétraèdre. À 34.6 THz, les quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  se déplacent ensemble par rapport à l'atome de silicium central. À 32 THz, une paire d'oxygènes vibrent en opposition de phase par rapport à la seconde paire. La position de ces

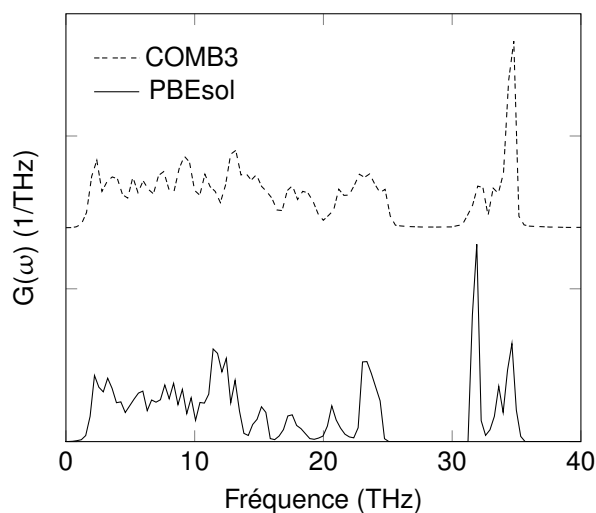


Figure 21 – Densité d'états vibrationnels du quartz alpha à température ambiante calculée par DFT, et avec COMB3.

deux pics est correctement décrite, bien que leurs intensités soient échangées.

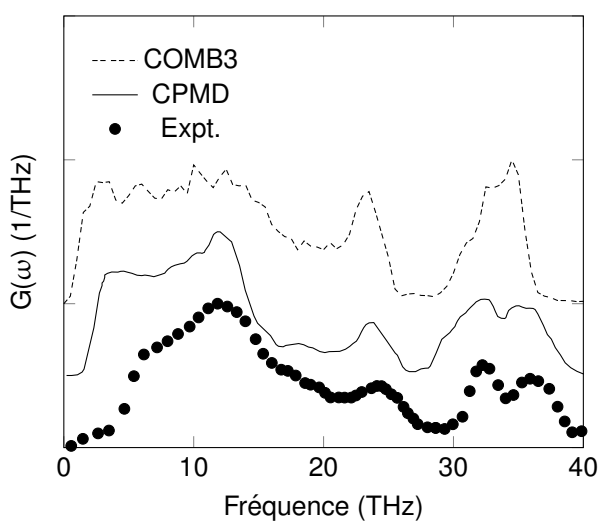


Figure 22 – Densité d'états vibrationnels de la silice amorphe à température ambiante : résultats théoriques (COMB3 et CPMD), et valeurs expérimentales.

Les principaux éléments de la densité d'états vibrationnels de la silice amorphe sont bien reproduits. On a normalisé les résultats de chaque jeu de données par sa valeur maximale, afin de pouvoir comparer directement. Expérimentalement, on observe deux pics à environ 12 et 24 THz, associés respectivement aux modes de "rocking" et de "bending", qui sont bien décrits par COMB3. La structure en double pics à 32 – 36 THz, qui correspond aux modes d'étirement, est légèrement trop peuplée. La position des pics est cependant correcte. Le pic de modes basse fréquence à environ 3 THz, invisible expérimentalement à cause d'une résolution insuffisante[161], est très bien représenté.

### 7.2.2 Conductivité thermique de systèmes massifs

On a choisi de déterminer l'évolution de la conductivité thermique du quartz alpha dans la direction  $[0001]$  par rapport à la température, afin de pouvoir comparer directement nos résultats avec des données expérimentales disponibles[162]. On a également évalué la conductivité thermique de la phase amorphe à température ambiante. Pour ce faire, on a réalisé un ensemble de simulations RNEMD, méthode décrite dans la sous-section 3.2.4.

Le système considéré a tout d'abord été amené à l'équilibre dans l'ensemble  $nPT$ , aux conditions thermodynamiques standard ( $T_0 = 300$  K,  $P_0 = 1$  atm), puis équilibré pendant 500 ps dans l'ensemble canonique. La simulation RNEMD à proprement parler a consisté en l'échantillonnage de la température dans  $n$  tranches du système perpendiculaires à la direction de transport, dans l'ensemble micro-canonique, sur une durée allant de 1 à 2 ns - en fonction de la convergence du gradient. Lors de ce temps, les énergies cinétiques atomiques maximales et minimales de la première et de la  $1 + n/2$ -ième tranche ont été échangées à une allure fixe. Le processus est décrit dans la figure 23. Afin de prendre en compte les effets de taille sur la conductivité thermique, on a considéré entre trois et quatre systèmes de tailles différentes, afin de pouvoir extrapoler à taille infinie en utilisant la procédure décrite dans la sous-section 3.2.4.

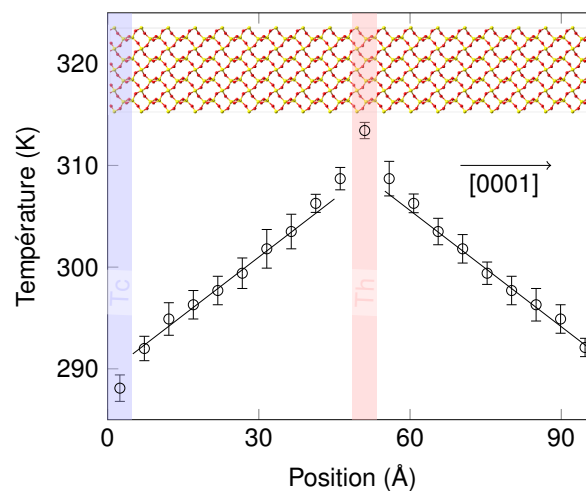


Figure 23 – Représentation schématique de la décomposition spatiale d'un système composé de quartz alpha utilisée lors des simulations RNEMD.

Les résultats obtenus pour le quartz alpha sont présentés sur la figure 24. Ils sont comparés à des valeurs obtenues avec le potentiel BKS, ainsi qu'à des données expérimentales estimées à partir de mesures de la diffusivité thermique. L'accord avec l'expérience est très bon. La conductivité décroît lorsque la température augmente, une conséquence directe de l'augmentation du nombre de processus de diffusion inélastiques. À 300 K et 800 K, nos valeurs sont même en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs obtenues avec BKS sont issues de l'étude de Yoon *et al.*[163]; malheureusement, il n'y a pas de valeurs entre 300 K et 400 K. BKS semble donner d'assez bons résultats. Le comportement par rapport à la température a cependant l'air incorrect, ce qui pourrait être une conséquence de l'incertitude sur le calcul numérique.

Dans le cas de la silice amorphe, on a obtenu une valeur de  $\kappa = 1.455$  W/m/K,

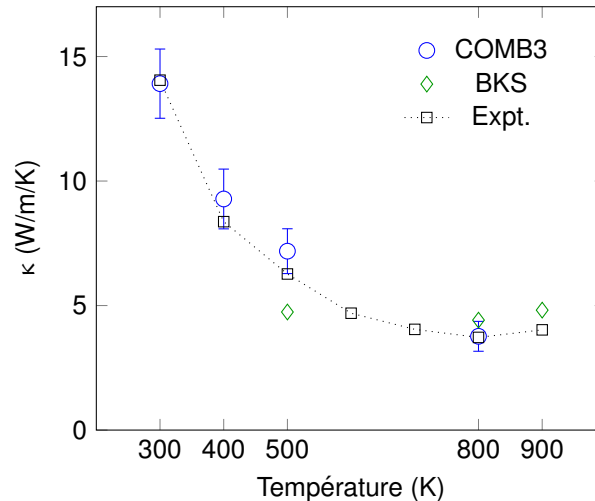


Figure 24 – Conductivité thermique du quartz alpha dans la direction[0001] par rapport à la température : résultats obtenus avec les potentiels COMB3, BKS[163], et valeurs expérimentales[162].

avec une incertitude de  $\pm 0.044$  W/m/K. La gamme de valeurs expérimentales va de 1.3 à 1.5 W/m/K[164, 165, 166, 167]. Plusieurs études rapportent des valeurs calculées à l'aide d'autres potentiels empiriques. Dans une publication récente, Larkin[168] rapporte une valeur d'environ 2.1 W/m/K obtenue avec BKS, par calcul EMD. Shenogin[169] obtient une valeur similaire avec le même potentiel et la méthode NEMD. Yeo[170], par simulation RNEMD, rapporte une valeur de 2.13 W/m/K avec BKS, et de 1.19 W/m/K avec le potentiel de Tersoff. Il a été reconnu que BKS n'est pas capable de reproduire les propriétés vibrationnelles de la silice amorphe[171], surtout à basses fréquences. On montre ici que COMB3 donne de très bons résultats en accord avec les observations expérimentales pour la conductivité thermique du quartz alpha à température ambiante.

### 7.3 Un exemple : propriétés thermiques de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>

Encouragés par la précision de cette nouvelle paramétrisation, dans sa capacité à prédire des propriétés structurales, énergétiques et vibrationnelles de phases pures, on présente maintenant des résultats sur le transport thermique à travers l'interface formée entre un semi-conducteur et un oxyde. Comme énoncé précédemment, le formalisme de COMB3 est adapté à la description de structures hétérogènes notamment grâce au concept de charge variable et à la généralité de sa forme fonctionnelle. Nous avons calculé la résistance thermique d'interface, aussi appelée résistance de Kapitza, à l'interface entre le silicium cristallin et la silice amorphe. Cette interface existe dans pratiquement tous les dispositifs de micro-électronique à base de silicium comme les transistors, où la gestion de la chaleur est une préoccupation de plus en plus importante, notamment lorsque la taille caractéristique des systèmes descend en dessous de 10 nm. Ainsi, il est absolument essentiel de pouvoir caractériser quantitativement cette interface à l'échelle atomique, afin de comprendre les mécanismes de transport thermique sous-jacents.



### 7.3.1 Modélisation du système

Comme modèle structurel, on a choisi un système périodique constitué d'une couche de silice amorphe d'une épaisseur de  $16 a_0$  enchâssée dans du silicium cristallin.  $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille du silicium cristallin, à température ambiante. Le système entier fait 30 nm de long, et contient deux interfaces. Comme remarqué précédemment par Chen *et al.*[172], la topologie microscopique de l'interface c-Si/a-SiO<sub>2</sub> (c pour cristal, a pour amorphe) influence fortement la valeur de la résistance de Kapitza ; on a ainsi calculé une valeur moyenne en utilisant les deux interfaces du système. Afin de pouvoir associer un système cristallin et un second désordonné, on a préparé plusieurs amorphes selon une procédure de fonte et de trempe. L'échantillon présentant la plus faible discordance de réseau proportionnelle dans le plan ( $xy$ ) avec le silicium cristallin a été sélectionné, afin de minimiser la tension dans l'interface résultante. La partie amorphe a ensuite été associée à un système de silicium cristallin. On a initialement laissé un écart de  $1.5 \text{ \AA}$  entre les deux phases afin d'éviter les recouvrements d'atomes. Le système entier a par la suite été recuit à 2000 K et à pression ambiante dans l'ensemble  $nPT$ , en optimisant périodiquement les charges atomiques sur une courte durée de 20 ps. Les interfaces obtenues sont lisses et abruptes à l'échelle atomique, ce qui n'est probablement pas ce qu'on pourrait attendre d'une interface entre un semi-conducteur et son oxide. Une zone sous-stoechiométrique dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 1.6 nm est observée expérimentalement[173]. Afin d'obtenir un système plus proche de la réalité, on a recuit un de nos échantillons à une température de 1500 K pendant 500 ps, tout en optimisant les charges atomiques toutes les 100 fs. Lors de ce recuit, l'oxygène diffuse dans la matrice cristalline, générant du désordre local. À l'issue de ce processus, on obtient des interfaces diffuses faites d'une couche de protoxyde d'environ un nanomètre d'épaisseur.

### 7.3.2 Densité d'états vibrationnels localisée

Dans le cas des interfaces lisses, on s'est tout d'abord intéressé à l'évolution de la densité d'états vibrationnels par rapport à la distance à l'interface. En utilisant une approche similaire à celle rapportée dans la sous-partie 7.2.1, on a calculé la densité d'états dans de fines couches de  $2 \text{ \AA}$  d'épaisseur et parallèles aux interfaces. Les résultats sont présentés dans la figure 25.

Loin de l'interface, les densités d'états vibrationnels sont équivalentes à celles des massifs des deux phases. Autour de l'interface, sur une zone d'environ  $10 \text{ \AA}$ , on observe une transition du spectre de la phase amorphe (SiO<sub>2</sub>) à celui de la phase cristalline (Si). Du côté cristallin, plus on se rapproche de l'interface, plus le pic à 16 THz est aplati. D'une manière générale, les pics sont légèrement élargis, sans que le domaine de fréquence du spectre ne change fondamentalement. De l'autre côté de l'interface, le spectre de vibration est étendu vers les hautes fréquences, un effet dû au changement de la composition chimique (oxygènes). Du côté amorphe, la densité d'états ne change que peu lorsqu'on s'éloigne de l'interface : on peut simplement constater que la zone autour de 10 THz est de moins en moins peuplée, jusqu'à converger à la forme de la densité d'états de la silice amorphe massive.

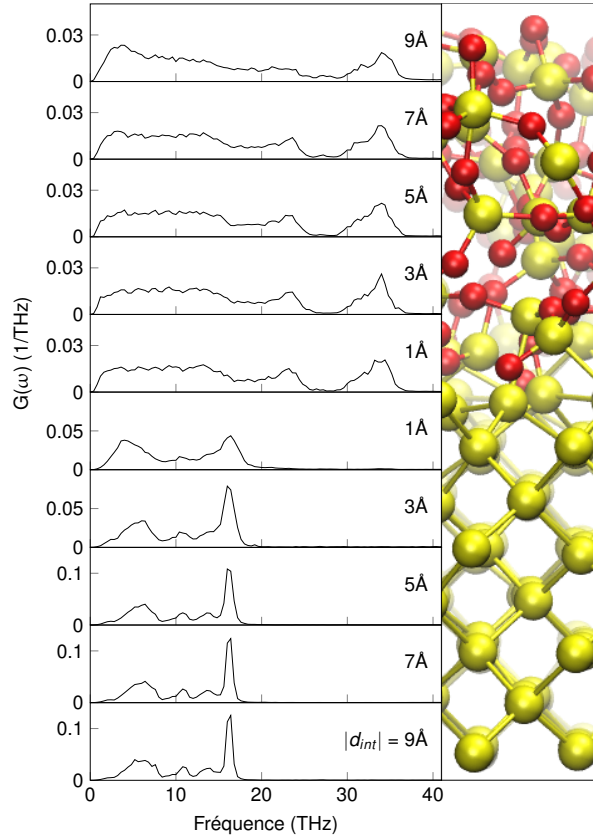


Figure 25 – Densité d'états vibrationnels localisée spatialement autour d'une interface c-Si/a-SiO<sub>2</sub>. Remarquer les échelles d'intensité différentes.

### 7.3.3 Résistance de Kapitza

La résistance de Kapitza  $R_k$  représente la résistance d'une interface à un flux de chaleur. Cette grandeur est différente de la résistance de contact : en effet, elle ne prend pas une valeur nulle dans le cas d'un contact microscopiquement parfait. Elle s'écrit :

$$R_k = \frac{\Delta T_\mu}{J_\mu} \quad (185)$$

Avec  $J_\mu$  et  $\Delta T_\mu$  la densité de flux de chaleur et le saut de température à l'interface, dans la direction  $\mu$ , perpendiculaire à l'interface. On peut ainsi utiliser l'approche RNEMD afin de calculer directement la résistance thermique d'interface. La valeur du saut de température peut être extrapolée en utilisant une régression linéaire de la température dans les zones où le gradient est linéaire, comme il est montré sur la figure 26. Dans le cas d'interfaces diffuses, la différence de température est évaluée de part et d'autre de l'interface, comme indiqué sur la figure 27. On calcule l'épaisseur de la zone de sous-stoechiométrie à partir de la concentration moyenne en oxygène.

La résistance de Kapitza a été évaluée à différentes températures. Pour chaque valeur, le système a été équilibré dans l'ensemble  $nPT$ , puis thermalisé dans l'ensemble canonique pendant 500 ps. La simulation RNEMD à proprement parler a duré entre une et deux nano-secondes, en fonction de la vitesse de convergence du gradient de température. Nos résultats

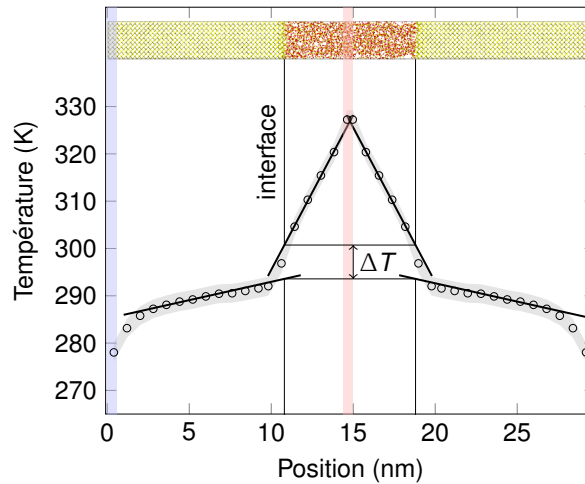


Figure 26 – Modèle schématique de l'obtention de la valeur du saut de température aux interfaces.

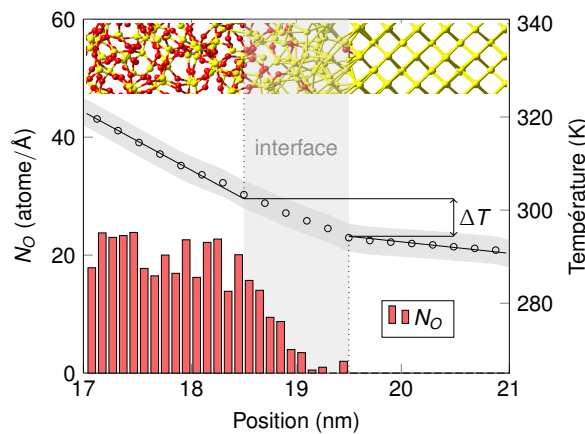


Figure 27 – Détail de la structure et du gradient de température dans le cas d'une interface diffuse. Le saut de température est défini comme la différence de température entre les deux bords de la zone sous-stoechiométrique. L'épaisseur de cette zone est estimée en utilisant la concentration moyenne en oxygène en fonction de la position (histogramme à barres rouges).

sont présentés sur la figure 28, et sont comparés à des études précédentes.

La résistance de Kapitza à l'interface silicium-silice a déjà fait l'objet de plusieurs études. Hurley *et al.*[174] ont mesuré la résistance thermique d'interface dans un bicristal de silicium, par microscopie thermique ondulatoire résolue en temps. Ils ont observé l'existence d'une couche de silice amorphe de 4.5 nm d'épaisseur à l'interface entre les deux cristaux, et obtenu une valeur de  $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ Km}^2/\text{W}$ , en utilisant un modèle de transport thermique continu. En 2011, Mahajan[175] a été le premier à utiliser la dynamique moléculaire classique comme méthode de détermination de la résistance de Kapitza à l'interface silice-silicium, en utilisant un potentiel de Stillinger et Weber étendu[95]. Dans deux études publiées en 2012 par Lampin *et al.*[176] et Chen *et al.*[172], le potentiel de Tersoff a été utilisé pour déterminer  $R_k$ . Chen a montré que lorsque le couplage entre le silicium et la silice est suffisamment fort, la résistance de Kapitza ne dépend pas de l'épaisseur de la couche de silice amorphe.

Lampin a introduit une nouvelle méthode numérique appelée "approach-to-equilibrium MD" (AEMD), qui permet d'évaluer le transport thermique entre deux milieux. Dans leurs travaux, la résistance de Kapitza est obtenue à partir d'une expression de la conductance thermique totale comme somme de diverses contributions. Finalement, en 2014, Deng *et al.*[177] ont réalisé une étude complète du transport thermique à l'interface c-Si/a-SiO<sub>2</sub> à température ambiante, par simulation NEMD et en utilisant une méthode basée sur la dynamique de paquets d'onde (PWD, pour Phonon Wave packet Dynamics). Les auteurs ont extrait la valeur de la résistance de Kapitza de la même manière que Lampin *et al.*, c'est-à-dire par régression linéaire de la conductance thermique totale en fonction de l'épaisseur de la couche de silice amorphe  $l_A$ ; la résistance thermique d'interface est extrapolée lorsque  $l_A \rightarrow 0$ . On a choisi d'utiliser une autre approche, comme expliqué ci-dessus, qui permet de ne pas réaliser différentes simulations à différentes valeurs de  $l_A$ .

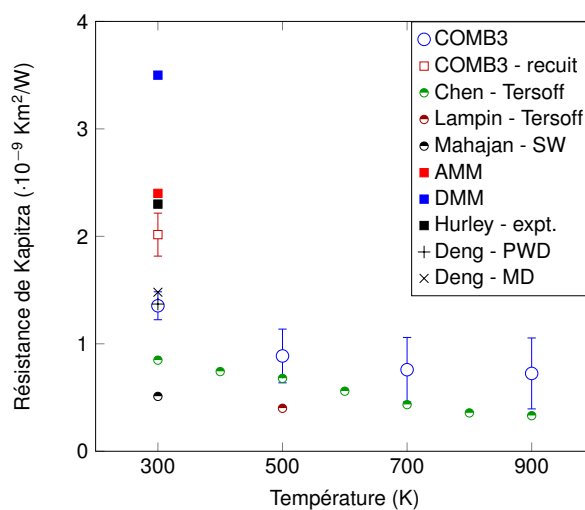


Figure 28 – Résistance de Kapitza en fonction de la température calculée avec le potentiel COMB3, prédictions théoriques des modèles AMM et DMM, et autres études de dynamique moléculaire classique.

