



HAL
open science

Calcul des résistances thermiques d'interface par dynamique moléculaire ab initio

Thuy-Quynh Duong

► **To cite this version:**

Thuy-Quynh Duong. Calcul des résistances thermiques d'interface par dynamique moléculaire ab initio. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILN010 . tel-03935306

HAL Id: tel-03935306

<https://theses.hal.science/tel-03935306v1>

Submitted on 11 Jan 2023

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.



Institut d'Électronique, de Microélectronique et de
Nanotechnologie - UMR CNRS 8520

Calcul des résistances thermiques d'interface par dynamique moléculaire *ab initio*

Thèse de doctorat de l'Université de Lille

Spécialité : Micro et nano technologies, acoustique et
télécommunications

préparée par : **Thuy-Quynh DUONG**

Devant le jury composé de :

M. Katir Ziouche - Professeur, Université de Lille - Président du jury

Mme Emilie Gaudry - Professeur, Université de Lorraine - Rapporteur

M. Konstantinos Termentzidis - Directeur de Recherche, CETHIL, Lyon
- Rapporteur

M. Nicolas Horny - Maître de Conférence, Université de Reims
- Examineur

M. Guido Ori - Chargé de Recherche, IPCMS, Strasbourg - Examineur

Mme Evelyne Martin - Directrice de Recherche, ICube, Strasbourg
- Directrice de thèse

Date de soutenance : 5 Mai 2022

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée : mes parents, ma famille, mes professeurs et mes amis au Vietnam et en France.

Mes premiers remerciements s'adressent à Evelyne Martin pour m'avoir acceptée en thèse de doctorat. Pendant ces trois années, elle a dirigé ce travail avec patience et disponibilité. Elle a toujours su être à mon écoute et me proposer des pistes nouvelles lorsque je pensais me trouver dans une impasse. Je lui serai toujours reconnaissante de m'avoir ensuite guidée au cours des années les plus mémorables de ma vie que j'ai passées pour cette thèse. Grâce à elle, j'ai appris beaucoup de choses qu'une chercheuse a besoin de savoir : persévérance, rigueur et créativité. Elle m'enseigne, m'inspire et devient un des mes modèles pour la recherche scientifique.

Je remercie infiniment les collaborateurs du projet SIRENA, à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), avec qui nous avons travaillé : Carlo Massobrio, Mauro Boero et Guido Ori. Merci pour leur accueil lors de mes visites. Ils m'ont aidé et appris l'approche Car-Parrinello et le code CPMD. Leurs explications lors de nos discussions m'ont permis de comprendre les problèmes en profondeur et de trouver les meilleures solutions pour continuer.

Je remercie Madame Emilie Gaudry et Monsieur Konstantinos Termentzidis d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie également Messieurs Katir Ziouche, Nicolas Horny et Guido Ori pour leur participation au jury de ma thèse.

J'aimerais aussi remercier et témoigner ma profonde reconnaissance à l'égard d'Adeline Crépieux, du Centre de Physique Théorique (CPT) à Marseille, ma professeur de L2 de Physique et ma superviseuse de stages M1 et M2 à l'Université Aix Marseille. Elle est la première personne à m'avoir guidée dans la voie de la recherche scientifique quand j'étais

étudiante. Sa pensée perspicace, son enthousiasme réfléchi et sa gentillesse ont toujours contribué à améliorer la vie professionnelle de ses étudiantes. Je la remercie infiniment pour ses bons conseils, son soutien, ses aides depuis toutes ces longues années où nous nous connaissons.

Par d'ailleurs, j'aimerais remercier Serge Lazzarini, du CPT, mon professeur de mathématiques de L1 de Physique. Il m'a donné beaucoup de motivation pour continuer mes études. Je n'ai jamais oublié la phrase qu'il m'a écrite au premier mail de nos discussions : "Continuez ainsi, votre travail en profondeur est porteur d'avenir". Merci à sa phrase emprunte de motivation, je n'ai jamais abandonné malgré de nombreuses difficultés pendant mes années d'études à Marseille.

Je remercie chaleureusement Anne-Marie Daré, de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), ma professeur de thermodynamique de L2 et de physique statistique de M1 à l'Université Aix Marseille. Nos discussions toutes ces années m'ont aidée à avoir plus confiance en moi.

Un grand merci à Christian Duval, du CPT, mon professeur de physique newtonienne de L1 de Physique, qui maintenant se repose au paradis. Merci pour son soutien et pour m'avoir fait confiance. Je ne vous oublierai jamais !

Je remercie aussi Laurence Masson, du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM), pour l'inspiration sans fin qu'elle m'a donnée dans les cours de physique newtonienne de L1 et de nanosciences de M2. Elle enseignait toujours avec enthousiasme et elle transmet sa passion des sciences à ses étudiants.

Je remercie beaucoup Pier-Luca Palla, responsable de l'équipe Namaste dans laquelle j'ai fait ma thèse, pour son aide, ses explications sur des problèmes intéressants de la physique. Merci pour les discussions utiles quand nous goûtions ensemble du café vietnamien.

Je remercie Christophe Delerue et Fabrizio Cleri du groupe Physique pour leur accueil chaleureux quand j'ai fait mes débuts à l'IEMN.

Je remercie Jean-Michel Droulez qui m'a souvent aidée à retrouver mon chemin dans le dédale de l'informatique durant ces trois années.

Merci beaucoup à Emmanuelle Gillmann et Heinrich Diesinger pour leur conseils, leur gentillesse et pour le temps passé à discuter ensemble.

Merci à mes amis vietnamiens à Marseille et à Lille, spécialement Thuy Duong - ma

petite sœur, Thom Tran, Nga Truong, Khanh Le, Thanh Bui pour tout le temps que nous avons partagé ensemble, pour leur solide soutien dans ma vie personnelle et ma vie professionnelle.

Merci à mes amis français à Marseille : Paul Eyméoud, Boris Croes, Amandine Thille, Aloïs de Valon, Gabriel Farag, pour leur support enthousiasmant pendant mes années étudiantes.

Merci aux doctorants, post-doctorants de l'IEMN avec qui j'ai beaucoup partagé ma passion de la recherche : Ibrahim Bel-Hadj, Baker Chlak, Warda Raiah, Phuong Do, Gurpreet Kaur Chahal.

Merci à Martial Singer, mon fiancé pour tout le reste.

Je termine mes remerciements en pensant à ma petite boule d'énergie Élinor Quynh-Chi Singer qui est très sage et m'a permis de finir mon manuscrit.

Table des matières

Résumé	8
Introduction	18
1 La dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	21
1.1 Introduction	21
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	22
1.2.1 Base d'ondes planes	26
1.2.2 Pseudopotentiels	27
1.3 Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer	29
1.4 Dynamique moléculaire de Car-Parrinello	29
1.4.1 Equations de mouvement	29
1.4.2 Contrôle adiabatique	31
1.4.3 Contrôle de la température	33
1.4.4 Mise en œuvre des calculs avec le code CPMD	36
2 Étude du transport thermique avec l'AEMD	41
2.1 Transport thermique et dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre	41
2.2 Étude des propriétés thermiques par AEMD	43
2.2.1 Conductivité thermique	44
2.2.2 Résistance thermique d'interface	46
2.3 Mise en œuvre de l'AEMD en dynamique moléculaire Car-Parrinello .	50

3	Résistance thermique d'une couche moléculaire interfaciale	54
3.1	Introduction	54
3.2	Structure Si - molécules - Si avec liaisons covalentes	57
3.2.1	Modèles et étapes de calculs	57
3.2.2	Etapes de calculs	58
3.2.3