À température ambiante, nos résultats sont en excellent accord avec ceux de Deng *et al.* La valeur expérimentale peut être considérée comme une limite haute de  $R_k$ , étant donné que différents phénomènes affectant le transport thermique (pureté des échantillons par exemple) ne sont pas pris en compte dans nos simulations atomistiques. Le comportement de  $R_k$  en fonction de la température est bien reproduit, et en accord avec les résultats de Chen *et al.* : il y a plus de processus de diffusion inélastiques lorsque la température augmente, ce qui a pour effet de réduire la résistance de Kapitza. Cependant, les valeurs de notre étude sont décalées vers la valeur expérimentale, ce qui peut être associé au fait d'avoir utilisé des potentiels empiriques différents. Le modèle de Tersoff utilisé par Chen ne décrit pas les interactions électrostatiques (pas de charges, interactions de courte portée uniquement), ce qui consiste en une approximation sévère de la description de la silice.

Les études théoriques précédemment citées ont toujours utilisé des interfaces lisses. Ici, en prenant en compte la couche de peroxyde interfaciale, qu'on peut considérer comme un modèle structural plus réaliste, on obtient un résultat nettement plus proche de l'expérience. Cela ne peut être obtenu simplement avec un potentiel de Tersoff ou de Stillinger et Weber, étant donné qu'ils ne pourraient pas décrire correctement un phénomène complexe comme

la diffusion d'oxygène dans une matrice de silicium cristallin, ce qui requiert une description explicite des interactions électrostatiques, et également des phénomènes de transfert de charge. Il s'agit d'une des raisons et d'une des situations où il est impératif d'utiliser un modèle plus complexe, comme COMB3.

## Conclusions

La paramétrisation de COMB3 pour la silice donne de bons résultats : le potentiel est capable de reproduire les propriétés structurelles et dynamiques de phases cristallines et amorphes massives, ainsi que les énergies de surface du quartz alpha. Dans des situations complexes, comme l'interface silicium-silice, le potentiel, de par son formalisme très général, est particulièrement bien adapté.

Il faut bien remarquer que projeter les états d'un système quantique à  $N$ -corps sur un potentiel quasi-classique demande un travail intense, qui consiste à trouver l'équilibre délicat entre précision et une certaine généralité, surtout lorsque des variations dans la topologie et dans la stoechiométrie locales sont en jeu. Cependant, une fois que la paramétrisation d'un potentiel a été validée pour un ensemble de données précis, le calcul de propriétés thermiques est relativement peu coûteux, alors qu'il s'agit d'une tâche lourde et complexe par DFT, réalisable uniquement pour des systèmes très cristallins.

## Troisième partie

# Analyse modale de la conductivité thermique du graphène sur substrat

## Sommaire

---

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>8</b>  | <b>Introduction : propriétés thermiques du graphène</b>                                 | <b>83</b> |
| <b>9</b>  | <b>Décomposition spectrale en dynamique moléculaire</b>                                 | <b>84</b> |
| 9.1       | Analyse des modes normaux résolue en temps . . . . .                                    | 86        |
| 9.1.1     | Densité de flux de chaleur modale . . . . .   | 86        |
| 9.1.2     | Auto et inter corrélations . . . . .  | 87        |
| 9.1.3     | Considérations sur le coût du calcul . . . . .  | 88        |
| 9.2       | Méthodes de calcul, systèmes étudiés . . . . .  | 88        |
| 9.2.1     | Détermination des modes normaux : dynamique moléculaire et fonctions de Green . . . . . | 88        |
| 9.2.2     | Systèmes considérés . . . . .   | 90        |
| 9.2.3     | Potentiel interatomique . . . . .   | 91        |
| <b>10</b> | <b>Résultats</b>  | <b>93</b> |
| 10.1      | Conductivité thermique totale . . . . .   | 93        |
| 10.2      | Temps de vie des phonons . . . . .  | 94        |
| 10.3      | Conductivité thermique modale . . . . .   | 96        |
|           | <b>Conclusions</b>  | <b>97</b> |

---

## 8 Introduction : propriétés thermiques du graphène

Les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques uniques du graphène en font un matériau extrêmement prometteur[2] pour des applications dans le domaine de la nano-électronique[178] : écrans tactiles[179], diodes électroluminescentes organiques[180, 181, 182], et transistors[183, 184, 185, 186] analogiques (radiofréquences) ou digitaux (portes logiques), par exemple. L'intégration du graphène dans des dispositifs nanométriques nécessite la mise en contact du feuillet bidimensionnel avec d'autres matériaux. Le graphène doit notamment être supporté par un substrat fait d'un matériau diélectrique, comme le carbure de silicium (SiC) ou la silice amorphe.

La gestion de la chaleur est l'un des problèmes les plus critiques auxquels l'industrie de l'électronique est confrontée actuellement. Lors d'une conférence ISSCC en 2001, Gelsinger, vice-président chez Intel, expliquait que "si le dimensionnement continue au même rythme, les processeurs atteindront en 2005 la densité de puissance d'un réacteur nucléaire, d'une tuyère de fusée en 2010, et en 2015, de la surface du soleil". Depuis 2004, la fréquence d'horloge des processeurs est restreinte à moins de 4 GHz environ, directement à cause de la quantité de chaleur à évacuer et de la puissance nécessaire[3]. Ainsi, il est absolument impératif de connaître et de contrôler les phénomènes de transport thermique à l'échelle nanométrique dans des systèmes comme le graphène sur substrat, afin de pouvoir optimiser le flux de chaleur dans les dispositifs émergents. La mesure de la conductivité thermique à l'échelle nanométrique est une tâche compliquée et coûteuse. Les méthodes numériques, comme celles présentées ici, permettent d'obtenir beaucoup d'information relative aux propriétés de transport thermique d'une manière prédictive, ce qui donne la possibilité de comprendre et d'interpréter quantitativement en termes de mécanismes fondamentaux l'action d'une modification du système sur les propriétés sus-nommées. C'est particulièrement vrai dans le cas du graphène, ce qui a généré un nombre important d'études théoriques et numériques par de nombreux groupes de recherche récemment.

Fugallo[187] a montré récemment, en comparant une solution exacte à une solution utilisant l'approximation à un mode unique du temps de relaxation (SMRTA, pour Single-Mode Relaxation Time Approximation) de l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons (BTE), que les excitations collectives de phonons, contrairement aux phonons individuels, transportent la majeure partie de la chaleur dans le graphène isolé. Ces résultats furent par la suite confirmés en 2015 par Gill-Comeau et Lewis[188, 189], en utilisant des calculs de dynamique moléculaire classique. Les phénomènes d'excitations collectives de phonons dominent parce que bien au-delà de la température ambiante, les processus de diffusion normaux (donc non-résistifs) dominent dans le graphène, ce qui a été prouvé simultanément par Lee[190] et Cepellotti[62]. À la température ambiante, le transport thermique du graphène est dans le régime de Ziman, ce qui mène à des phénomènes d'hydrodynamique des phonons et de second son : le transport de chaleur, au lieu d'être un phénomène de diffusion, prend alors une forme d'onde propagative.

L'interaction avec un substrat introduit de nombreux processus de diffusion dissipatifs, qui modifient profondément la nature du transport thermique dans le graphène. Les modes de flexion (ou hors-plan) acoustiques (ZA), qui contribuent pour environ 80 %[191, 188, 192] de la conductivité thermique totale dans le cas du graphène isolé, sont amortis[193] et significativement plus fréquemment diffusés[194]. On n'a cependant pour le moment aucune connaissance quantitative de la diminution de la conductivité thermique au niveau modal.

Plus important encore, la nature des porteurs d'énergie thermique reste inconnue ; le couplage au substrat dégrade-t-il suffisamment les motifs collectifs dans le mouvement des phonons pour ne laisser que la contribution des modes individuels à la conductivité thermique ? Si oui, existe-t-il des moyens de préserver ces phénomènes collectifs ?

## 9 Décomposition spectrale en dynamique moléculaire

La conductivité thermique d'un système atomique peut s'écrire, à partir de la loi de Fourier et de l'équation de transport de Boltzmann sous l'approximation SMRT :

$$\kappa = \sum_{\mathbf{k}} C_{v,\mathbf{k}} v_{g,\mathbf{k}}^2 \tau_{\mathbf{k}} \quad (186)$$

La somme s'effectue sur l'ensemble des phonons de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  résolus dans la première zone de Brillouin. Pour chaque mode,  $C_v$  est la capacité calorifique (la quantité d'énergie transportée par le mode),  $v_g$  sa vitesse de groupe (à quelle vitesse le mode propage), et  $\tau$  son temps de vie, c'est-à-dire le temps moyen que le phonon met avant d'être diffusé.

Les expériences de diffusion Brillouin ou Raman[195, 196, 197] (diffusion inélastique de la lumière par les phonons) permettent d'obtenir les propriétés des phonons, ce qui permet de remonter jusqu'à la conductivité thermique totale d'un matériau ou d'un système donné. Cependant, il s'agit d'expériences complexes, et qui ne sont pas toujours réalisables. De plus, il n'est pas toujours possible de résoudre suffisamment de modes pour que converge la conductivité thermique, notamment parce que la majorité des modes qui contribuent activement au transport sont des phonons acoustiques, de basse fréquence. Des techniques laser plus récentes[198, 199, 200, 201, 202, 203] permettent d'obtenir une décomposition spectrale de la conductivité thermique, sans cependant donner accès aux propriétés de transport de phonons individuels.

La théorie permet donc de donner accès à des grandeurs difficilement observables expérimentalement, et différentes méthodes permettent de calculer les propriétés de phonons individuels. Depuis les années 1950, de nombreux modèles analytiques ont été développés[204, 205, 206, 207]. Utilisés avec l'équation de transport de Boltzmann, en calibrant la conductivité thermique sur des valeurs expérimentales, on peut remonter aux relations de dispersion et aux temps de vie des phonons. Pour ces méthodes, il faut cependant avoir une connaissance *a priori* des mécanismes de diffusion d'un système particulier, et les modèles contiennent de nombreux paramètres libres.

Deux méthodes principales basées sur une description atomistique des matériaux permettent d'obtenir les propriétés des phonons sans avoir besoin de faire d'hypothèse *a priori* sur la physique du système. Ces deux méthodes nécessitent d'abord de déterminer les modes normaux de vibration du système étudié, c'est-à-dire ses phonons, par calcul de dynamique de réseau harmonique par exemple.

La première consiste en une approche anharmonique de la dynamique de réseau (voir la sous-section 3.1.2), ce qui permet d'obtenir les temps de vie des phonons. Les constantes de force du troisième ordre et parfois du quatrième ordre peuvent être par exemple obtenues



par calcul DFT, ce qui permet d'obtenir un bon accord avec l'expérience dans le cas de nombreux matériaux. Cependant, ces calculs sont coûteux (la complexité est de  $\mathcal{O}(n_a^4)$ , avec  $n_a$  le nombre d'atomes dans la cellule unitaire), ce qui limite la portée de la méthode à des systèmes très cristallins. Toute modification de la périodicité du réseau, comme une lacune, doit donc être traitée selon une approche perturbative. Il n'est en revanche pas possible de décrire correctement des systèmes amorphes.

La seconde consiste en une analyse des modes normaux du système, par simulation de dynamique moléculaire. En général, les forces sont calculées en utilisant un potentiel empirique (approche classique). Les solutions des équations du mouvement de Newton sont projetées sur les modes normaux, et on peut par la suite, en utilisant les coordonnées des modes normaux, arriver à une expression de la densité de flux de chaleur spectrale. La dynamique moléculaire classique obéit à la statistique de Maxwell et Boltzmann, la limite à haute température de la statistique de Bose et Einstein. Cette approche est donc adaptée aux températures élevées; de plus, tous les ordres d'anharmonicité sont naturellement pris en compte. Dans le tableau 7, on a présenté les différentes approches permettant d'obtenir les propriétés des phonons, avec leurs caractéristiques.

Tableau 7 – Approches théoriques permettant d'obtenir les propriétés des phonons : relations de dispersion et temps de vie.

|                         | Modèles analytiques<br>(Calloway, Holland)                               | Dynamique de réseau<br>anharmonique   | Dynamique<br>moléculaire  |
|-------------------------|--|---|---|
| <b>Description</b>      | Modèle de temps de vie fitté sur des valeurs expérimentales de $\kappa$  | Perturbation des modes normaux obtenus par dynamique des réseaux harmonique | Solutions des équations du mouvement de Newton projetées sur les modes normaux                      |
| <b>Données d'entrée</b> | Modèle de dispersion et de temps de vie, valeurs expérimentales $\kappa$ | Constantes de force   | Forces  |
| <b>Anharmonicité</b>    | Complète   | Troisième ordre   | Complète  |
| <b>Statistique</b>      | Bose et Einstein, ou Maxwell et Boltzmann                                | Bose et Einstein, ou Maxwell et Boltzmann                                   | Maxwell et Boltzmann  |
| <b>Températures</b>     | Toutes gammes  | Basses  | Hautes  |
| <b>Désordre</b>         | Perturbation supplémentaire  | Perturbation supplémentaire   | Peut être directement inclus  |
| <b>Commentaires</b>     | Complexe pour les systèmes anisotrope. De nombreux paramètres libres     | Une théorie partielle au quatrième ordre existe. Calculs coûteux.           | Besoin de déterminer, avant la simulation, les modes normaux. Possible de remonter jusqu'à $\kappa$ |

## 9.1 Analyse des modes normaux résolue en temps

Dans cette section, on va détailler l'approche de décomposition en modes normaux par dynamique moléculaire qu'on a utilisée. Il s'agit d'une décomposition résolue en temps; une autre approche résolue en fréquence (généralement appelée SED, pour Spectral Energy Density) existe, mais elle ne permet pas d'accéder à la conductivité thermique due aux excitations collectives de phonons. Dans le cadre de la méthode SED, on transforme les vitesses atomiques d'un groupe d'atomes en un jeu de données en fréquence, par transformée de Fourier. Par analyse de largeur de pics, on peut obtenir les fréquences propres et les temps de vie associés. La référence [208] contient un développement précis de la méthode SED.

### 9.1.1 Densité de flux de chaleur modale

On part des relations de Green et Kubo, introduites dans la sous-partie 3.2.3. À l'équilibre thermique, on a :

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(t + t') \rangle dt' \quad (187)$$

Avec  $V$  le volume du système,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température, et  $\langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(t + t') \rangle$  la fonction d'autocorrélation de la densité de flux de chaleur  $\mathbf{J}$ , avec  $t'$  le délai. L'essence de notre méthode est de décomposer  $\mathbf{J}$  en contributions modales, ce qui nous permet, avec les relations de Green et Kubo, d'obtenir une conductivité thermique modale. On commence par évaluer les coordonnées des modes normaux du système :

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{k},p}(t) = \sum_l^N \sum_a^{n_a} \sqrt{\frac{M_a}{N}} (\mathbf{r}_{la}(t) - \mathbf{r}_{la}^0) \epsilon_{\mathbf{k},p,a}^* \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l^0] \quad (188)$$

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k},p}(t) = \sum_l^N \sum_a^{n_a} \sqrt{\frac{M_a}{N}} \mathbf{v}_{la}(t) \epsilon_{\mathbf{k},p,a}^* \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l^0] \quad (189)$$

La somme se fait sur les  $n_a$  atomes des  $N$  cellule unitaires du réseau cristallin. Ici,  $\epsilon_{\mathbf{k},p,a}^*$  est le conjugué complexe du vecteur propre de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et de polarisation  $p$  associé à l'atome  $a$ ,  $M_a$  la masse de l'atome  $a$ ,  $(\mathbf{r}_{la}(t) - \mathbf{r}_{la}^0)$  et  $\mathbf{v}_{la}(t)$  respectivement la déviation à la position à l'équilibre et la vitesse au temps  $t$  de l'atome  $a$  dans la cellule unitaire  $l$ , et  $\mathbf{r}_l^0$  le vecteur position de l'origine de la cellule  $l$ . Dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux modes ZA du graphène; on peut donc négliger la variable  $p$  dans les prochaines équations.

En 1963, Hardy[209] a mis au point une expression générale du flux de chaleur atomique, dans le cas d'un système quantique impliquant des interactions à  $N$ -corps générales. On utilisera ici son analogie classique. Le flux de chaleur peut être approché au second ordre comme la somme d'un terme régulier et d'un terme oscillant. Gill-Comeau a montré précédemment[188] que dans le cas du graphène, la partie oscillante du flux de chaleur contribue négligemment au transport thermique. On arrive donc à une expression de la densité de flux de chaleur en fonction des coordonnées de modes normaux, décomposée modalement :

$$\mathbf{J}(t) \approx \mathbf{J}_2(t) \approx \mathbf{J}_{reg}(t) \equiv \frac{i}{V} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{P}_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^*(t) \quad (190)$$

Avec  $\omega_{\mathbf{k}}$  la fréquence propre du mode  $\mathbf{k}$ . La conductivité thermique totale du système peut donc s'écrire comme une fonction de la somme des corrélations des flux de chaleur modaux :

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{\infty} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}'}(t+t') \rangle dt' \quad (191)$$

On distingue deux types de corrélations dans cette expression :

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^{\infty} \left( \underbrace{\langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t+t') \rangle}_{\substack{\text{termes diagonaux} \\ \text{autocorrélations} \\ \text{excitations uniques}}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}'}(t+t') \rangle}_{\substack{\text{termes non-diagonaux} \\ \text{intercorrélations} \\ \text{excitations collectives}}} \right) dt' \quad (192)$$

En général, on ne considère que les termes diagonaux ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ), c'est-à-dire la contribution des phonons uniques à la conductivité thermique. Une diminution lente de la fonction d'autocorrélation du mode  $\mathbf{k}$  signifie que ce phonon n'est que rarement diffusé, que ce soit par des frontières, des interfaces, des défauts, ou d'autres phonons. On peut maintenant écrire l'expression du temps de vie du mode  $\mathbf{k}$ , qui peut être obtenu à partir d'un fit en utilisant une fonction exponentielle, de la fonction d'autocorrélation de  $\mathbf{J}_{\mathbf{k}}$  normalisée :

$$\frac{\langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t+t') \rangle}{\langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \rangle} = \exp(-\tau_{\mathbf{k}} t') \quad (193)$$

### 9.1.2 Auto et inter corrélations

Lorsqu'on se limite au calcul des autocorrélations, on ne sait absolument pas ce qu'il advient du quasi-moment du mode  $\mathbf{k}$  lors d'une collision. De fait, cette approximation admet tous les processus de diffusion comme parfaitement dissipatifs : l'information est entièrement perdue.

Evaluer les corrélations croisées (lorsque  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ ) permet de dépasser cette approximation. Cela revient à chercher un certain ordre, ou motif, dans la séquence de processus de diffusion de deux modes différents. Dans la grande majorité des matériaux tridimensionnels et à température ambiante, les processus Umklapp dominant largement et l'espace des phases des collisions possibles est très large. Dans ce cas particulier, les séquences de collisions ne sont pas corrélées et l'approximation des autocorrélations se justifie très bien. Gill-Comeau et Lewis ont cependant prouvé que négliger les intercorrélations dans le cas du graphène revient à sévèrement sous-estimer la conductivité thermique.

Lorsqu'on ne tient pas compte des excitations collectives, l'erreur est du même ordre que celle due à l'approximation SMRT lors de la résolution de l'équation de transport de Boltzmann. La SMRTA admet que les modes de vibrations ne peuvent être thermalisés qu'individuellement : autrement dit, les processus de diffusion sont parfaitement dissipatifs et visent tous à rétablir l'équilibre thermodynamique. Evidemment, dans les situations où les processus non-résistifs dominent, les modes de vibration sont fréquemment repeuplés par collision. En analysant les intercorrélations de flux de chaleur modaux, on suit les transferts élastiques de quasi-moment lors d'un processus de diffusion Normal. Lorsque les processus Umklapp dominant, l'information est perdue étant donné que le quasi-moment est partiellement transmis au réseau cristallin, et dissipé. Il n'y a donc pas de corrélations entre les différents modes de vibration.

### 9.1.3 Considérations sur le coût du calcul

Dans le cas d'un système où  $N$  modes normaux sont définis, calculer l'ensemble des excitations uniques revient à calculer  $N$  fonctions d'autocorrélation. Le calcul devient nettement plus lourd lorsqu'on s'intéresse aux excitations collectives : il faut évaluer  $N(N-1)$  fonctions, nombre que l'on peut réduire à  $N(N-1)/2$  grâce à la commutativité dans la corrélation.

On peut cependant facilement montrer que la somme sur  $\mathbf{k}'$  de l'équation 192 peut être factorisée dans la fonction d'intercorrélation, ce qui amène le nombre de fonctions à évaluer à  $N$ . En pratique, cela représente tout de même un nombre non-négligeable de fonctions de corrélation à calculer, sur des temps longs ( $N \sim 700$  dans notre cas).

## 9.2 Méthodes de calcul, systèmes étudiés

### 9.2.1 Détermination des modes normaux : dynamique moléculaire et fonctions de Green

Au lieu d'utiliser la dynamique de réseau pour calculer les modes normaux de nos systèmes, on a préféré utiliser une approche récente, développée par Kong[210]. Il s'agit d'une méthode permettant de calculer les relations de dispersion de cristaux à partir de calculs de dynamique moléculaire, en utilisant des fonctions de Green. Son avantage principal est d'inclure naturellement tous les ordres d'anharmonicité. On va voir ici comment, à partir de l'examen de corrélations dans la position des particules, on peut remonter aux relations de dispersion à une température finie.

Considérons tout d'abord une particule isolée de masse  $m$ , reliée à sa position à l'équilibre par un ressort de constante de raideur  $C$ . Même sans champ externe, la particule va évoluer autour de sa position d'origine. On suppose ici qu'elle peut vibrer dans une direction uniquement,  $x$ . À l'équilibre, le théorème d'équipartition d'énergie permet d'écrire :

$$\frac{1}{2}C \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (194)$$

Avec  $\langle \Delta x^2 \rangle$  la moyenne d'ensemble du déplacement  $\Delta x$  de la particule,  $v$  sa vitesse, et  $T$  sa "température". On peut ainsi écrire la constante de force  $C$  comme :

$$C = \frac{k_B T}{\langle \Delta x^2 \rangle} \quad (195)$$

Cette relation est également valide dans le cas de cristaux tridimensionnels harmoniques[211]. On reprend maintenant le cristal étudié dans la section 3.1.2. La fonction de Green du réseau  $\mathbf{G}$  peut s'obtenir en examinant le moment quadratique des déplacements atomiques[212] :

$$G_{pq\alpha,p'q'\beta} = \langle u_{pq\alpha} \cdot u_{p'q'\beta} \rangle \quad (196)$$

L'inverse d'une matrice de corrélations divisé par l'énergie thermique peut donc être interprété comme la matrice des constantes élastiques (effectives) du cristal  $\Phi$  :

$$\Phi = k_B T \mathbf{G}^{-1} \quad (197)$$

Il est plus commode de travailler dans l'espace réciproque, grâce à la périodicité du cristal. Dans l'espace de Fourier, le déplacement de l'atome  $q$  s'écrit :

$$\tilde{u}_{q\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p u_{pq\alpha} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_p} \quad (198)$$

Avec  $N$  le nombre total de cellules unitaires dans le système complet. La fonction de Green du réseau s'écrit, dans l'espace de Fourier :

$$\tilde{G}_{q\alpha,q'\beta}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{u}_{q\alpha}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{u}_{q'\beta}^*(\mathbf{k}) \rangle \quad (199)$$

Finalement, les constantes élastiques dans l'espace réciproque s'écrivent :

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{q\alpha,q'\beta}(\mathbf{k}) &= k_B T \left[ \tilde{G}^{-1}(\mathbf{k}) \right]_{q\alpha,q'\beta} \\ &= \sum_{q,q'} \Phi_{pq\alpha,p'q'\beta} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{p'} - \mathbf{r}_p)] \end{aligned} \quad (200)$$

Ainsi, en combinant les équations 89 et 200, on peut finalement écrire la matrice dynamique :

$$D_{q\alpha,q'\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_q m_{q'}}} \tilde{\Phi}_{q\alpha,q'\beta}(\mathbf{k}) \quad (201)$$

On dispose ainsi d'une méthode permettant de mesurer la matrice dynamique – et donc les relations de dispersion – par simulation directe de dynamique moléculaire, en examinant la corrélation dans le déplacement des atomes. Contrairement à la dynamique de réseau, toute l'anharmonicité est prise en compte étant donné qu'on évalue les mouvements atomiques à une température finie.

Ces calculs sont parfaitement simples à réaliser dans le cas du graphène libre. Il faut cependant utiliser une approximation, lorsque le graphène est déposé sur un substrat. On considère l'interaction avec le substrat comme une perturbation externe aux propriétés dynamiques du graphène, ce qui nous permet de conserver la symétrie de translation (la nature cristalline du système). Sur un substrat de silice amorphe, le graphène n'est que physisorbé : le couplage entre les deux systèmes est donc faible, ce qui corrobore notre hypothèse. L'approche de dynamique moléculaire et fonctions de Green est compatible avec cette approximation : il suffit de n'évaluer les corrélations de déplacement atomique que pour les atomes de carbone. Cette simplification se justifie aussi bien expérimentalement[213] que théoriquement[194] étant donné que les relations de dispersion sont tout à fait semblables, que le graphène soit déposé sur silice amorphe ou qu'il soit libre.

### 9.2.2 Systèmes considérés

On a considéré trois systèmes différents : i) un feuillet de graphène libre (système A), ii) un feuillet de graphène sur un substrat de silice amorphe (système B), iii) un feuillet de graphène sur un substrat de silice amorphe partiellement hydroxylé (système C). Les systèmes A et C sont représentés sur la figure 29, ainsi que la cellule unitaire du graphène et sa cellule dans l'espace réciproque.

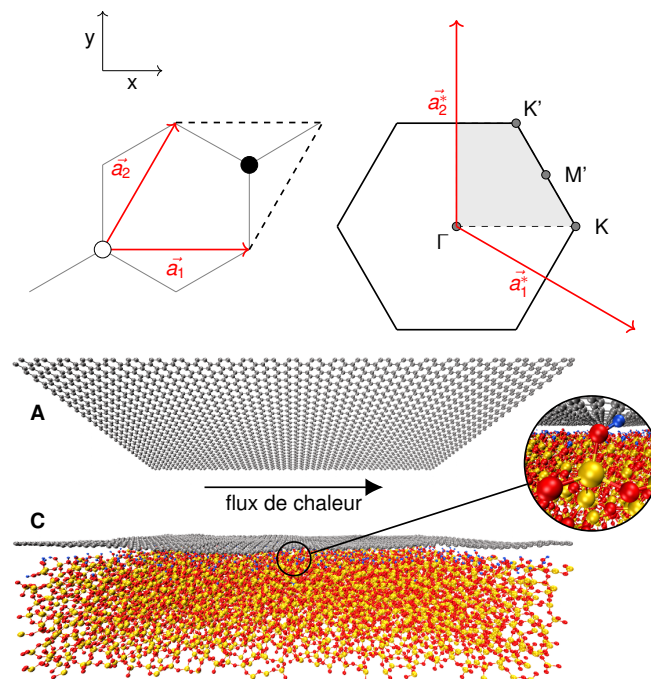


Figure 29 – Haut : cellule unitaire hexagonale et première zone de Brillouin du graphène (la zone grisée représentant le premier quadrant) ; (A) graphène libre ; (C) graphène supporté par un substrat partiellement hydroxylé. Les sphères grises, bleues, rouges et jaunes représentent respectivement les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de silicium.

Les modèles de substrats ont été obtenus selon la méthode suivante. Avec un large échantillon de silice cristalline (cristobalite bêta, dont la densité est proche de celle de la silice amorphe), on a généré un système amorphe par une technique de fonte et de trempé. On a ensuite ajouté une zone vide dans la direction  $z$ , ce qui a pour effet de générer deux

surfaces libres. En gelant les couches les plus basses (sur 0.6 nm), le substrat est suffisamment épais (3 nm) pour représenter un système semi-infini dans le cadre de nos simulations. Pour le substrat sans terminaison particulière, on a recuit le système à 1000 K pendant 200 ps afin de permettre aux surfaces de reconstruire. Pour le substrat hydroxylé, on a terminé les atomes d'oxygène en sous-coordination avec des atomes d'hydrogène, et les silicium sous-coordinés avec des groupements hydroxyles. La densité de groupements OH obtenue est proche de la constante de Kiselev-Zhuravlev[214], près de 5 OH/nm<sup>2</sup>. La structure est ensuite relaxée à température ambiante, pendant 200 ps.

Le feuillet de graphène est ensuite déposé sur le substrat à une distance moyenne de 0.5 nm. Le système complet est finalement équilibré à température ambiante, pendant 200 ps.

Nous avons réalisé une étude de sensibilité sur la taille du feuillet de graphène, afin de vérifier que les propriétés qu'on calcule sont convergées. Le modèle qu'on a utilisé par la suite est une super-cellule 50 × 50 de la cellule unitaire hexagonale du graphène montrée sur la figure 29, ce qui donne un feuillet de 5000 atomes de carbone. Il faut utiliser un système relativement large pour pouvoir échantillonner des modes de vibration à faible nombre d'onde.

Les propriétés de transport thermique du graphène sont hautement isotropes, dans le plan du feuillet. Dans cette étude, on s'est intéressé au transport selon l'axe  $y$ , c'est-à-dire à la direction chaise (armchair) du graphène. Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment élevé, il a fallu échantillonner les positions et vitesses atomiques toutes les 0.25 ps, sur une durée allant de 30 ns à 50 ns. Ce large volume de données a été post-traité en utilisant un code parallèle écrit en python.

### 9.2.3 Potentiel interatomique

Les études précédentes décrivant l'interaction de graphène avec un substrat ont toujours utilisé une combinaison de potentiels n'ayant pas été optimisés avec la même référence énergétique. Un exemple souvent retrouvé est l'utilisation du potentiel de Tersoff pour décrire le graphène et le substrat, ainsi que d'un potentiel de Lennard-Jones pour décrire l'interaction de van der Waals entre les deux.

Ici, on a utilisé le potentiel COMB3, qu'on a précédemment étendu (voir partie II ainsi que la référence [215]) à la description du silicium et de la silice. On a commencé par vérifier que COMB3 décrit correctement les propriétés dynamiques du graphène, en calculant les relations de dispersion par dynamique moléculaire de fonctions de Green. De plus, on a également réalisé le même calcul en utilisant le potentiel de Tersoff paramétré par Lindsay et Broido[216], spécialement optimisé pour représenter correctement les relations de dispersion du graphite et du graphène. Dans la figure 30, on présente les relations de dispersion obtenues le long de la ligne de haute symétrie  $\Gamma - M$ , calculées avec les potentiels COMB3 et de Tersoff, et comparées à des résultats expérimentaux de dispersion des phonons du graphite dans le plan[217, 218], obtenus par diffusion inélastique des rayons X.

COMB3 ne décrit pas très bien les polarisations longitudinale et transverse acoustiques (LA, TA) du graphène, comparé au potentiel de Tersoff. Cependant, les modes de flexion acoustiques sont parfaitement bien représentés, et il s'agit de notre critère d'évaluation principal. Finalement, COMB3 donne une bonne description de la polarisation de flexion optique (ZO), alors que le potentiel de Tersoff surestime largement les fréquences propres de ces modes. Dans le cas du graphène libre, les branches ZO, LA et TA contribuent d'une

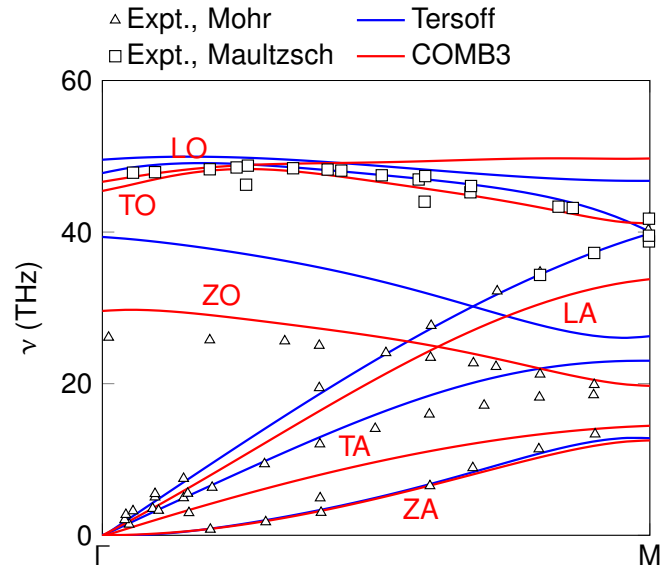


Figure 30 – Relations de dispersion dans le graphène calculées avec les potentiels de Tersoff et COMB3, comparées à des données expérimentales. L, T et Z signifient respectivement mode longitudinal, transverse et de flexion

manière équivalente à la conductivité thermique totale[188].

Il a également fallu étendre notre paramétrisation à la description de l'interaction graphène substrat. La forme fonctionnelle de COMB3 contient un terme décrivant l'interaction de van der Waals, sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6 :

$$U^{vdW}(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i}^{NN} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (202)$$

La somme étant sur tous les plus proches voisins (NN, pour Nearest Neighbours). Le terme est tronqué et décalé à zéro au-delà d'un rayon de coupure, dont la valeur est de 11Å. Une spline cubique est utilisée à partir de  $0.95\sigma_{ij}$ , afin de terminer d'une manière lisse l'interaction de van der Waals au rayon de coupure de courte portée, ce qui permet d'éviter une répulsion artificiellement élevée. Dans notre cas, afin de décrire l'interaction graphène-substrat, nous avons optimisé  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  pour les doublets Si-C, O-C et H-C. La procédure générale est équivalente à celle décrite dans la partie II. Comme référence, on a réalisé des calculs de DFT avec une correction empirique de la dispersion développée par Grimme[219] (DFT-D3), telle qu'implémentée dans VASP et intégrée dans MedeA®. Nous avons calculé l'énergie de liaison entre le graphène et un substrat de quartz alpha, en considérant différentes terminaisons : une surface polaire en oxygène, une polaire en silicium, une terminée par des groupements hydroxyles et une dernière terminée par des groupements silanes (-SiH).

On a généré deux jeux de paramètres différents ; un pour le cas du substrat de silice amorphe nu, et un second pour le substrat hydroxylé. On a choisi de procéder de cette manière pour des raisons similaires à celles qui ont mené au schéma de correction DFT-D3 : prendre en compte l'environnement chimique améliore fondamentalement la description empirique de la dispersion électronique. Etant donné que le terme de van der Waals du potentiel COMB3 ne dépend pas de la coordination locale, générer différents jeux de paramètres pour différents



environnements chimiques est un bon compromis. Un exemple de la bonne fidélité qu'on obtient est donné dans la figure 31. Les valeurs des paramètres sont reprises dans le tableau 8. On a également évalué les paramètres utilisés d'habitude pour ce genre d'études, obtenus par règle de mélange par Rappe[220]. On a remarqué leur mauvaise performance, l'énergie de liaison étant largement sous-estimée.

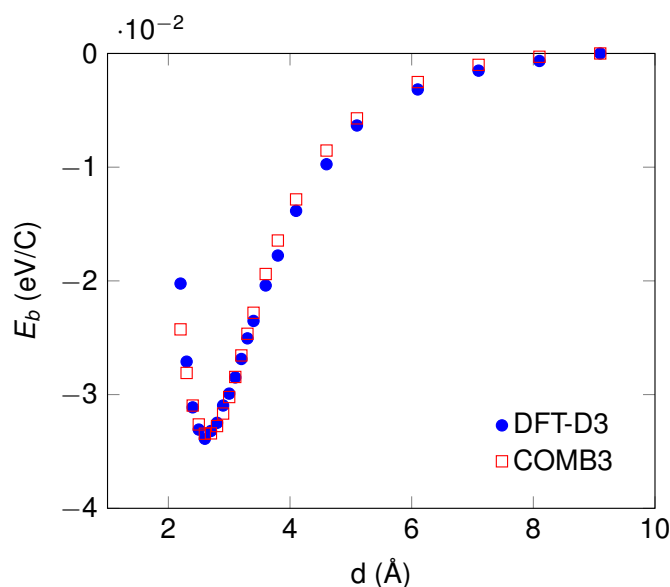


Figure 31 – Energie de liaison en fonction de la distance C-H minimale dans le cas du substrat de silice terminée par des groupements SiH. L'énergie est donnée en unité d'eV par atome de carbone.

Tableau 8 – Paramètres du terme d'interaction van der Waals de COMB3.

| Paramètres               | g-SiO <sub>2</sub> | g-SiO <sub>2</sub> :H |
|--------------------------|--------------------|-----------------------|
| $\varepsilon_{SiC}$ (eV) | 0.0298             | 0.0100                |
| $\varepsilon_{OC}$ (eV)  | 0.0245             | 0.0100                |
| $\varepsilon_{HC}$ (eV)  | ×                  | 0.0400                |
| $\sigma_{SiC}$ (Å)       | 3.6350             | 3.6350                |
| $\sigma_{OC}$ (Å)        | 3.3000             | 3.3000                |
| $\sigma_{HC}$ (Å)        | ×                  | 3.0203                |

## 10 Résultats

### 10.1 Conductivité thermique totale

On commence par comparer les conductivités thermiques totales et dues aux excitations simples dans les trois cas, à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le tableau 9. En ce qui concerne le graphène libre (système A), nos résultats sont proches de ceux de Gill-Comeau et Lewis, en gardant à l'esprit que nous n'avons pas utilisé le même potentiel interatomique : ils rapportent une valeur de 338 W/m/K pour la contribution des

modes uniques, et de 2271 W/m/K pour l'ensemble des contributions. Plus que des valeurs absolues, le ratio qu'ils rapportent de la conductivité thermique totale sur celle due aux modes uniques est d'environ 6.7, ce qui est tout à fait comparable à la valeur que nous obtenons (6.3). Ceci confirme la fiabilité de notre approche.

Tableau 9 – Conductivités thermiques totales, et contributions des modes uniques.

| Système | $\kappa_{ZA}$ modes uniques (W/m/K) | $\kappa_{ZA}$ totale (W/m/K) |
|---------|-------------------------------------|------------------------------|
| A       | 308.39                              | 1954.12                      |
| B       | 101.67                              | 160.18                       |
| C       | 93.85                               | 195.60                       |

La diminution de la conductivité thermique due à l'interaction avec un substrat est frappante. La contribution des modes uniques est divisée par environ trois, et la conductivité totale est plus d'un ordre de grandeur plus petite. Dans le cas du graphène sur substrat nu (système B), le ratio conductivité totale sur modes uniques est inférieur à deux (1.57), ce qui signifie que les excitations collectives de phonons ne dominent plus le transport de chaleur dans le feuillet de graphène. La valeur de la contribution des modes uniques que nous obtenons est comparable au résultat obtenu par Aksamija et Knezevic[221] (environ 80 W/m/K) en utilisant l'approximation SMRT de l'équation du transport de Boltzmann pour de larges nanorubans de graphène sur SiO<sub>2</sub> cristallin.

Dans le cas du système C (substrat hydroxylé), le ratio est légèrement supérieur à deux (2.08) ; la présence d'hydroxyles permet de préserver en partie les phénomènes d'excitations collectives. Ceci est dû au fait que l'hydroxylation affaiblit l'interaction entre le graphène et le substrat. Cependant, la contribution des modes uniques est légèrement plus faible que dans le cas du système B. Les groupements hydroxyles augmentent la rugosité de surface du substrat, ce qui accentue la corrugation du feuillet de graphène, comme on peut l'observer dans la figure 32. Lee *et al.*[222] ont montré que la corrugation du graphène localise des modes acoustiques de faible énergie, ce qui en retour contribue à diminuer la conductivité thermique.

## 10.2 Temps de vie des phonons

On passe maintenant à l'analyse du temps de vie des phonons, qui permet de mieux comprendre les mécanismes de diffusion de phonons liés à la présence du substrat. Les résultats sont présentés sur la figure 33. Dans le cas du graphène libre, on observe une divergence des temps de vie lorsque  $\mathbf{k} \rightarrow \Gamma$ . Les modes de basse énergie ont également un petit nombre d'onde ; la conservation du moment fait que ces phonons ne sont que rarement diffusés. Hors du centre de la zone de Brillouin, la dépendance de  $\tau_{ZA}$  sur la fréquence  $\nu$  est faible, et clairement différente de la loi bien connue[223, 224] en  $\nu^{-2}$  propre aux matériaux tridimensionnels à température non-cryogénique, due aux processus Umklapp. Ici, le temps de vie des phonons augmente légèrement dans une bande de fréquence étroite (autour de 2.5 THz), avant de décroître de façon monotone jusqu'aux frontières de la zone de Brillouin. Dans le graphène, les temps de vie des modes hors-plan sont longs grâce à une règle de sélection[225] qui interdit les processus de diffusion impliquant un nombre impair de phonons de flexion (par exemple,  $ZA+ZA \leftrightarrow ZA$ ) à cause de la symétrie de réflexion des matériaux

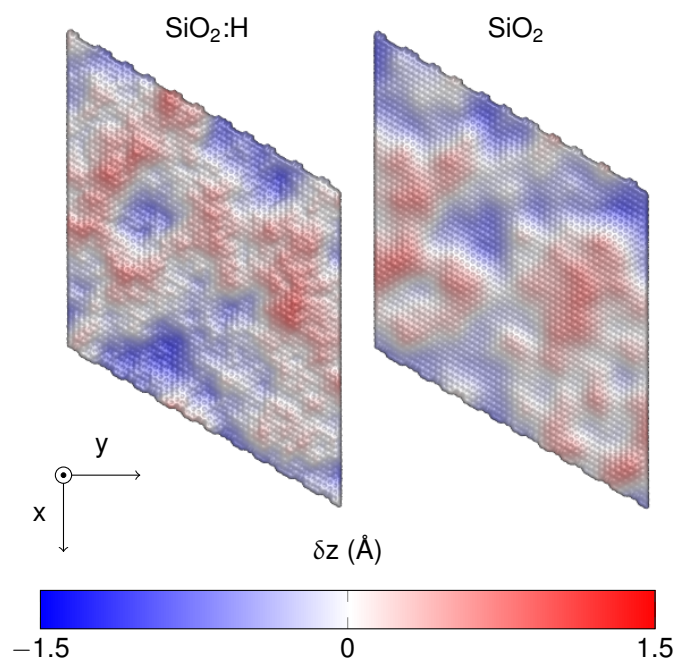


Figure 32 – Déviation de la hauteur par rapport à une couche de graphène parfaitement plate, pour des systèmes dont les forces atomiques ont été minimisées. Pour le substrat hydroxylé (gauche), le gradient est plus fort – des zones nettement plus lisses sont visibles dans le cas du substrat nu (droite).

bidimensionnels, ce qui réduit sévèrement l'espace des phases des processus de diffusion. Cette règle de sélection restreint fortement le nombre de processus de diffusion impliquant des phonons hors-plan.

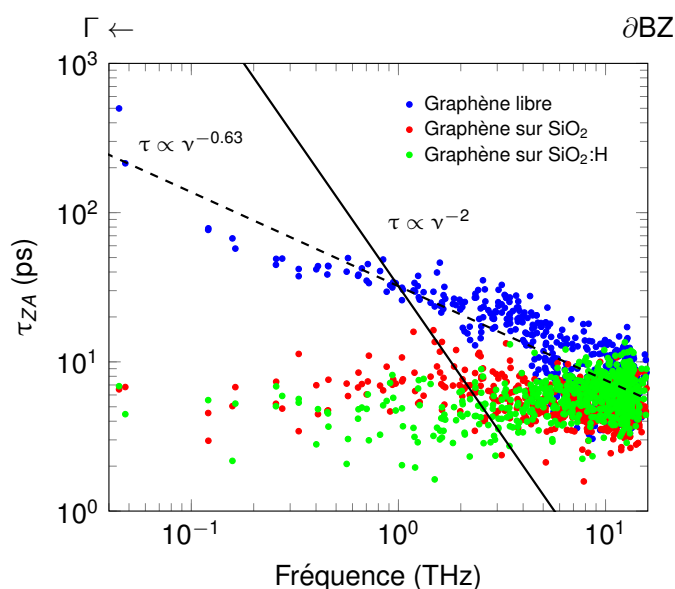


Figure 33 – Temps de vie des phonons de flexion acoustiques dans les trois différents systèmes

Lorsque le graphène est supporté par un substrat, les symétries miroir et translationnelle sont brisées, et en conséquences, la règle de sélection sur les processus de diffusion anharmoniques des modes de flexion disparaît. Ceci mène à une large réduction (environ un ordre de

grandeur) du temps de vie des phonons de faible énergie, comme observé précédemment[194]. Dans le cas du système B, les temps de vie augmentent lorsque la fréquence augmente jusqu'à environ 10 ps à 1.5 THz, puis décroissent. Ce pic à basses fréquences disparaît lorsque le substrat est hydroxylé. Même si le couplage avec le substrat est plus faible, le phénomène dominant ici semble être le degré supplémentaire de désordre dû à la présence de centres de diffusion placés aléatoirement sur la surface du substrat, qui perturbent encore plus l'ordre à longue portée des phonons. Près des frontières de la zone de Brillouin, les modes ZA ont des temps de vie légèrement plus élevés que dans le cas du substrat nu. Cela peut se comprendre assez simplement, étant donné que la corrugation due aux groupements OH a de moins en moins d'effet sur les phonons lorsque le nombre d'onde augmente.

### 10.3 Conductivité thermique modale

La décomposition modale propre à notre approche nous permet de résoudre la conductivité thermique du graphène dans sa zone de Brillouin. La conductivité résolue dans l'espace réciproque est présentée sur la figure 34. On commence par examiner la contribution des modes uniques à la conductivité. Pour le graphène libre, une poche de modes à nombre d'onde intermédiaire où la vitesse de groupe est élevée, y contribue principalement. Cette zone est légèrement décalée vers le point  $\Gamma$ , là où les temps de vie sont très élevés.

On remarque que lorsque le graphène est en contact avec un substrat, les phonons à grande longueur d'onde arrêtent de contribuer au transport thermique, ce qui est cohérent avec les conclusions de notre étude sur les temps de vie. Dans ce cas, le transport est dominé par des considérations sur la vitesse de groupe, étant donné que la zone à haute conductivité (modes uniques) du système B se superpose très bien à celle de haute vitesse de groupe.

Lorsque le substrat est hydroxylé, la zone contribuant au transport s'élargit dans l'espace réciproque et devient plus lisse. Le couplage plus faible au substrat semble permettre à des phonons de plus basse énergie de contribuer au transport de chaleur. Cependant, les modes de plus haute vitesse de groupe transportent visiblement moins efficacement l'énergie thermique que dans le cas du système B. Ces considérations sont tout à fait intéressantes, parce qu'on se rend alors compte qu'une analyse des temps de vie des phonons seule, comme il est généralement fait, ne suffit pas pour décrire complètement le transport thermique. Ici, il est nécessaire d'avoir accès à de l'information sur la valeur absolue du flux de chaleur spectral, plutôt que d'analyser uniquement des quantités normalisées.

La signature des intercorrélations est de bien plus basse intensité que celle des autocorrélations, et décroît beaucoup plus lentement. Le rapport signal sur bruit est donc nettement plus bas lorsque l'on cherche à obtenir la contribution des excitations collectives décomposée spectralement, comme on peut le voir sur les panneaux inférieurs de la figure 34. Cependant, on peut tout de même distinguer des tendances. Pour le graphène libre, la conductivité thermique est singulièrement plus élevée partout dans la zone de Brillouin. Les phonons proches du centre sont les plus touchés : comme on peut le voir, ces modes à faible vitesse de groupe sont en fait d'excellents porteurs de chaleur grâce à leur interaction avec d'autres modes par processus de diffusion non-résistifs. Dans le cas du système B, on obtient à peu près le même motif que lorsqu'on ne s'intéresse qu'à la contribution des modes uniques. On remarquera cependant les échelles différentes utilisées. Les mécanismes dissipatifs de diffusion de phonons dominant à cause de l'interaction du graphène avec le substrat, ce qui détruit les canaux de conduction des modes basse fréquence. Pour le système C, malgré le bruit

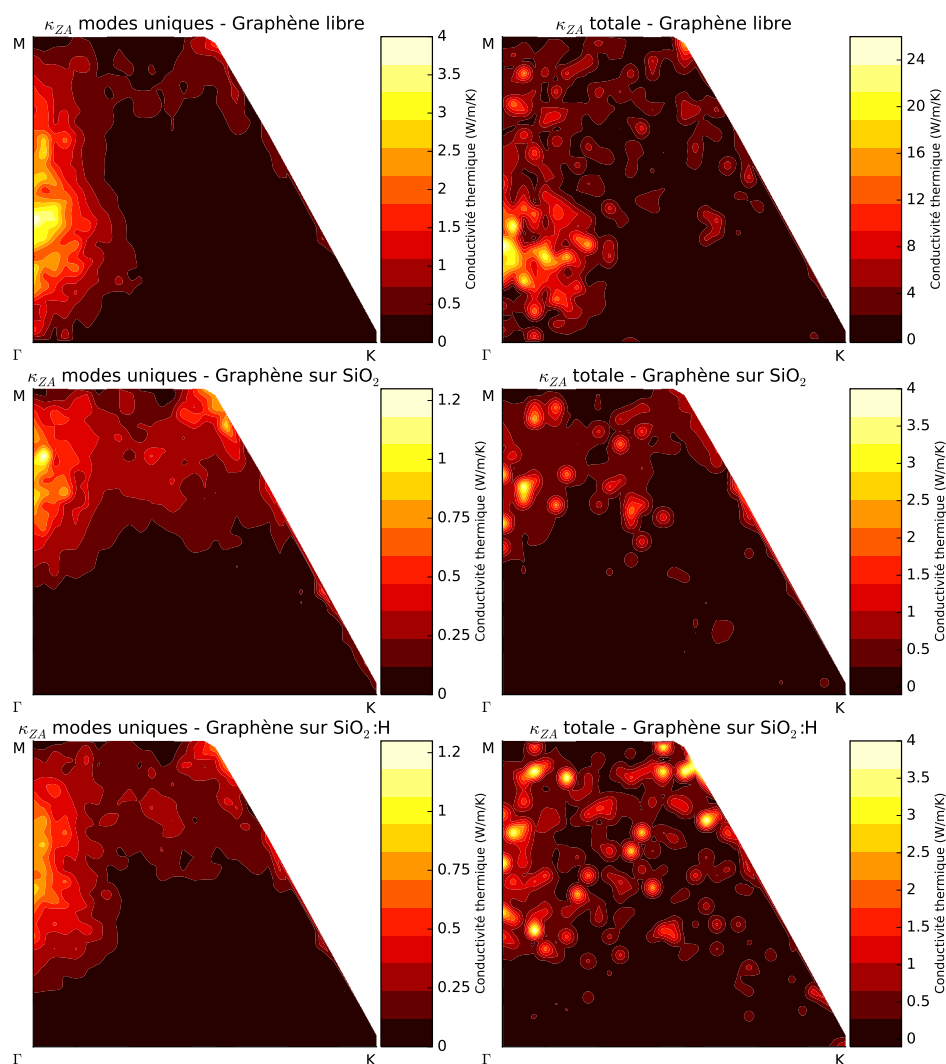


Figure 34 – Conductivité thermique due aux modes ZA (contributions des modes uniques, et valeur totale), résolue dans le premier quadrant de la zone de Brillouin du graphène, pour les trois différents cas étudiés. Il faut remarquer les différentes gammes de valeur, surtout pour le cas de la conductivité thermique totale du graphène libre.

élevé, on remarque qu'une zone de nombre d'onde intermédiaire à élevé contribue significativement au transport. Il semblerait également qu'il y ait une zone à conductivité thermique non-négligeable au niveau d'un des sommets de la zone de Brillouin. Les phonons de faible énergie semblent participer à nouveau au transport thermique, grâce au couplage plus faible avec le substrat.

## Conclusions

Dans cette partie, nous avons étudié le transport thermique dû aux phonons hors-plan du graphène déposé sur un substrat de silice amorphe, par analyse de modes normaux et par calculs de dynamique moléculaire à l'équilibre. Nos résultats montrent que l'interaction avec un substrat provoque une forte réduction disproportionnée des contributions à la conductivité venant des modes uniques (un facteur trois) et des excitations collectives de phonons

(un facteur d'environ trente). On a montré que ces phénomènes collectifs, qui sont les principaux porteurs de chaleur dans le graphène libre à cause de la prédominance des processus de diffusion Normaux à température ambiante, sont sévèrement perturbés par le couplage à un substrat amorphe.

La diminution d'un facteur trente de la contribution des excitations collectives de phonons peut être ramenée à un facteur seize en hydroxylant partiellement la surface du substrat de silice amorphe, ce qui a pour effet de réduire la force de couplage. Cependant, la corrugation accentuée du feuillet de graphène réduit légèrement la contribution des modes uniques à la conductivité thermique.

Nos résultats suggèrent que le transport thermique dans le graphène sur substrat peut être optimisé, en essayant de préserver la très large contribution à la conductivité des excitations collectives de phonons. Une idée pourrait être par exemple de fonctionnaliser le feuillet de graphène sur un substrat à certains endroits bien précis, peut-être en respectant un certain motif. Cela aurait pour effet d'introduire des centres de diffusion des phonons très localisés, ainsi qu'une minimisation globale du couplage entre le graphène et le substrat. On note que la fonctionnalisation du graphène à un substrat a été récemment démontrée comme une méthode permettant d'efficacement améliorer le transport thermique de quelques couches de graphène superposées[226].

---

## Quatrième partie

# Propriétés de transport électronique du graphène sur substrat : rides et effet de champ

## Sommaire

---

|   |     |
|---|-----|
| <b>11 Introduction</b>  | 100 |
| 11.1 Structure électronique du graphène . . . . .   | 100 |
| 11.1.1 Un modèle des liaisons fortes . . . . .  | 100 |
| 11.1.2 Ouverture d'un gap électronique . . . . .  | 102 |
| 11.2 Substrat Q2D de silice . . . . .   | 103 |
| 11.3 Graphène plissé . . . . .  | 103 |
| <b>12 Modèles atomistiques, et simulations de transport quantique</b>                         | 104 |
| 12.1 Systèmes considérés . . . . .  | 105 |
| 12.1.1 Graphène . . . . .   | 105 |
| 12.1.2 Graphène et silice Q2D . . . . .   | 105 |
| 12.1.3 Génération de rides par simulations de dynamique moléculaire clas-<br>sique . . . . .  | 106 |
| 12.2 Calculs <i>ab initio</i> : mise en place, paramètres . . . . .                           | 108 |
| 12.2.1 Structure électronique de systèmes périodiques par calculs VASP<br>et SIESTA . . . . . | 108 |
| 12.2.2 Structure électronique de systèmes ouverts avec TRANSIESTA . .                         | 109 |
| 12.2.3 Modélisation du courant de grille . . . . .  | 109 |
| 12.2.4 Transport quantique : TBTRANS . . . . .  | 110 |
| <b>13 Résultats et discussions</b>  | 110 |
| 13.1 Ondulation dans une couche de graphène . . . . .   | 110 |
| 13.2 Influence de la tension de grille . . . . .  | 111 |
| 13.3 Systèmes sur substrat . . . . .  | 114 |
| <b>14 Conclusions</b>   | 115 |

---

## 11 Introduction

Le graphène possède des propriétés de transport hors du commun, qui découlent d'une structure électronique unique. Sa mobilité électronique extrêmement élevée, de l'ordre de  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , en fait un bon candidat pour remplacer le silicium dans les dispositifs de micro- et de nano-électronique. Dans ce contexte, il est important de comprendre les phénomènes physiques fondamentaux qui régissent les propriétés de transport électronique exotiques du graphène, afin de maîtriser, contrôler, et finalement ajuster selon les nécessités l'ensemble des paramètres pouvant les influencer.

Dans cette partie, on va étudier l'influence d'un pli, d'une grille électrostatique, ainsi que de la présence d'un substrat, sur les propriétés de transport électronique du graphène. Ce dernier étant un matériau bidimensionnel (2D), ses propriétés sont très sensibles à tout type de perturbation extérieure. Par exemple, l'utilisation d'une grille électrostatique dans un dispositif tout-graphène (électrodes et canal) peut augmenter drastiquement la densité de porteurs de charge, jusqu'à plus de  $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [227]. Il est donc d'autant plus important de maîtriser l'environnement direct du graphène, afin d'optimiser les propriétés bénéfiques pour telle ou telle application pratique.

L'approche que nous avons utilisée est basée sur la DFT, et permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans un système ouvert, dont deux extrémités sont couplées à des électrodes semi-infinies pouvant induire une différence de potentiel. La théorie de cette approche, appelée méthode NEGF, a été présentée dans la sous-partie 4.

Dans la suite de cette introduction, on va rapidement aborder la structure électronique du graphène, en se basant sur un modèle des liaisons fortes. Après cela, on détaillera les techniques actuellement considérées permettant d'ouvrir un gap dans la structure de bande du graphène, problème majeur et condition *sine qua non* à toute application en électronique digitale. On présentera par la suite une structure de graphène sur silice quasi-bidimensionnelle, utilisée par la suite, ainsi que la modélisation de rides dans la surface du matériau 2D. Après avoir abordé en détail les modèles atomistiques, leur génération ainsi que les paramètres des simulations que nous avons réalisées, les résultats de notre étude seront présentés. Finalement, une réflexion sur les perspectives futures clora cette partie.

### 11.1 Structure électronique du graphène

#### 11.1.1 Un modèle des liaisons fortes

Comme on l'a vu dans la sous-section 9.2, le graphène consiste en un arrangement d'atomes de carbone sur un réseau en nid d'abeille, dont le réseau de Bravais sous-jacent est hexagonal. Il y a deux atomes par maille, qu'on appellera A et B. La géométrie du système a été représentée sur la figure 29. Les atomes de carbone présentent une hybridation  $sp^2$  : la combinaison d'une orbitale 2s et de deux orbitales p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ) forment trois orbitales  $sp^2$ , à l'origine de la forte liaison  $\sigma$  covalente C-C dans le plan. Il reste également une orbitale  $2p_z$ , qui contient le dernier électron de valence de chaque atome de carbone. Les orbitales  $2p_z$ , perpendiculaires au plan de graphène, forment des liaisons  $\pi$  dont on va maintenant étudier la structure de bandes, en utilisant un modèle des liaisons fortes. On considère que les électrons peuvent sauter à la fois vers les premiers et les seconds plus proches voisins.



L'Hamiltonien électronique s'écrit alors, en seconde quantification :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \text{H. c.} \right) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} \left( a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \text{H. c.} \right) \quad (203)$$

Où  $\langle i,j \rangle$  ( $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ ) indexe les premiers (seconds) voisins,  $a_{i,\sigma}$  ( $a_{i,\sigma}^\dagger$ ) crée (annihile) un électron de spin  $\sigma = \downarrow$  ou  $\uparrow$  au site  $\mathbf{R}_i$  du sous-réseau A,  $t$  ( $t'$ ) est l'énergie de saut aux premiers (seconds) voisins, et H. c. indique le conjugué Hermitien de l'opérateur précédent. Les relations de dispersion ont été déterminées en 1947, par Wallace[228] :

$$E(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k})$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (204)$$

Le signe  $-$  ( $+$ ) correspond à la bande  $\pi$  ( $\pi^*$ ). On peut observer ces deux bandes sur la figure 35. Le spectre d'énergie obtenu est symétrique lorsqu'on ne considère que les sauts d'électrons aux premiers voisins ( $t' = 0$  eV). Lorsque les sauts aux seconds voisins sont pris en compte, la symétrie électrons-trous est rompue. Sur la figure 36, on a également représenté la structure de bande calculée par DFT avec VASP, selon une ligne de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

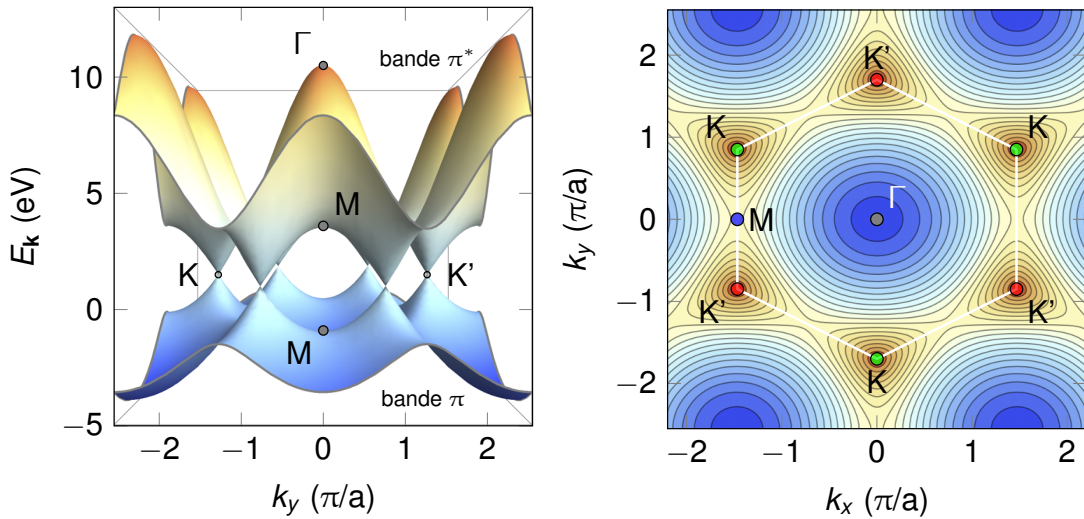


Figure 35 – Gauche : relations de dispersion des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  dans le graphène, selon le modèle des liaisons fortes développé ci-dessus. Droite : projection dans le plan  $(x, y)$ , bande  $\pi$ .

On remarquera qu'autour du point  $\mathbf{K}$ , la dispersion des bandes  $\pi$  est linéaire : les excitations de basse énergie du graphène se comportent comme des particules relativistes de masse nulle, appelées fermions de Dirac. Lorsque le graphène est neutre, le potentiel chimique passe précisément par les points  $\mathbf{K}$ , appelés points de Dirac. Ainsi, aux basses énergies, les porteurs de charge suivent les lois physiques de l'électrodynamique quantique appliquées aux fermions

de masse nulle. Cependant, les fermions de Dirac se déplacent dans le graphène à une vitesse  $v_f$ , 300 fois inférieure à la vitesse de la lumière. Beaucoup de phénomènes exotiques de l'électrodynamique quantique peuvent donc se manifester dans le graphène, bien que ce soit à des vitesses moindres[229, 230, 230]. De plus, lorsque soumis à un champ magnétique, les fermions de Dirac ne se comportent pas comme des électrons "classiques", ce qui mène à de nouveaux phénomènes physiques remarquables[231, 232].

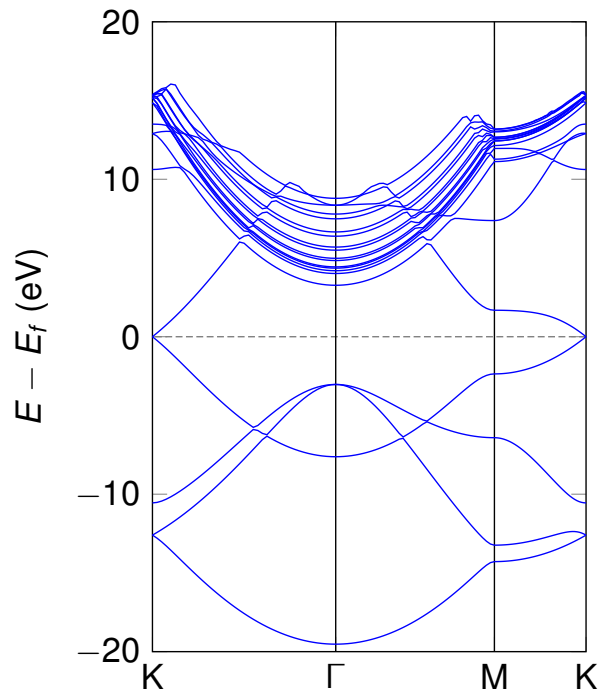


Figure 36 – Relations de dispersion du graphène obtenues par calcul *ab initio* (VASP), en utilisant la fonctionnelle PBE.

### 11.1.2 Ouverture d'un gap électronique

On peut donc qualifier le graphène de semi-conducteur à bande interdite nulle, ou de semi-métal à recouvrement nul. Cette propriété particulière en fait un matériau inadapté aux applications du domaine de l'électronique numérique. De nombreuses équipes de recherche ont donc étudié différentes méthodes permettant d'ouvrir un gap dans la structure de bande du graphène, durant les dix dernières années :

- Multi-couches de graphène[233, 234, 235]. On peut montrer simplement, en utilisant le modèle des liaisons fortes étendu à une bi-couche de graphène[236], qu'un gap non-nul très proche du point **K** existe. Ce gap dépend de la différence de potentiel appliquée au système, ce qui le rend facilement mesurable expérimentalement[237, 238].
- Dopage chimique : l'adsorption de molécules par les orbitales  $p$  selon un certain motif, comme par exemple un moiré causé par un substrat[239, 240] permet la formation d'hétérostructures de gap non-nul.
- Dopage électrostatique : Pedersen et Pedersen[241] ont montré, en 2012, qu'il est possible d'ouvrir un gap au point **K** en modulant périodiquement le potentiel électrostatique à l'aide d'une grille.

- Application d'une déformation[242, 243], ou par altération physique du feuillet de graphène[244, 245].
- Confinement quantique latéral, en découpant de fins rubans dans un feuillet de graphène (GNR, pour graphene nanoribbon)[246, 247]. Le gap obtenu est généralement inversement proportionnel à la largeur du ruban, et est très sensible à la géométrie et à la terminaison chimique des arêtes[248, 249, 250].
- Interaction avec un substrat. La corrugation peut briser la symétrie du potentiel cristallin[251].

Selon le modèle des liaisons fortes, l'absence de gap au point **K** est due au fait que les deux atomes de la cellule unitaire sont identiques. Selon le modèle des électrons quasi-libres, c'est la symétrie d'inversion du potentiel cristallin qui est responsable du gap nul. Briser cette symétrie, par un déplacement ou en modifiant un des deux atomes de la maille (ce qui fait le lien avec le modèle des liaisons fortes), ouvrirait un gap. C'est l'argument qu'avancent Zhou *et al.* [251] pour expliquer le gap observé dans un feuillet de graphène supporté par un substrat de carbure de silicium : la corrugation du substrat briserait suffisamment la symétrie d'inversion du potentiel cristallin.

## 11.2 Substrat Q2D de silice

En 2012, Huang *et al.*[252] rapportaient la découverte accidentelle de silice amorphe et cristalline quasi-bidimensionnelle (Q2D) crûe sur un feuillet de graphène. Ce système, d'une part intéressant d'un point de vue théorique de par sa simplicité, est également envisagé pour de multiples applications. Plus particulièrement, l'absence de liaisons pendantes à la surface du substrat en fait un candidat intéressant pour l'électronique.

On ne considérera dans cette partie que la silice cristalline Q2D, et pas son homologue amorphe. Il s'agit d'une structure bi-tétraédrique reprenant la structure de la tridymite bêta (voir section 7.1), un polymorphe de  $\text{SiO}_2$  dont certains angles Si-O-Si mesurent  $180^\circ$ . Sa structure électronique est très proche de celle de la tridymite massive. Les surfaces ne présentent aucune liaison pendante, ce qui explique sa faible réactivité. Les mesures de spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) suggèrent que le substrat ne forme pas de liaison covalente avec la couche de graphène. Les deux matériaux présentent un décalage de réseau important (7 %), ce qui supporte la thèse du faible couplage entre silice et graphène. De plus, les calculs *ab initio* réalisés par Huang *et al.* montrent que l'interaction de van der Waals entre les deux matériaux stabilise énergétiquement la silice cristalline Q2D par rapport au massif de  $\text{SiO}_2$ , de  $-107 \text{ meV}/\text{SiO}_2$ . La structure du substrat Q2D, ainsi que le système complet formé avec la couche de graphène sont présentés sur la figure 37.

## 11.3 Graphène plissé

De nombreuses études[253, 254, 255, 256] ont rapporté l'observation, la caractérisation et la maîtrise de rides ou d'ondulations statiques dans une couche de graphène. Il est possible de contrôler expérimentalement l'orientation, l'amplitude ainsi que la longueur d'onde de ces plissures, notamment en agissant sur le substrat supportant le graphène, ainsi que sur la température. La cause de ces rides peut être la corrugation locale du substrat, un décalage de réseau entre la couche de graphène et son support, ainsi que des effets de déformation

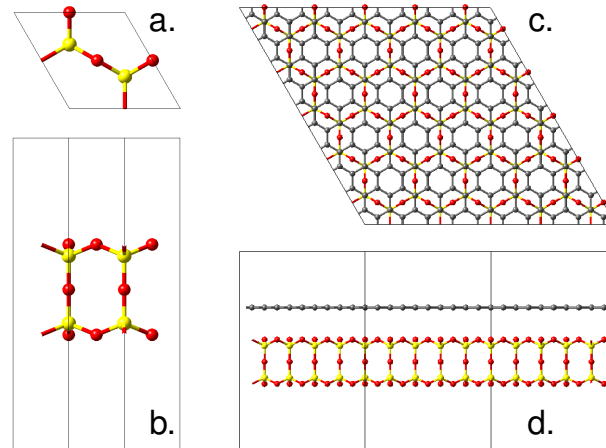


Figure 37 – a., b. : vues de haut et latérale du substrat Q2D de silice cristalline. c., d. : vues de haut et latérale d'une super-cellule du système graphène et substrat. Ici, une super-cellule  $2 \times 2$  de graphène est associée à la cellule élémentaire de SiO<sub>2</sub> Q2D.

mécanique. Il est important de pouvoir caractériser et contrôler ces ondulations, ainsi que de comprendre l'influence qu'elles peuvent avoir sur la structure électronique du graphène.

Dans cette partie, on s'est attaché à étudier le transport électronique à travers une couche de graphène présentant une unique ondulation. On a également modélisé explicitement le substrat Q2D présenté plus haut, et analysé différentes configurations où le graphène peut onduler avec ou sans la couche de silice cristalline. Nous avons notamment réalisé des calculs de transport électronique selon l'approche NEGF implémentée dans TRANSIESTA, afin d'étudier le transport quantique dans ces structures plissées. Une grille permettant de doper électrostatiquement notre système a également été modélisée, ce qui permet de simuler un dispositif type transistor à effet de champ (FET, pour field effect transistor).

Dans les parties suivantes, on va commencer par présenter les modèles atomistiques réalisés, la manière dont on a généré des systèmes plissés, ainsi que les paramètres des calculs *ab initio* et quelques méthodes numériques. On abordera ensuite l'effet d'une ride unique sur la transmission de Landauer, et l'effet de champ lié à la grille. Par la suite, on considérera les structures graphène-substrat, en présentant des résultats sur leur spectre de transmission, des caractéristiques courant tension, et sur la chute de potentiel dans le système étudié. Finalement, on conclura, en abordant différentes perspectives possibles.

## 12 Modèles atomistiques, et simulations de transport quantique

On commence par détailler les systèmes considérés par la suite. Dans la sous-section suivante, on va exposer leurs caractéristiques, ainsi que la procédure utilisée pour leur construction.

## 12.1 Systèmes considérés

### 12.1.1 Graphène

On a optimisé la géométrie de la maille du graphène par calculs *ab initio*, avec SIESTA et en utilisant VASP comme référence. Les paramètres utilisés seront présentés dans la sous-section suivante (12.2). Après optimisation, on obtient un paramètre de maille  $a_0^{\text{SIESTA}} = 2.478 \text{ \AA}$ , en assez bon accord avec  $a_0^{\text{VASP}} = 2.466 \text{ \AA}$  ainsi qu'avec la valeur expérimentale du graphite,  $a_0^{\text{exp}} = 2.460 \text{ \AA}$ [257].

On a construit un système de graphène parfaitement planaire adapté aux calculs TRAN-SIESTA et TBTRANS, afin de servir d'étalon. Il s'agit d'un modèle de 224 atomes de carbone, étiré dans la direction  $y$ , considérée comme la direction du transport. Le modèle est représenté sur la figure 38.

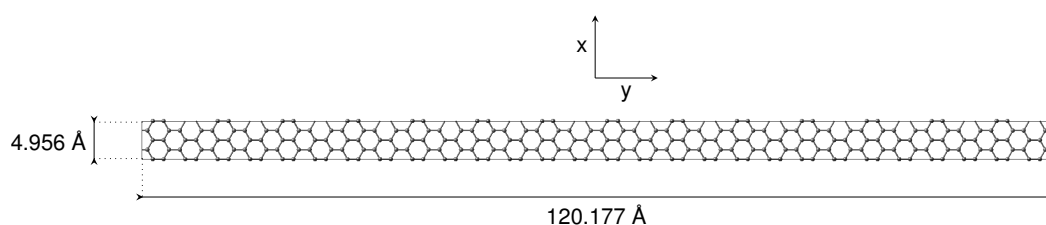


Figure 38 – Modèle de graphène parfait, utilisé pour les calculs de transport.

### 12.1.2 Graphène et silice Q2D

À nouveau, on a optimisé par calculs *ab initio* la structure de la silice cristalline Q2D décrite dans l'introduction. Le paramètre de maille obtenu avec le code d'ondes planes est de  $a_0^{\text{VASP}} = 5.311 \text{ \AA}$ , en accord parfait avec les simulations réalisées par Huang *et al.*[252]. L'optimisation de géométrie réalisée avec SIESTA donne un résultat de  $a_0^{\text{SIESTA}} = 5.401 \text{ \AA}$ , ce qui représente une déviation acceptable de 1.69% par rapport à la valeur de référence.

On a référencé, dans le tableau 10, le décalage de réseau  $f_0$  calculé pour différentes combinaisons de super-cellules de graphène et de silice Q2D.

Tableau 10 – Décalage de réseau par rapport aux structures optimisées avec VASP et SIESTA de plusieurs combinaisons possibles de super-cellules de graphène et de silice Q2D.

| Combinaisons                       | $f_0^{\text{VASP}}$ (%) | $f_0^{\text{SIESTA}}$ (%) |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| $(2 \times 2)$ et $(1 \times 1)$   | 7.136                   | 8.239                     |
| $(9 \times 9)$ et $(4 \times 4)$   | 4.472                   | 3.231                     |
| $(11 \times 11)$ et $(5 \times 5)$ | 2.150                   | 0.937                     |
| $(13 \times 13)$ et $(6 \times 6)$ | 0.602                   | 0.592                     |

Pour leurs calculs *ab initio*, Huang *et al.* ont considéré la combinaison  $(9 \times 9)$  et  $(4 \times 4)$ , afin de réduire le décalage de réseau par rapport à la combinaison minimale, que nous avons utilisée afin de minimiser le temps de calcul, relativement important lorsqu'on souhaite

déterminer des propriétés de transport électronique. Les structures ont été combinées en contraignant la cellule de silice au paramètre de maille du graphène, et une optimisation géométrique complète du système assemblé a suivi. Les structures optimisées ont comme paramètre de maille  $a_0^{\text{VASP}} = 5.092 \text{ \AA}$ , et  $a_0^{\text{SIESTA}} = 5.178 \text{ \AA}$ . La distance entre la couche de graphène et la silice Q2D obtenue par optimisation vaut  $d_0^{\text{VASP}} = 3.238 \text{ \AA}$ , et  $d_0^{\text{SIESTA}} = 2.730 \text{ \AA}$ .

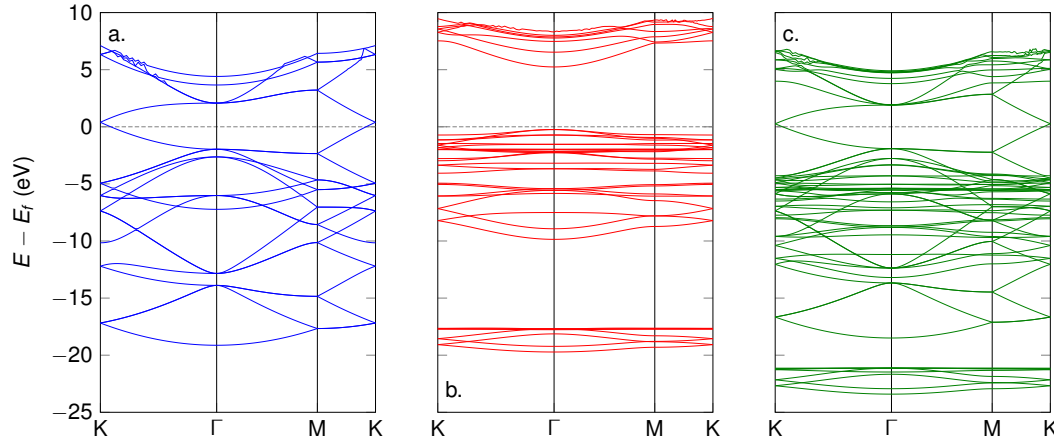


Figure 39 – Structures de bandes calculées avec VASP de : a. la super-cellule  $2 \times 2$  du graphène, b. la silice cristalline Q2D, ainsi que c. le système hétérogène complet.

Nous avons vérifié par la suite que le décalage de maille important entre les deux systèmes n'altérerait pas trop sensiblement les propriétés électroniques des deux matériaux. Le couplage entre graphène et silice Q2D étant faible (essentiellement une interaction de van der Waals), on peut supposer que la structure de bande du système complet consistera en la superposition des bandes des systèmes isolés. Sur la figure 39, on présente des résultats de calculs de structure de bande réalisés avec VASP pour la super-cellule  $2 \times 2$  du graphène, la silice Q2D, ainsi que le système complet.

L'hypothèse de la superposition des deux structures de bande est clairement justifiée. On notera que la structure de bande du graphène diffère de celle de la figure 36, étant donné que les bandes sont repliées dans la plus petite zone de Brillouin de la super-cellule  $2 \times 2$ . Nous avons également calculé, en utilisant SIESTA, la différence entre la densité de pseudo-charge de valence et la somme des densités de pseudo-charge de valence atomiques ( $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ); les résultats sont présentés sur la figure 40, et confirment le faible couplage entre le graphène et la silice (remarquer l'échelle logarithmique).

On a à nouveau préparé un système planaire servant d'étalon aux calculs de propriétés de transport électronique. Il s'agit d'un échantillon graphène/substrat étiré dans la direction  $y$ , composé de 560 atomes. Le modèle est présenté sur la figure 41.

### 12.1.3 Génération de rides par simulations de dynamique moléculaire classique

Pour modéliser une ondulation statique dans nos systèmes, nous avons eu recours à des simulations de dynamique moléculaire classique, en utilisant le potentiel interatomique présenté dans la partie II. Une déformation par compression,  $\varepsilon_{yy} \sim 10\%$  a été appliquée dans la direction  $y$ . Les systèmes ont ensuite été relaxés pendant 30 ps dans l'ensemble  $nVT$ , à température ambiante, en gelant la position des atomes aux extrémités. Les positions

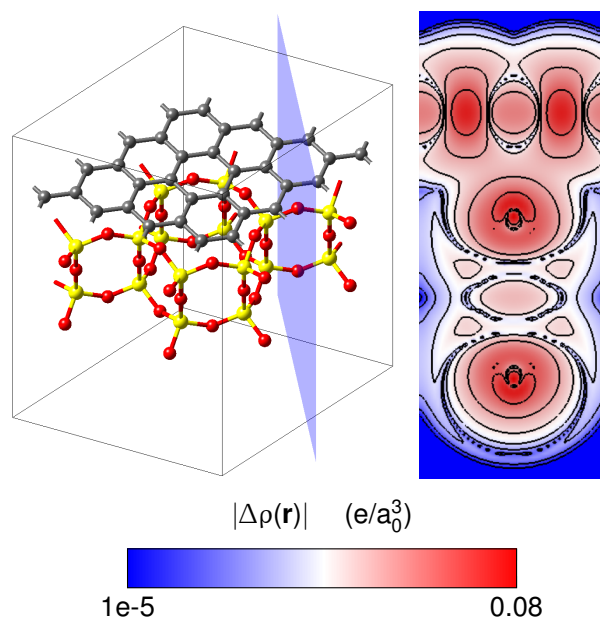


Figure 40 – Gauche : modèle de graphène sur silice cristalline Q2D. Le plan bleu transparent représente la tranche sur laquelle on a représenté la densité de pseudo-charge. Droite : représentation bi-dimensionnelle de la valeur absolue de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , en utilisant une échelle logarithmique.

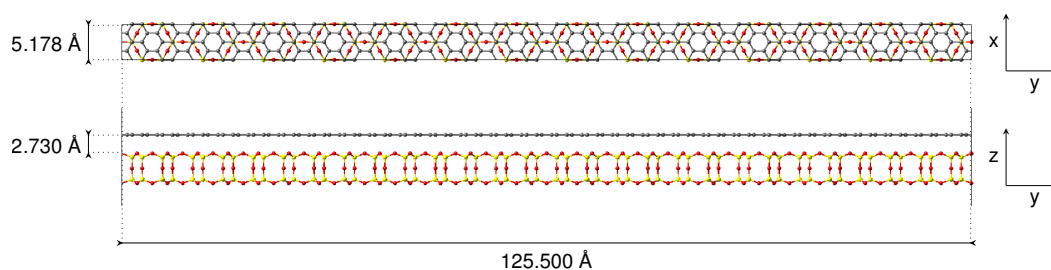


Figure 41 – Modèle de graphène/silice Q2D parfait, utilisé pour les calculs de transport. Vue de haut, et vue latérale.

atomiques ont par la suite été optimisées, en utilisant notre potentiel classique puis par calcul SIESTA, en respectant un critère de convergence de  $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Finalement on a ajouté aux extrémités des zones correspondant aux électrodes.

Une procédure légèrement différente a été suivie pour le système contenant une couche de graphène ondulée, et un substrat plat. Une déformation  $\varepsilon_{yy} \sim 10\%$  a été appliquée uniquement à la couche de graphène, par ajout d'atomes. La structure a ensuite été relaxée selon le procédé explicite ci-dessus. L'ensemble des systèmes générés sont présentés sur la figure 42.

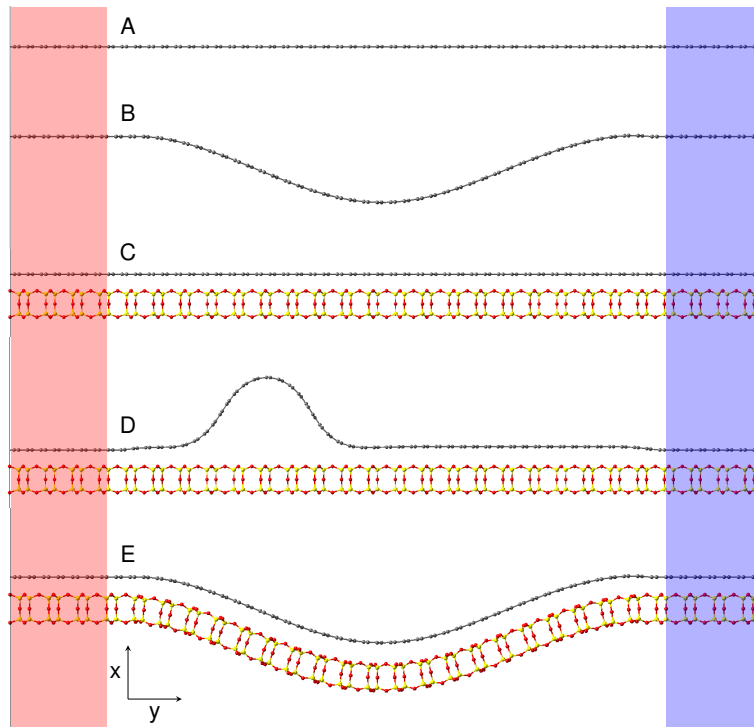


Figure 42 – L'ensemble des modèles utilisés pour les calculs de transport électronique. Les zones rouge et bleue représentent les électrodes.

## 12.2 Calculs *ab initio* : mise en place, paramètres

### 12.2.1 Structure électronique de systèmes périodiques par calculs vasp et siesta

Nous avons utilisé, pour tous les calculs *ab initio* réalisés, la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE dans le cadre de la GGA, développée au milieu des années 1990 par Perdew, Burke, et Ernzerhof[258]. La méthode PAW a été employée dans le cadre des calculs VASP, avec une énergie de troncature des ondes planes de 400 eV (520 eV pour les optimisations de géométrie). Le maillage dans l'espace réciproque a été défini de manière à converger l'énergie totale. On a également utilisé un schéma de correction de la dispersion empirique directement intégré à VASP, afin de décrire l'interaction de van der Waals entre le graphène et la silice Q2D (DFT-D3[219]).

Pour les calculs SIESTA, on a utilisé des pseudo-potentiels à norme conservée pour décrire les états de coeur, générés selon l'approche de Troullier et Martins[33]. Les états de valence ont quant à eux été modélisés en utilisant une base simple zeta plus polarisation (SZP), suffisamment précise pour décrire correctement les phénomènes physiques à des énergies proches du niveau de Fermi de nos matériaux. Le schéma de correction empirique de dispersion DFT-D2[259] a été utilisé, de manière à considérer uniquement les interactions C-O et C-Si. Le rayon de confinement des orbitales a été défini à partir d'un décalage d'énergie de 230 meV, l'énergie de coupure du maillage dans l'espace réel a été fixée à 230 Ry (environ 3129 eV), et la température électronique à 300 K. La convergence des cycles SCF a été accélérée en utilisant l'algorithme de Broyden[260], modifié par Vanderbilt et Louie[261], puis par Johnson[262] : après une itération SCF, le nouvel Hamiltonien est considéré en mélangeant l'historique des valeurs précédentes sur sept itérations, en utilisant une pondération pour l'inverse du Jacobien de 0.01.



### 12.2.2 Structure électronique de systèmes ouverts avec transiesta

La majeure partie des paramètres utilisés pour les calculs SIESTA a été conservée pour les simulations de systèmes ouverts. Dans la seule direction périodique ( $x$ ), appelée par la suite direction transverse, il a été suffisant d'utiliser 10 points  $\mathbf{k}$  pour converger les propriétés calculées. Les fonctions de Green ont été calculées en utilisant l'algorithme d'inversion de matrices tridiagonales par blocs[263, 264] récemment implanté dans TRANSIESTA par Papior[88]. Le paramètre d'élargissement  $\eta$  a été fixé à 0.01 eV. La partie circulaire et la section droite du contour d'intégration à l'équilibre utilisent, respectivement, la méthode de quadrature de Gauss-Legendre, et celle de Gauss-Fermi.

En plus du système à l'équilibre ( $V = 0V$ ), on a considéré deux valeurs non-nulles de tension : 0.25 V, et 0.5 V. Pour chaque valeur de différence de potentiel, on a initialisé le calcul en prenant comme matrice densité de départ celle obtenue à la valeur de  $V$  directement inférieure. Le contour hors-équilibre consiste simplement en un ensemble de points régulièrement espacés ( $\delta = 8$  meV) espacés de  $-|V|/2 - 5k_B T$  à  $|V|/2 + 5k_B T$ , avec  $V$  la différence de potentiel appliquée aux électrodes. Un poids est attribué à chaque point, dont la valeur diminue fortement aux alentours de  $\pm V/2$ .

### 12.2.3 Modélisation du courant de grille

L'effet d'un courant de grille appliqué perpendiculairement au plan de transport ( $xy$ ) a été modélisé en déplaçant une certaine quantité de charges vers une zone située 20 Å en dessous de la couche de graphène, à la manière d'un condensateur plan. Le champ électrique induit par la grille fictive est ensuite déterminé lors de la résolution de l'équation de Poisson. Cette méthode permet donc de doper n ou p notre système en fonction du signe de la quantité d'électrons transmise à la grille. Dans toutes nos simulations à courant de grille  $v_g$  non nul, on a ajouté un électron au système (avec le contre-ion équivalent réparti de manière homogène dans la zone de la grille), ce qui correspond donc à un dopage de type n. Sur la figure 43, on a représenté le modèle de grille électrostatique mis en place.

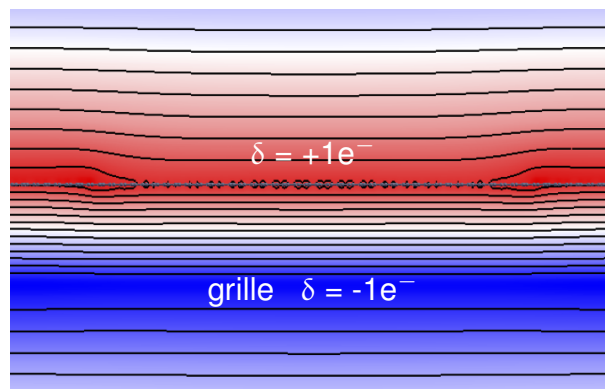


Figure 43 – Modèle de grille électrostatique intégré à TRANSIESTA : différence entre le potentiel de Hartree lorsque la grille est activée, et lorsqu'elle ne l'est pas ( $V_H(\delta = -1e^-) - V_H(0)$ ). Le système est ici dopé n.

### 12.2.4 Transport quantique : tbtrans

Etant donné qu'on conserve des conditions aux limites périodiques dans la direction transverse, la transmission totale correspond à une moyenne sur l'ensemble des points  $\mathbf{k}$  considérés. Pour chaque point  $\mathbf{k}$  transverse, le système modélisé est équivalent à un conducteur unidimensionnel, dont la transmission présente des discontinuités qui correspondent au commencement de bandes électroniques, ou à l'ouverture de canaux de conduction. La transmission, tout comme la densité d'états, est une grandeur qui varie rapidement dans l'espace réciproque. C'est d'autant plus vrai pour le graphène, en raison du comportement de sa densité d'états au niveau de Fermi. Pour nos calculs de transmission, on a donc utilisé un nombre de points  $\mathbf{k}$  transverses allant de 40 à 200, en fonction de la situation. Pour certains cas, on a interpolé dans l'espace réciproque la transmission selon une méthode récente développée par Falkenberg[265], qui donne de très bons résultats.

Le contour d'intégration utilisé lors des calculs TBTRANS correspond simplement à un certain nombre de points (généralement 400) distribués régulièrement sur un intervalle d'énergie centré sur le niveau de Fermi.

## 13 Résultats et discussions

On aborde maintenant les résultats de nos calculs de transport électronique.

### 13.1 Ondulation dans une couche de graphène

Dans cette sous-partie, on va s'intéresser à l'influence d'une ondulation dans une couche de graphène sur ses propriétés de transport. On ne considère donc que les systèmes A et B de la figure 42. La transmission, ainsi que les courbes courant - tension sont présentées sur la figure 44.

On remarque tout de suite, dans le cas du système présentant une ride, l'ouverture d'un étroit gap d'environ 0.3 eV (à titre de comparaison, le gap du silicium est de 1.12 eV à température ambiante). Ainsi, à une tension de 0.25 V, le gap est suffisamment large pour que presque aucun courant ne passe, comme on peut le voir sur le panneau de droite de la figure 44. Par contre, à une tension de 0.50 V, la différence de potentiel est suffisamment large pour que le courant devienne non-négligeable.

Comment expliquer l'existence de ce gap? Une considération simple sur la symétrie permet d'apporter un premier élément de réponse. Selon le modèle des liaisons fortes, pour que le graphène soit un semi-conducteur à gap nul au point  $\mathbf{K}$ , une condition nécessaire est que la symétrie d'inversion spatio-temporelle  $(T, I)$  soit conservée[266], c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} T\phi_i(\mathbf{K}) &= \phi_i^*(\mathbf{K}) = \phi_i(-\mathbf{K}) \\ I\phi_A(\mathbf{K}) &= \phi_B(-\mathbf{K}), \quad I\phi_B(\mathbf{K}) = \phi_A(-\mathbf{K}) \end{aligned} \quad (205)$$

Où  $\phi_i$  est une orbitale atomique  $\pi$  et  $i = A, B$ . Pour une ride de forme arbitraire comme on a ici, la symétrie d'inversion spatiale n'est généralement pas conservée. En 2011, Naumov

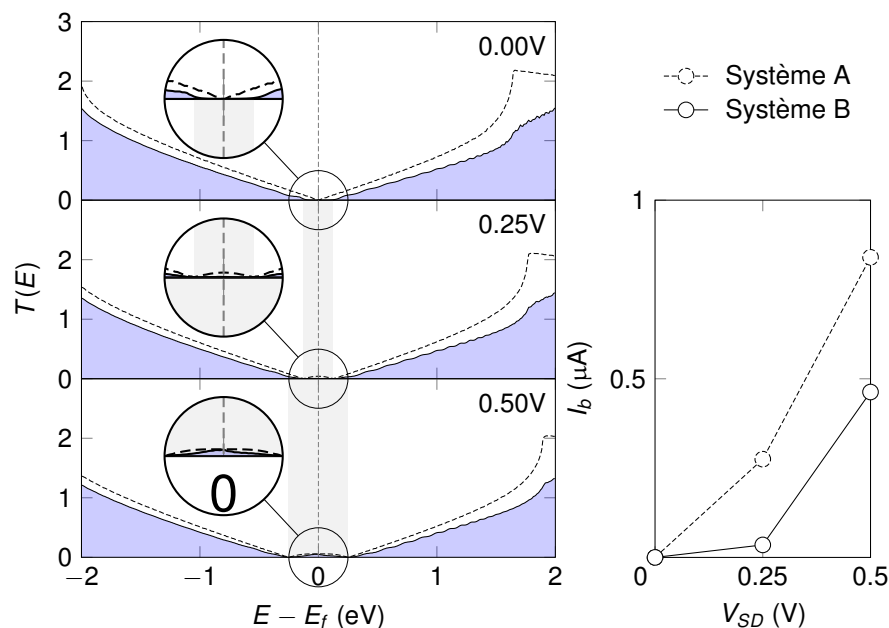


Figure 44 – Gauche : transmission, pour trois tensions différentes. Le trait pointillé correspond au cas du graphène parfait, la zone légèrement bleutée et le trait plein correspondent au graphène plissé. Les zones légèrement grisées correspondent aux fenêtres de différence de potentiel pour chaque voltage. Droite : courbes courant - tension.

et Bratkovsky[267] ont montré grâce à des calculs *ab initio* que contrairement à ce qui était accepté[268, 269, 270] selon le modèle continu pseudo-magnétique dérivé du modèle des liaisons fortes, une déformation inhomogène n'a pas besoin d'être accompagnée de l'application d'un champ électrostatique périodique pour ouvrir un gap dans la structure électronique du graphène. Cependant, Naumov et Bratkovsky n'ont pas observé d'ouverture de gap lorsque la déformation inhomogène était appliquée dans la direction "armchair", comme c'est le cas ici. Cela dit, nous considérons ici un système ouvert présentant une unique ondulation, et non pas un système périodique comme c'est le cas dans l'étude citée. De plus, les auteurs ne recuisent pas le graphène ondulé dans la direction armchair comme on a pu le faire avec une dynamique moléculaire à température finie. Les systèmes restent donc très symétriques.

Une analyse plus systématique de l'influence de l'amplitude et de la largeur de la ride sur le gap obtenu apporterait plus d'information. Il serait également intéressant d'évaluer les états de diffusion, par exemple en projetant la transmission sur les états propres d'un Hamiltonien projeté.

## 13.2 Influence de la tension de grille

On a maintenant activé la grille mentionnée dans la sous-partie 12.2.3, et on va examiner l'effet obtenu sur les propriétés de transport électronique des systèmes A et B. Les caractéristiques courant - tension sont présentées sur la figure 45.

Pour le système A, le dopage électrostatique augmente légèrement et systématiquement l'intensité obtenue, comme attendu. Dans le cas du système présentant un pli (B), le résultat est plus intéressant : à  $V_{SD} = 0.25$  V, le dispositif laisse passer nettement plus de courant que lorsque la grille électrostatique est désactivée. Il est donc possible, et c'est précisément

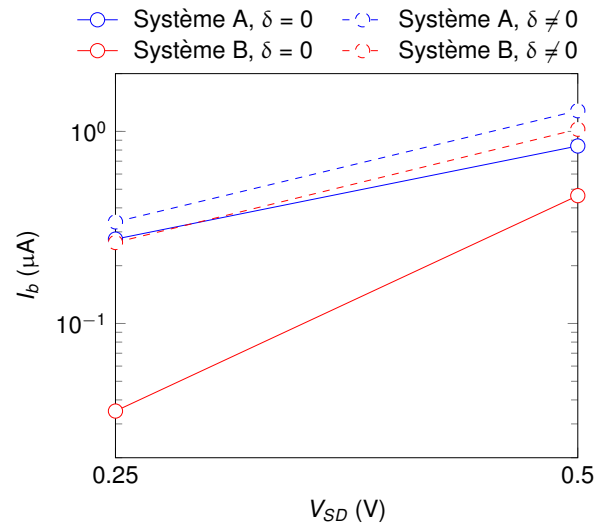


Figure 45 – Courbes courant - tension pour les systèmes A et B, avec et sans grille électrostatique.

ce qui est réalisé ici, de contrôler l'état ON ou OFF du système avec la tension de grille, le principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ.

Le ratio de courant on/off est cependant faible : on obtient ici  $I_{on}/I_{off} \sim 7.5$ , à comparer à une valeur typiquement supérieure à  $10^6$  pour les applications modernes. Néanmoins, les transistors à base de graphène actuels ont un ratio de courant on/off typiquement compris entre 5 et 1000[271, 272, 273], notamment à cause du courant de fuite lié à l'étroit gap, ainsi qu'à l'effet tunnel Zener[274]. Dans notre cas, on n'a absolument pas cherché à optimiser la valeur du ratio : beaucoup peut sans doute être fait en contrôlant la largeur du gap, ainsi qu'en testant différentes valeurs de grille. Il s'agit d'un résultat intéressant qui démontre la pertinence du concept.

On s'intéresse maintenant à la chute de potentiel  $\delta V_H$  dans les systèmes A et B, lorsqu'une tension non-nulle est appliquée aux électrodes. Les résultats sont présentés sur la figure 46. La chute de potentiel est définie comme la différence entre le potentiel de Hartree à tension non-nulle et à tension nulle :  $\delta V_H = V_H(V_{SD}) - V_H(0)$ .

Lorsque le système n'est pas dopé électrostatiquement, la chute de potentiel est linéaire entre les électrodes, résultat anticipé car témoignant de la symétrie électrons - trous du graphène pour des énergies proches du niveau de Fermi. Lorsque la grille électrostatique est activée, le résultat est différent : la chute de potentiel est fortement décalée en direction de l'électrode positive. Un modèle simple permettant d'expliquer ce phénomène a été développé récemment par Papior[275], pour des nanojonctions à base de graphène. Des considérations sur la densité d'états des électrodes suffisent à démontrer la brisure de symétrie, ce qui suggère que le système en lui-même n'est pas déterminant. Le modèle est repris schématiquement sur la figure 47.

La position de la chute de potentiel peut donc être contrôlée avec beaucoup de précision en agissant sur le voltage et sur le dopage électrostatique. De nombreuses applications pourraient découler de cette capacité, comme par exemple obtenir plus de contrôle sur la réactivité de régions sélectionnées.

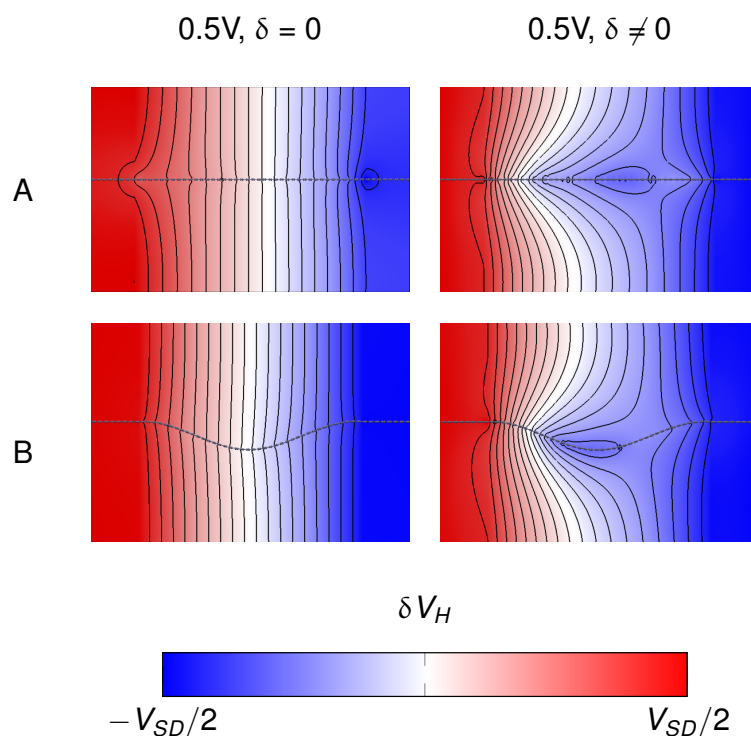


Figure 46 – Chute de potentiel dans les systèmes A et B pour une tension  $V_{SD} = 0.5$  V, avec et sans grille électrostatique.

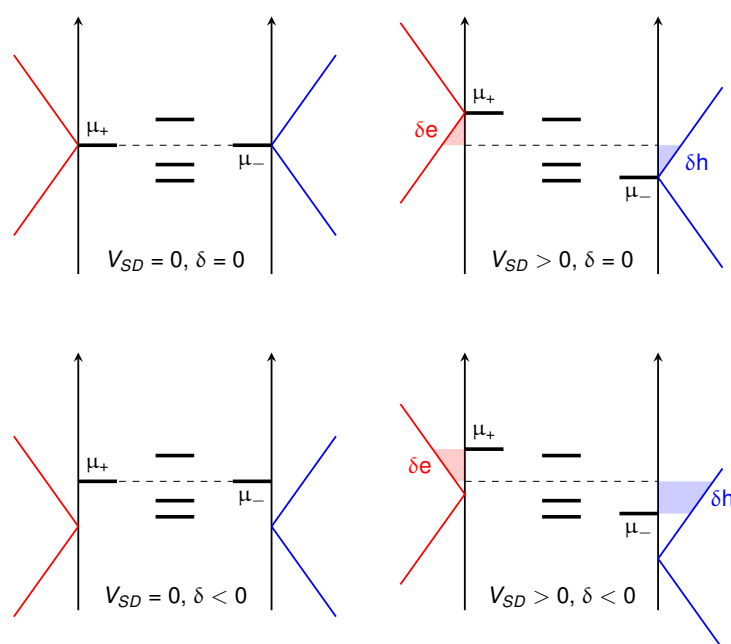


Figure 47 – Schéma représentant les densités d'états des électrodes dans différentes conditions de dopage et de voltage. À dopage nul et à tension positive, les électrodes + et – injectent respectivement autant d'électrons ( $\delta e$ ) que de trous ( $\delta h$ ). Le dopage n ( $\delta < 0$ ) brise la symétrie électrons - trous, et à tension positive, on a donc plus de trous injectés à l'électrode – que d'électrons à l'autre. Ceci explique le décalage de la chute de potentiel vers l'électrode +. Adapté à partir de la référence [275].

### 13.3 Systèmes sur substrat

Finalement, on aborde les résultats concernant les structures avec substrat. Comme anticipé, le substrat de silice Q2D a une influence extrêmement faible sur les propriétés de transport du graphène, étant donné qu'il s'agit d'un isolant faible couplé au feuillet. Ces calculs étaient cependant nécessaires afin de permettre, plus tard, l'inclusion de défauts chargés dans le substrat, qui ont un effet considérable sur le transport électronique dans le graphène[276].

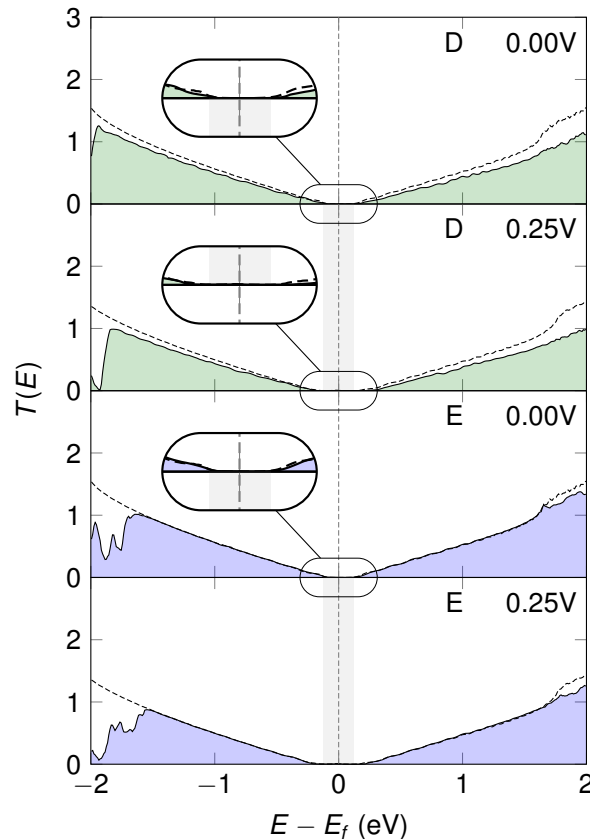


Figure 48 – Transmission dans les systèmes D et E (traits pleins), comparée à la transmission dans le système B (graphène plissé, trait pointillé) à l'équilibre, et à  $V_{SD} = 0.25$  V.

Le cas du substrat plat (système C) est parfaitement équivalent au cas du graphène plat suffisamment près du niveau de Fermi (les intensités calculées sont équivalentes à moins de 1 % près, imputable aux erreurs numériques); on ne l'abordera donc pas ici. Sur la figure 48, on a tracé la transmission pour le cas des deux systèmes ondulés (D et E).

On remarque que le système E présente une transmission très semblable à celle du système B, suffisamment près du niveau de Fermi. En effet, le type d'ondulation est sensiblement le même (évasée et centrée). Le cas du système D, où seule la couche de graphène présente une ondulation plus aiguë et excentrée, est légèrement différent. Le gap semble être légèrement plus large, et la probabilité de transmission sur l'intervalle  $]-2 \text{ eV}, 2 \text{ eV}[$  est plus faible que dans le cas du système B. Sur la figure suivante (49), on présente les caractéristiques courant - tension de ces deux systèmes, avec et sans dopage électrostatique.

Le système D a en effet un courant de fuite à  $V_{SD} = 0.25$  V plus faible que pour les autres cas. Le ratio de courant on/off est d'environ 6.2 pour le système E, ce qui est similaire

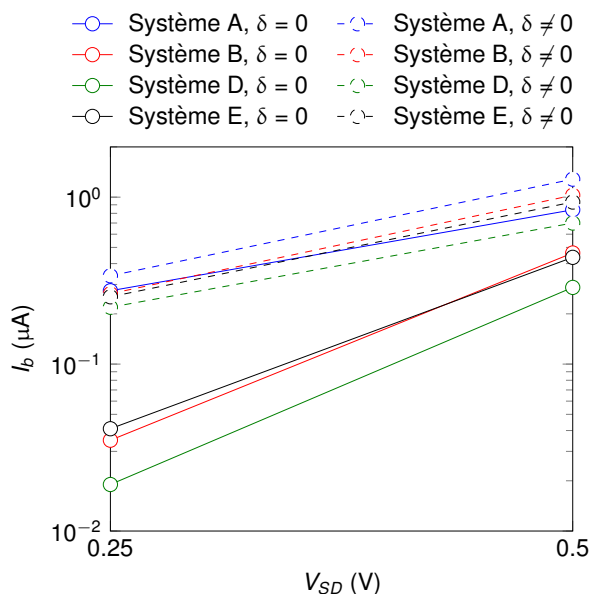


Figure 49 – Courbes courant - tension pour les systèmes A, B, D, et E.

au cas B, et d'environ 11.5 pour le système D. Il semble donc possible d'optimiser l'allure de l'ondulation afin de maximiser  $I_{on}/I_{off}$ . Il serait également intéressant de déterminer dans quelle mesure la position de l'ondulation influence les propriétés de transport électronique du feuillet de graphène.

On s'intéresse maintenant à la chute de potentiel de Hartree, tracée sur la figure 50. Le résultat obtenu est sensiblement le même que pour le cas du graphène libre : la chute de potentiel est décalée vers l'électrode positive. On a maintenant deux milieux diélectriques différents : le vide, comme précédemment, ainsi que la fine couche de silice cristalline. On remarquera que les lignes de champ sont légèrement déviées au travers du substrat. Il est également clairement visible (système D,  $V_{SD} = 0.5$  V) que la différence de potentiel "suit" le matériau conducteur, et non le substrat isolant. Finalement, on peut supposer que la position relative de l'ondulation dans la couche de graphène par rapport à la chute de potentiel aura des conséquences sur le transport électronique. Il s'agit d'un paramètre qu'il faudra évaluer par la suite.

## 14 Conclusions

Dans cette partie, on s'est attaché à déterminer les propriétés de transport électronique du graphène sur substrat de silice Q2D soumis à des ondulations spatiales et à des effets de champ par dopage électrostatique, par DFT combinée à la méthode NEGF. Un résultat majeur est l'ouverture d'un gap étroit dans la transmission électronique du graphène ondulé, ce qui permet théoriquement de considérer ce matériau pour les applications types de semi-conducteurs. Par ailleurs, un ratio courant on/off maximum d'environ 11.5 a été calculé, dans le cas d'une couche de graphène présentant une ondulation aigüe et décentrée, supportée par un substrat plat.

Les perspectives à cette étude sont nombreuses. Il conviendrait tout d'abord d'analyser systématiquement l'influence de propriétés intrinsèques à l'ondulation (amplitude, longueur

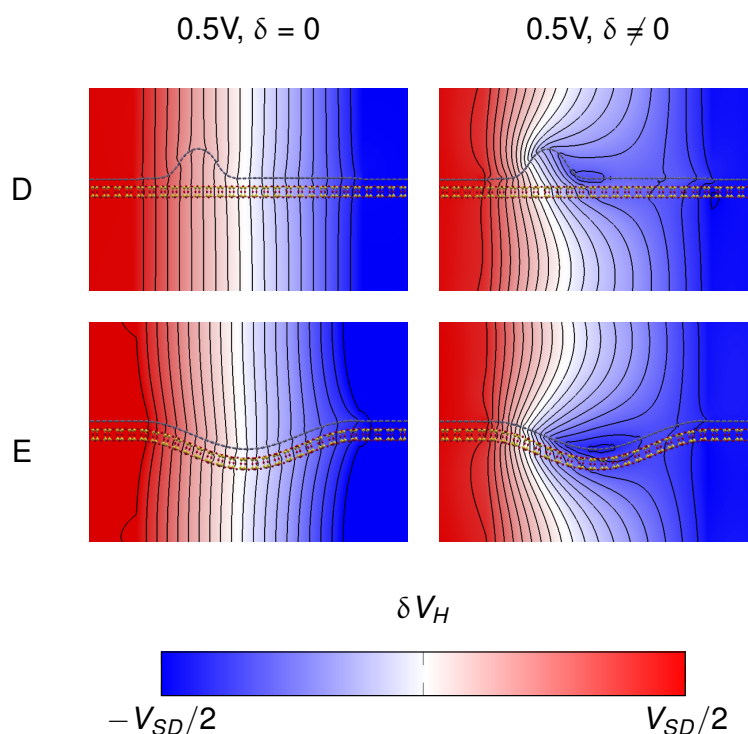


Figure 50 – Chute de potentiel de Hartree dans les systèmes D et E pour une tension  $V_{SD} = 0.5$  V, avec et sans grille électrostatique.

d'onde, position) sur le gap obtenu, le courant de fuite, et le ratio de courant on/off. On pourrait ensuite envisager des systèmes plus complexes, comme des combinaisons d'ondulations. Une deuxième piste à examiner est le couplage entre les positions de la vague et de la chute de potentiel, et son influence sur le transport électronique. D'un point de vue plus fondamental, il serait également intéressant d'analyser les états de diffusion dans le système ondulé, par exemple par une analyse des canaux propres[277].

Cette étude ouvre également la porte à la modélisation de modifications du substrat, afin d'appréhender leur influence sur le transport électronique dans le graphène. On peut par exemple imaginer des défauts chargés, une amorphisation locale, un motif régulier, ou encore l'adsorption de molécules.



## Conclusions et perspectives

Durant ces trois années de thèse, on a cherché à comprendre les phénomènes de transport électronique et thermique qui apparaissent dans des systèmes nanostructurés, complexes, hétérogènes, en utilisant un ensemble de méthodes appliquées à la modélisation atomistique, et décrites dans la partie I.

Afin d'étudier le transport thermique dans le graphène sur substrat par dynamique moléculaire classique, on a utilisé un modèle de potentiel interatomique (COMB3) adapté à la description de systèmes hétérogènes, qu'on a paramétré afin de représenter le plus fidèlement possible les propriétés structurales, énergétiques, et dynamiques des systèmes Si-SiO<sub>2</sub>. Ce travail d'optimisation a été présenté dans la partie II. Pour ce faire, on a mis en place une méthode générale, reproductible et automatisée d'optimisation de paramètres de potentiels interatomiques. Appliquée à l'interface silice amorphe - silicium cristallin, l'utilisation d'un potentiel général comme COMB3 permet de décrire précisément structurelle du système hétérogène, ce qui s'est avéré essentiel dans la bonne compréhension de phénomènes de transport thermique comme la résistance de Kapitza.

L'optimisation de paramètres de potentiels est un problème riche et intéressant. Il n'est en aucun cas trivial de transférer un modèle physique typiquement à N-corps, comme celui de la mécanique quantique, sur un modèle classique. Beaucoup reste à faire, notamment au niveau de l'optimisation en utilisant les forces atomiques comme information. Bien que le champ de vecteur de forces atomiques contienne en théorie presque toute l'information nécessaire pour décrire correctement la géométrie d'un système atomique, il n'est pas garanti d'obtenir un potentiel précis simplement en minimisant le RMSD. Carré[278] a récemment avancé un argument très pertinent : dans un matériau possédant un certain degré de covalence, les forces sont localement fortement corrélées. Dans un cristal de quartz par exemple, les forces sont corrélées dans un tétraèdre SiO<sub>4</sub>. Utiliser directement les forces atomiques dans une procédure d'optimisation sans prendre en compte ces relations de symétrie peut donc donner des situations où malgré un bon RMSD, le potentiel optimisé ne pourra pas reproduire correctement la géométrie de la structure étudiée. Il serait intéressant de développer une approche, par analyse géométrique du champ de vecteur par exemple, permettant de tenir compte de ces symétries, afin de guider l'optimiseur en introduisant des biais. Il s'agit de valoriser au mieux l'information détenue, afin d'en faire la meilleure utilisation possible.

Le potentiel développé dans la partie II nous a ainsi permis de réaliser une étude sur l'impact de l'interaction avec un substrat sur les propriétés thermiques du graphène. On a cherché à déterminer si les excitations collectives de phonons, récemment découvertes comme phénomène de transport dominant dans le graphène, étaient préservées ou pas. On s'est également posé la question de l'influence de l'état de surface sur le transport thermique. Ceci a été étudié avec une méthode de décomposition dans l'espace réciproque du flux de chaleur, permettant d'analyser précisément la contribution de chaque phonon au transport de chaleur. Nos résultats indiquent que dans le cas d'un substrat de silice amorphe nu, les excitations collectives sont détruites par interaction avec le substrat. Le processus de transport dominant devient alors l'excitation simple, comme dans la majeure partie des matériaux tridimensionnels à température ambiante. Cependant, il paraît possible de préserver - au moins en partie - ces phénomènes collectifs. L'hydroxylation du substrat, qui a pour effet de diminuer le couplage moyen au substrat, permet de rétablir les excitations collectives comme phénomène de transport dominant. Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler,

avec beaucoup de précision, les propriétés de transport thermique du graphène, par action sur l'état de surface du substrat. L'approche optimale reste à déterminer, mais des éléments de réponse ont déjà été donnés : l'utilisation de molécules adsorbées qui fonctionnalisent le graphène semble donner de bons résultats[226]. Combinée à la création de motifs réguliers de fonctionnalisation[279], cette approche s'avère très prometteuse.

Finalement, selon une approche permettant de résoudre l'équation de Schrödinger dans des systèmes ouverts combinée à la DFT, nous avons exploré les propriétés électroniques de graphène soumis à diverses perturbations extérieures. L'influence de plis, la présence d'un substrat, ainsi que le dopage électrostatique ont été considérés. Un résultat important est l'ouverture d'un gap étroit dans la structure électronique du graphène, simplement en générant un plissement dans la couche bidimensionnelle. Comme démontré ici, la conductivité de la couche de graphène plissée peut être contrôlée grâce à l'action d'une grille électrostatique, laissant présumer que des applications en électronique digitale sont possibles. Le ratio de courant on/off obtenu, bien que faible, est cependant dans la gamme de valeurs des prototypes de transistors à base de graphène actuels. Dans ces modèles, le gap est généralement ouvert par confinement quantique. La structure qu'on présente ici est nettement plus simple à mettre en oeuvre, de pareilles ondulations pouvant être facilement induites et contrôlées par action sur le substrat supportant le graphène, par exemple. On pourrait également imaginer une application où le graphène agirait comme un capteur de la corrugation d'un substrat, ou plus généralement de déformations géométriques. Il paraît impératif de réaliser une étude plus systématique afin de déterminer les paramètres de l'ondulation (son amplitude, sa longueur d'onde, ainsi que sa position relative aux électrodes, voire à la chute de potentiel de Hartree) permettant d'optimiser le gap observé.

La modélisation explicite d'un substrat de silice cristalline Q2D n'a pas influencé le transport électronique dans le graphène, pour de bonnes raisons : il s'agit d'un matériau isolant et tel que modélisé, parfaitement régulier, sans liaison pendante à sa surface, ou autres défauts. De plus, notre modèle de transport ballistique ne prend pas en compte la diffusion inélastique des électrons liée aux phonons du substrat. Néanmoins, il sera maintenant très simple d'inclure des défauts dans les modèles que nous avons construits afin d'étudier leur action sur le transport électronique. La modélisation d'un substrat entièrement amorphe, encore difficile en DFT-NEGF sans passer par de lourdes approximations, est à envisager dans le futur. Comment la brisure de symétrie induite par la surface amorphe influence-t-elle la transmission électronique ? Peut-on agir sur l'état de surface, en jouant sur la corrugation locale avec des groupements hydroxyles par exemple, pour ouvrir un gap ? Et finalement, qu'en est-il du couplage avec les modes de vibration du substrat ?

Pour finir, il est important de se rendre compte à quel point la modélisation atomistique peut constituer un outil puissant dans le développement de nouveaux matériaux. La frontière entre sciences fondamentale et appliquée, si elle a jamais existé, se fait toujours plus fine. Sur cette étroite démarcation se situe la modélisation atomistique, tendant la main à la fois à l'exploration des phénomènes physiques fondamentaux, sous-jacents, ainsi qu'à leur mise à contribution pour le développement d'applications technologiques.

## Références

- [1] M. Fuechsle, J. A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. Hollenberg, G. Klimeck, et M. Y. Simmons, *Nature Nanotechnology* **7**, 242 (2012).
- [2] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. Koppens, V. Palermo, et N. Pugno, *Nanoscale* **7**, 4598 (2015).
- [3] M. M. Waldrop, *Nature News* **530**, 144 (2016).
- [4] T. Luo et G. Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 3389 (2013).
- [5] M. Luisier, *Chemical Society Reviews* **43**, 4357 (2014).
- [6] E. Prada, I. Guillamón, et E. Sahagún, "So close and such a stranger : a documentary about condensed matter physics," <https://www.youtube.com/watch?v=3De1rLxvzyU> (2016).
- [7] M. Born et R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [8] J. C. Slater, *Physical Review* **34**, 1293 (1929).
- [9] D. R. Hartree, dans *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 24 (Cambridge Univ Press, 1928) pp. 89–110.
- [10] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930).
- [11] E. A. Hylleraas, *Zeitschrift für Physik* **48**, 469 (1928).
- [12] J. Čížek, *The Journal of Chemical Physics* **45**, 4256 (1966).
- [13] J. Čížek, *Advances in Chemical Physics : Correlation Effects in Atoms and Molecules*, Volume 14 , 35 (1969).
- [14] C. Møller et M. S. Plesset, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- [15] L. H. Thomas, dans *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 23 (Cambridge Univ Press, 1927) pp. 542–548.
- [16] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [17] R. Gáspár, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* **3**, 263 (1954).
- [18] P. Hohenberg et W. Kohn, *Physical review* **136**, B864 (1964).
- [19] W. Kohn et L. J. Sham, *Physical review* **140**, A1133 (1965).
- [20] J. C. Slater, *Physical Review* **81**, 385 (1951).
- [21] J. P. Perdew et W. Yue, *Physical review B* **33**, 8800 (1986).
- [22] A. D. Becke, *The Journal of chemical physics* **104**, 1040 (1996).
- [23] A. D. Becke, *The Journal of chemical physics* **98**, 1372 (1993).

- [24] J. P. Perdew et K. Schmidt, dans *AIP Conference Proceedings* (IOP Institute of Physics Publishing LTD, 2001) pp. 1–20.
- [25] F. Bloch, *Zeitschrift für physik* **52**, 555 (1929).
- [26] D. J. Chadi et M. L. Cohen, *Physical Review B* **8**, 5747 (1973).
- [27] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, *Physical review B* **13**, 5188 (1976).
- [28] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* (1924-1942) **11**, 157 (1934).
- [29] H. Hellmann, *The Journal of Chemical Physics* **3**, 61 (1935).
- [30] J. C. Phillips et L. Kleinman, *Physical Review* **116**, 287 (1959).
- [31] E. Antončík, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 314 (1959).
- [32] D. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, *Physical Review Letters* **43**, 1494 (1979).
- [33] N. Troullier et J. L. Martins, *Physical review B* **43**, 1993 (1991).
- [34] C. Catlow et E. Kotomin, *Computational materials science* (IOP Press, 2003).
- [35] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [36] O. K. Andersen, *Physical Review B* **12**, 3060 (1975).
- [37] G. Kresse et D. Joubert, *Physical Review B* **59**, 1758 (1999).
- [38] J. E. Lennard-Jones, *Transactions of the Faraday Society* **25**, 668 (1929).
- [39] S. F. Boys, dans *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 200 (The Royal Society, 1950) pp. 542–554.
- [40] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, et D. Sánchez-Portal, *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [41] S. Nosé, *The Journal of chemical physics* **81**, 511 (1984).
- [42] W. G. Hoover, *Physical review A* **31**, 1695 (1985).
- [43] M. Parrinello et A. Rahman, *Physical Review Letters* **45**, 1196 (1980).
- [44] S. J. Cook et P. Clancy, *Physical Review B* **47**, 7686 (1993).
- [45] G. J. Martyna, D. J. Tobias, et M. L. Klein, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 4177 (1994).
- [46] P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, et A. T. Hagler, *Proteins : Structure, Function, and Bioinformatics* **4**, 31 (1988).
- [47] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, et P. A. Kollman, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5179 (1995).

- [48] J. E. Jones, dans *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 106 (The Royal Society, 1924) pp. 463–477.
- [49] R. A. Buckingham, dans *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 168 (The Royal Society, 1938) pp. 264–283.
- [50] J. Tersoff, *Physical Review B* **37**, 6991 (1988).
- [51] F. H. Stillinger et T. A. Weber, *Physical review B* **31**, 5262 (1985).
- [52] M. S. Daw et M. I. Baskes, *Physical Review B* **29**, 6443 (1984).
- [53] P. P. Ewald, *Annalen der Physik* **369**, 253 (1921).
- [54] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, et L. G. Pedersen, *The Journal of chemical physics* **103**, 8577 (1995).
- [55] B. W. H. van Beest et G. J. Kramer, *Physical Review Letters* **64**, 1955 (1990).
- [56] M. Born, K. Huang, et M. Lax, *American Journal of Physics* **23**, 474 (1955).
- [57] T. Tadano et S. Tsuneyuki, *Physical Review B* **92**, 054301 (2015).
- [58] M. Lazzeri, M. Calandra, et F. Mauri, *Physical Review B* **68**, 220509 (2003).
- [59] J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids* (Oxford University Press, 1960).
- [60] R. Peierls, *Annalen der Physik* **395**, 1055 (1929).
- [61] A. Maznev et O. Wright, *American journal of physics* **82**, 1062 (2014).
- [62] A. Cepellotti, G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri, et N. Marzari, *Nature Communications* **6**, 6400 (2015).
- [63] H. Nyquist, *Physical review* **32**, 110 (1928).
- [64] H. B. Callen et T. A. Welton, *Physical Review* **83**, 34 (1951).
- [65] N. Wiener, *Acta mathematica* **55**, 117 (1930).
- [66] A. Khintchine, *Mathematische Annalen* **109**, 604 (1934).
- [67] M. S. Green, *The Journal of Chemical Physics* **22**, 398 (1954).
- [68] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 570 (1957).
- [69] Z. Fan, L. F. C. Pereira, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, D. Donadio, et A. Harju, *Physical Review B* **92**, 094301 (2015).
- [70] J. Kohanoff, *Computational Materials Science* **2**, 221 (1994).
- [71] F. Müller-Plathe, *The Journal of chemical physics* **106**, 6082 (1997).
- [72] C. Oligschleger et J. Schön, *Physical Review B* **59**, 4125 (1999).

- [73] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, et P. Keblinski, *Physical Review B* **65**, 144306 (2002).
- [74] K. Bolotin, K. Sikes, J. Hone, H. Stormer, et P. Kim, *Physical review letters* **101**, 096802 (2008).
- [75] P. W. Anderson, *Physical review* **109**, 1492 (1958).
- [76] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, et C. Schönenberger, *Nature* **397**, 673 (1999).
- [77] P. C. Martin et J. Schwinger, *Physical Review* **115**, 1342 (1959).
- [78] L. P. Kadanoff et G. A. Baym, *Quantum statistical mechanics* (Benjamin, 1962).
- [79] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- [80] S. Datta, *Quantum transport : atom to transistor* (Cambridge University Press, 2005).
- [81] Y. Imry, *Introduction to mesoscopic physics*, 2 (Oxford University Press on Demand, 2002).
- [82] M. Brandbyge, N. Kobayashi, et M. Tsukada, *Physical Review B* **60**, 17064 (1999).
- [83] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, et S. Pinhas, *Physical Review B* **31**, 6207 (1985).
- [84] T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge, et A.-P. Jauho, *Physical Review B* **75**, 205413 (2007).
- [85] M. Paulsson, T. Frederiksen, et M. Brandbyge, *Nano letters* **6**, 258 (2006).
- [86] T. Seideman, *Current-driven phenomena in nanoelectronics* (CRC Press, 2016).
- [87] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, et K. Stokbro, *Physical Review B* **65**, 165401 (2002).
- [88] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, et M. Brandbyge, *arXiv preprint arXiv :1607.04464* (2016).
- [89] J. R. Hill et J. Sauer, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 1238 (1994).
- [90] M. J. Sanders, M. Leslie, et C. R. A. Catlow, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* , 1271 (1984).
- [91] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, et Y. Matsui, *Physical Review Letters* **61**, 869 (1988).
- [92] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, et I. Ebbsjö, *Physical Review B* **41**, 12197 (1990).
- [93] P. Tangney et S. Scandolo, *The Journal of Chemical Physics* **117**, 8898 (2002).
- [94] S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, et A. Shintani, *Computational Materials Science* **39**, 334 (2007).
- [95] T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, et I. Ohdomari, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, L366 (1999).

- [96] A. D. Kulkarni, D. G. Truhlar, S. Goverapet Srinivasan, A. C. T. Van Duin, P. Norman, et T. E. Schwartzentruber, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 258 (2013).
- [97] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, et S. K. Banerjee, arXiv preprint arXiv :0901.2901 (2009).
- [98] D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, P. C. McIntyre, T. Krishnamohan, et K. C. Saraswat, *Applied Physics Letter* **83**, 2432 (2003).
- [99] D. Neumayer et E. Cartier, *Journal of Applied Physics* **90**, 1801 (2001).
- [100] I. H. Son, J. H. Park, S. Kwon, S. Park, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, H. J. Song, J. Ku, J. W. Choi, J.-m. Choi, *et al.*, *Nature Communications* **6**, 7393 (2015).
- [101] J. Yu, S. B. Sinnott, et S. R. Phillpot, *Physical Review B* **75**, 085311 (2007).
- [102] T.-R. Shan, B. D. Devine, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Physical Review B* **82**, 235302 (2010).
- [103] T. Liang, B. Devine, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 7976 (2012).
- [104] T.-R. Shan, B. D. Devine, T. W. Kemper, S. B. Sinnott, S. R. Phillpot, *et al.*, *Physical Review B* **81**, 125328 (2010).
- [105] Y.-T. Cheng, T.-R. Shan, T. Liang, R. K. Behera, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Journal of Physics : Condensed Matter* **26**, 315007 (2014).
- [106] K. Choudhary, T. Liang, A. Chernatynskiy, Z. Lu, A. Goyal, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Journal of Physics : Condensed Matter* **27**, 015003 (2014).
- [107] K. Choudhary, T. Liang, A. Chernatynskiy, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Journal of Physics : Condensed Matter* **27**, 305004 (2015).
- [108] Y. Cheng, T. Liang, J. Martinez, S. Phillpot, et S. Sinnott, *Journal of Physics : Condensed Matter* **26**, 265004 (2014).
- [109] A. Kumar, A. Chernatynskiy, T. Liang, K. Choudhary, M. J. Noordhoek, Y.-T. Cheng, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Journal of Physics : Condensed Matter* **27**, 336302 (2015).
- [110] Y. Li, T. Liang, S. B. Sinnott, et S. R. Phillpot, *Journal of Physics : Condensed Matter* **25**, 505401 (2013).
- [111] T. Liang, T.-R. Shan, Y.-T. Cheng, B. D. Devine, M. Noordhoek, Y. Li, Z. Lu, S. R. Phillpot, et S. B. Sinnott, *Materials Science and Engineering : R : Reports* **74**, 255 (2013).
- [112] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *Physical Review B* **50**, 11996 (1994).
- [113] W. J. Mortier, K. Van Genechten, et J. Gasteiger, *Journal of the American Chemical Society* **107**, 829 (1985).
- [114] R. F. Bader, *Atoms in molecules* (Wiley Online Library, 1990).

- [115] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* **23**, 1833 (1955).
- [116] R. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* **23**, 1841 (1955).
- [117] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, et W. E. Palke, *The Journal of Chemical Physics* **68**, 3801 (1978).
- [118] R. T. Sanderson, *Journal of the American Chemical Society* **105**, 2259 (1983).
- [119] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, et S. Shankar, *Journal of the American Chemical Society* **108**, 4315 (1986).
- [120] G. O. Janssens, B. G. Baekelandt, H. Toufar, W. J. Mortier, et R. A. Schoonheydt, *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 3251 (1995).
- [121] A. K. Rappe et W. A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 3358 (1991).
- [122] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, et W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396 (2001).
- [123] K. Chenoweth, A. C. Van Duin, et W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 1040 (2008).
- [124] K. D. Nielson, A. C. van Duin, J. Oxgaard, W.-Q. Deng, et W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 493 (2005).
- [125] W. A. Goddard III, A. Van Duin, K. Chenoweth, M.-J. Cheng, S. Pudar, J. Oxgaard, B. Merinov, Y. H. Jang, et P. Persson, *Topics in Catalysis* **38**, 93 (2006).
- [126] E. Demiralp, T. Çağın, et W. A. Goddard III, *Physical review letters* **82**, 1708 (1999).
- [127] R. Tétot, A. Hallil, J. Creuze, et I. Braems, *EPL (Europhysics Letters)* **83**, 40001 (2008).
- [128] E. Lee, K.-R. Lee, M. Baskes, et B.-J. Lee, *Physical Review B* **93**, 144110 (2016).
- [129] S. W. Rick, S. J. Stuart, et B. J. Berne, *The Journal of chemical physics* **101**, 6141 (1994).
- [130] A. Yasukawa, *JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering* **39**, 313 (1996).
- [131] G. Kresse et J. Hafner, *Physical Review B* **47**, 558 (1993).
- [132] G. Kresse et J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [133] "MedeA-2.17, Materials Design, Inc, Angel Fire, NM USA," (2015).
- [134] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, et K. Burke, *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
- [135] J. Heyd, G. E. Scuseria, et M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207 (2003).



- [136] "TURBOMOLE V6.2, développé à l'université de Karlsruhe et par Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, puis par TURBOMOLE GmbH, depuis 2007 ; <http://www.turbomole.com>." (2015).
- [137] F. Weigend, F. Furche, et R. Ahlrichs, *The Journal of chemical physics* **119**, 12753 (2003).
- [138] J. Harkless, D. Stillinger, et F. Stillinger, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 1098 (1996).
- [139] R. Mozzi et B. Warren, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 164 (1969).
- [140] H. M. Aktulga, J. C. Fogarty, S. a. Pandit, et a. Y. Grama, *Parallel Computing* **38**, 245 (2012).
- [141] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, et J. G. Ángyán, *Journal of Physics : Condensed Matter* **11**, 3833 (1999).
- [142] B. Xiao, J. Sun, A. Ruzsinszky, J. Feng, et J. P. Perdew, *Physical Review B* **86**, 094109 (2012).
- [143] H. Hay, G. Ferlat, M. Casula, A. P. Seitsonen, et F. Mauri, *Physical Review B* **92**, 144111 (2015).
- [144] M. Catti, B. Civalleri, et P. Ugliengo, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 7259 (2000).
- [145] A. Wright et M. Lehmann, *Journal of Solid State Chemistry* **36**, 371 (1981).
- [146] R. Downs et D. Palmer, *American Mineralogist* **79**, 9 (1994).
- [147] T. Barth, *American Journal of Science* , 97 (1932).
- [148] Y. Xiao, R. Kirkpatrick, et Y. Kim, *Physics and Chemistry of Minerals* **22**, 30 (1995).
- [149] P. Villars et L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2nde éd. (Materials Park, OH : ASM International, 1991).
- [150] L. Levien et C. T. Prewitt, *American Mineralogist* **66**, 324 (1981).
- [151] J. Shropshire, P. P. Keat, et P. A. Vaughan, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **112**, 409 (1959).
- [152] M. Sugiyama, S. Endo, et K. Koto, *Mineralogical Journal* **13**, 455 (1987).
- [153] Y. W. Chen, C. Cao, et H. P. Cheng, *Applied Physics Letters* **93**, 2 (2008).
- [154] T. P. M. Goumans, A. Wander, W. a. Brown, et C. R. a. Catlow, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2146 (2007).
- [155] G. M. Rignanese, J. C. Charlier, et X. Gonze, *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 1920 (2004).
- [156] P. E. Norman, *Atomistic Simulation of Non-Equilibrium Phenomena in Hypersonic Flows*, thèse de doctorat, University of Minnesota (2013).

- [157] K. Parlinski, Z. Q. Li, et Y. Kawazoe, *Physical Review Letters* **78**, 4063 (1997).
- [158] J. M. Carpenter et D. L. Price, *Physical Review Letters* **54**, 441 (1985).
- [159] A. Rahmani, M. Benoit, et C. Benoit, *Physical Review B* **68**, 184202 (2003).
- [160] R. Car et M. Parrinello, *Physical review letters* **55**, 2471 (1985).
- [161] A. Wischnewski, U. Buchenau, A. J. Dianoux, W. A. Kamitakahara, et J. L. Zarestky, *Physical Review B* **57**, 2663 (1998).
- [162] H. Kanamori, N. Fujii, et H. Mizutani, *Journal of Geophysical Research* **73**, 595 (1968).
- [163] Y.-G. Yoon, R. Car, D. J. Srolovitz, et S. Scandolo, *Physical Review B* **70**, 012302 (2004).
- [164] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. McGaughey, et J. A. Malen, *Nature Communications* **4**, 1640 (2013).
- [165] D. G. Cahill et R. Pohl, *Annual Review of Physical Chemistry* **39**, 93 (1988).
- [166] S. M. Lee et D. G. Cahill, *Journal of Applied Physics* **81**, 2590 (1997).
- [167] T. Yamane, N. Nagai, S.-i. Katayama, et M. Todoki, *Journal of Applied Physics* **91**, 9772 (2002).
- [168] J. M. Larkin et A. J. H. McGaughey, *Physical Review B* **89**, 144303 (2014).
- [169] S. Shenogin, A. Bodapati, P. Keblinski, et A. J. McGaughey, *Journal of Applied Physics* **105**, 034906 (2009).
- [170] J. Yeo, Z. Liu, et T. Ng, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **21**, 075004 (2013).
- [171] M. Benoit et W. Kob, *Europhysics Letters* **60**, 269 (2002).
- [172] J. Chen, G. Zhang, et B. Li, *Journal of Applied Physics* **112**, 064319 (2012).
- [173] R. Devine, *Applied Physics Letters* **68**, 3108 (1996).
- [174] D. H. Hurley, M. Khafizov, et S. Shinde, *Journal of Applied Physics* **109**, 083504 (2011).
- [175] S. S. Mahajan, G. Subbarayan, et B. G. Sammakia, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **1**, 1132 (2011).
- [176] E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P. Francioso, et F. Cleri, *Applied Physics Letters* **100**, 131906 (2012).
- [177] B. Deng, A. Chernatynskiy, M. Khafizov, D. H. Hurley, et S. R. Phillpot, *Journal of Applied Physics* **115**, 084910 (2014).
- [178] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. Ferrari, *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).

- [179] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, et S. Iijima, *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010).
- [180] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, et P. Peumans, *ACS Nano* **4**, 43 (2009).
- [181] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, et T.-W. Lee, *Nature Photonics* **6**, 105 (2012).
- [182] J. H. Beck, R. A. Barton, M. P. Cox, K. Alexandrou, N. Petrone, G. Olivieri, S. Yang, J. Hone, et I. Kymissis, *Nano Letters* **15**, 2555 (2015).
- [183] Y. Wu, Y.-m. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, et P. Avouris, *Nature* **472**, 74 (2011).
- [184] Y. Wu, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, D. B. Farmer, Y. Zhu, A. A. Bol, C. Dimitrakopoulos, W. Zhu, F. Xia, P. Avouris, et Y.-M. Lin, *Nano Letters* **12**, 3062 (2012).
- [185] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, et P. Avouris, *Nano Letters* **9**, 422 (2008).
- [186] R. Sordan, F. Traversi, et V. Russo, *Applied Physics Letters* **94**, 073305 (2009).
- [187] G. Fugallo, A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari, et F. Mauri, *Nano Letters* **14**, 6109 (2014).
- [188] M. Gill-Comeau et L. J. Lewis, *Applied Physics Letters* **106**, 193104 (2015).
- [189] M. Gill-Comeau et L. J. Lewis, *Physical Review B* **92**, 195404 (2015).
- [190] S. Lee, D. Broido, K. Esfarjani, et G. Chen, *Nature Communications* **6**, 6290 (2015).
- [191] D. Singh, J. Y. Murthy, et T. S. Fisher, *Journal of Applied Physics* **110**, 094312 (2011).
- [192] L. Lindsay, W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. Broido, et T. Reinecke, *Physical Review B* **89**, 155426 (2014).
- [193] Z.-Y. Ong et E. Pop, *Physical Review B* **84**, 075471 (2011).
- [194] B. Qiu et X. Ruan, *Applied Physics Letters* **100**, 193101 (2012).
- [195] A. Maradudin et A. Fein, *Physical Review* **128**, 2589 (1962).
- [196] R. Stedman, L. Almqvist, et G. Nilsson, *Physical Review* **162**, 549 (1967).
- [197] T. Hart, R. Aggarwal, et B. Lax, *Physical Review B* **1**, 638 (1970).
- [198] Y. K. Koh et D. G. Cahill, *Physical Review B* **76**, 075207 (2007).
- [199] M. E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. A. Nelson, E. H. Anderson, M. M. Murnane, et H. C. Kapteyn, *Nature materials* **9**, 26 (2010).

- [200] A. J. Minnich, J. Johnson, A. Schmidt, K. Esfarjani, M. Dresselhaus, K. A. Nelson, et G. Chen, *Physical review letters* **107**, 095901 (2011).
- [201] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. McGaughey, et J. A. Malen, *Nature communications* **4**, 1640 (2013).
- [202] J. A. Johnson, A. A. Maznev, M. T. Bulsara, E. A. Fitzgerald, T. Harman, S. Calawa, C. Vineis, G. Turner, et K. A. Nelson, *Journal of Applied Physics* **111**, 023503 (2012).
- [203] J. A. Johnson, A. Maznev, J. Cuffe, J. K. Eliason, A. J. Minnich, T. Kehoe, C. M. S. Torres, G. Chen, et K. A. Nelson, *Physical review letters* **110**, 025901 (2013).
- [204] P. Klemens, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **68**, 1113 (1955).
- [205] J. Callaway, *Physical Review* **113**, 1046 (1959).
- [206] M. Holland, *Physical Review* **132**, 2461 (1963).
- [207] G. A. Slack, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 321 (1973).
- [208] Z.-Y. Ong, E. Pop, et J. Shiomi, *Physical Review B* **84**, 165418 (2011).
- [209] R. J. Hardy, *Physical Review* **132**, 168 (1963).
- [210] L. T. Kong, *Computer Physics Communications* **182**, 2201 (2011).
- [211] L. T. Kong, G. Bartels, C. Campañá, C. Denniston, et M. H. Müser, *Computer Physics Communications* **180**, 1004 (2009).
- [212] C. Campaná et M. H. Müser, *Physical Review B* **74**, 075420 (2006).
- [213] A. Al Taleb et D. Farías, *Journal of Physics : Condensed Matter* **28**, 103005 (2016).
- [214] L. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **173**, 1 (2000).
- [215] A. France-Lanord, P. Soukiassian, C. Glattli, et E. Wimmer, *The Journal of Chemical Physics* **144**, 104705 (2016).
- [216] L. Lindsay et D. Broido, *Physical Review B* **81**, 205441 (2010).
- [217] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, et C. Thomsen, *Physical Review B* **76**, 035439 (2007).
- [218] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, et P. Ordejón, *Physical Review Letters* **92**, 075501 (2004).
- [219] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [220] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. Goddard III, et W. Skiff, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10024 (1992).
- [221] Z. Aksamija et I. Knezevic, *Physical Review B* **86**, 165426 (2012).

- [222] Y. Lee, A. J. Pak, E. Paek, et G. S. Hwang, *Physical Review Applied* **4**, 014006 (2015).
- [223] M. G. Holland, *Physical Review* **132**, 2461 (1963).
- [224] P. Klemens, dans *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 208 (The Royal Society, 1951) pp. 108–133.
- [225] L. Lindsay, D. Broido, et N. Mingo, *Physical Review B* **82**, 115427 (2010).
- [226] H. Han, Y. Zhang, N. Wang, M. K. Samani, Y. Ni, Z. Y. Mijbil, M. Edwards, S. Xiong, K. Sääskilähti, M. Murugesan, Y. Fu, L. Ye, H. Sadeghi, S. Bailey, Y. A. Kosevich, C. J. Lambert, J. Liu, et S. Volz, *Nature Communications* **7**, 11282 (2016).
- [227] J. Ye, M. F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. Yuan, H. Shimotani, A. F. Morpurgo, et Y. Iwasa, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 13002 (2011).
- [228] P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [229] A. C. Neto, F. Guinea, et N. M. Peres, *Physics World* **19**, 33 (2006).
- [230] M. Katsnelson et K. Novoselov, *Solid State Communications* **143**, 3 (2007).
- [231] V. Gusynin et S. Sharapov, *Physical Review Letters* **95**, 146801 (2005).
- [232] N. Peres, F. Guinea, et A. C. Neto, *Physical Review B* **73**, 125411 (2006).
- [233] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, et F. Wang, *Nature* **459**, 820 (2009).
- [234] F. Guinea, A. C. Neto, et N. Peres, *Physical Review B* **73**, 245426 (2006).
- [235] B. Partoens et F. Peeters, *Physical Review B* **74**, 075404 (2006).
- [236] E. McCann et V. I. Fal'ko, *Physical Review Letters* **96**, 086805 (2006).
- [237] E. McCann, *Physical Review B* **74**, 161403 (2006).
- [238] E. V. Castro, K. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. Geim, et A. C. Neto, *Physical Review Letters* **99**, 216802 (2007).
- [239] D. C. Elias, R. R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Geim, *et al.*, *Science* **323**, 610 (2009).
- [240] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, *et al.*, *Nature materials* **9**, 315 (2010).
- [241] J. G. Pedersen et T. G. Pedersen, *Physical Review B* **85**, 235432 (2012).
- [242] F. Guinea, M. Katsnelson, et A. Geim, *Nature Physics* **6**, 30 (2010).
- [243] S.-M. Choi, S.-H. Jhi, et Y.-W. Son, *Physical Review B* **81**, 081407 (2010).
- [244] M. Kim, N. S. Safron, E. Han, M. S. Arnold, et P. Gopalan, *Nano letters* **10**, 1125 (2010).

- [245] T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A.-P. Jauho, et K. Pedersen, *Physical Review Letters* **100**, 136804 (2008).
- [246] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, et S. G. Louie, *Physical Review Letters* **99**, 186801 (2007).
- [247] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, et P. Kim, *Physical review letters* **98**, 206805 (2007).
- [248] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **54**, 17954 (1996).
- [249] L. Brey et H. Fertig, *Physical Review B* **73**, 235411 (2006).
- [250] Y.-W. Son, M. L. Cohen, et S. G. Louie, *Physical review letters* **97**, 216803 (2006).
- [251] S. Zhou, G.-H. Gweon, A. Fedorov, P. First, W. De Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. C. Neto, et A. Lanzara, *Nature materials* **6**, 770 (2007).
- [252] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krascheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, *et al.*, *Nano letters* **12**, 1081 (2012).
- [253] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, et C. N. Lau, *Nature nanotechnology* **4**, 562 (2009).
- [254] S. J. Chae, F. Güneş, K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M. H. Park, *et al.*, *Advanced Materials* **21**, 2328 (2009).
- [255] Z. Pan, N. Liu, L. Fu, et Z. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 17578 (2011).
- [256] A. Krasheninnikov et F. Banhart, *Nature materials* **6**, 723 (2007).
- [257] U. Hofmann et D. Wilm, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **42**, 504 (1936).
- [258] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Physical review letters* **77**, 3865 (1996).
- [259] S. Grimme, *Journal of computational chemistry* **27**, 1787 (2006).
- [260] C. G. Broyden, *Mathematics of computation* **19**, 577 (1965).
- [261] D. Vanderbilt et S. G. Louie, *Physical Review B* **30**, 6118 (1984).
- [262] D. D. Johnson, *Physical Review B* **38**, 12807 (1988).
- [263] E. M. Godfrin, *Journal of Physics : Condensed Matter* **3**, 7843 (1991).
- [264] M. G. Reuter et J. C. Hill, *Computational Science & Discovery* **5**, 014009 (2012).
- [265] J. T. Falkenberg et M. Brandbyge, *Beilstein journal of nanotechnology* **6**, 1603 (2015).
- [266] J. L. Mañes, F. Guinea, et M. A. Vozmediano, *Physical Review B* **75**, 155424 (2007).

- [267] I. Naumov et A. Bratkovsky, *Physical Review B* **84**, 245444 (2011).
- [268] T. Low, F. Guinea, et M. Katsnelson, *Physical Review B* **83**, 195436 (2011).
- [269] T. Wehling, A. Balatsky, A. Tsvelik, M. Katsnelson, et A. Lichtenstein, *EPL (Europhysics Letters)* **84**, 17003 (2008).
- [270] F. Guinea, M. Katsnelson, et M. Vozmediano, *Physical Review B* **77**, 075422 (2008).
- [271] S. Y. Lee, D. L. Duong, Q. A. Vu, Y. Jin, P. Kim, et Y. H. Lee, *ACS nano* **9**, 9034 (2015).
- [272] Y. Lu, B. Goldsmith, D. R. Strachan, J. H. Lim, Z. Luo, et A. Johnson, *Small* **6**, 2748 (2010).
- [273] F. Xia, D. B. Farmer, Y.-m. Lin, et P. Avouris, *Nano letters* **10**, 715 (2010).
- [274] G. Kané, M. Lazzeri, et F. Mauri, *Journal of Physics : Condensed Matter* **27**, 164205 (2015).
- [275] N. Papior, T. Gunst, D. Stradi, et M. Brandbyge, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 1025 (2016).
- [276] J. Guignard, D. Leprat, D. Glattli, F. Schopfer, et W. Poirier, *Physical Review B* **85**, 165420 (2012).
- [277] M. Paulsson et M. Brandbyge, *Physical Review B* **76**, 115117 (2007).
- [278] A. Carré, S. Ispas, J. Horbach, et W. Kob, *Computational Materials Science* **124**, 323 (2016).
- [279] J. Y. Kim, J.-H. Lee, et J. C. Grossman, *ACS nano* **6**, 9050 (2012).

---

## TRANSPORT ÉLECTRONIQUE ET THERMIQUE DANS DES NANOSTRUCTURES

### Résumé

La miniaturisation continue des composants électroniques rend indispensable la connaissance des mécanismes de transport à l'échelle nanométrique. Alors que les processus simples de conduction dans les matériaux homogènes sont bien assimilés, la compréhension du transport à l'échelle nanométrique dans les systèmes hétérogènes reste à améliorer. Par exemple, le couplage entre courant, résistance et flux de chaleur dans des nanostructures doit être clarifié. Dans ce contexte, le sujet de thèse est centré autour du développement et de l'application de méthodes de calcul avancées pour la prédiction des propriétés de transport électronique et thermique à l'échelle nanométrique. Dans une première partie, nous avons paramétré un modèle de potentiel inter-atomique classique adapté à la description de systèmes multicomposants, afin de modéliser les propriétés structurales, vibratoires et de transport de chaleur de la silice, ainsi que du silicium. Pour ce faire, une approche d'optimisation automatisée et reproductible a été mise en place. En guise d'exemple, nous avons calculé la dépendance en température de la résistance de Kapitza pour le système silice amorphe - silicium cristallin, ce qui a permis de souligner l'importance d'une description structurale précise de l'interface. Dans une seconde partie, nous avons étudié la décomposition modale de la conductivité thermique du graphène supporté par un substrat de silice amorphe. Plus précisément, l'influence de l'état de surface (hydroxylation, etc) sur le transport thermique a été quantifiée. Le rôle déterminant des excitations collectives de phonons a été mis au jour. Finalement, dans une dernière partie, les propriétés de transport électronique du graphène supporté par une bi-couche de silice, système récemment observé expérimentalement, ont été étudiées. L'influence d'ondulations dans la couche de graphène ou dans le substrat, souvent présentes dans les échantillons réels et dont l'amplitude et la longueur d'onde peuvent être contrôlées, a été dégagée. Nous avons également modélisé le champ électrique généré par une grille, et déterminé son incidence sur le transport  lectronique.

**Mots-clefs** : transport, nanostructures, graphène, phonons, électrons.

---

## THERMAL AND ELECTRONIC TRANSPORT IN NANOSTRUCTURES

### Abstract

The perpetual shrinking of microelectronic devices makes it crucial to have a proper understanding of transport mechanisms at the nanoscale. While simple effects are now well understood in homogeneous materials, the understanding of nanoscale transport in heterosystems needs to be improved. For instance, the relationship between current, resistance, and heat flux in nanostructures remains to be clarified. In this context, the subject of the thesis is centered around the development and application of advanced numerical methods used to predict electronic and thermal conductivities of nanomaterials. This manuscript is divided into three parts. We begin with the parameterization of a classical interatomic potential, suitable for the description of multicomponent systems, in order to model the structural, vibrational, and thermal transport properties of both silica and silicon. A well-defined, reproducible, and automated optimization procedure is derived. As an example, we evaluate the temperature dependence of the Kapitza resistance between amorphous silica and crystalline silicon, and highlight the importance of an accurate description of the structure of the interface. Then, we have studied thermal transport in graphene supported on amorphous silica, by evaluating the mode-wise decomposition of thermal conductivity. The influence of hydroxylation, as well as the significant role collective excitations of phonons play on thermal transport, have come to light. Finally, electronic transport properties of graphene supported on quasi-two-dimensional silica, a system recently observed experimentally, have been investigated. The influence on transport properties of ripples in the graphene sheet or in the substrate, which often occur in samples and whose amplitude and wavelength can be controlled, has been evaluated. We have also modeled electrostatic gating, and its impact on electronic transport.

**Keywords** : transport, nanostructures, graphene, phonons, electrons.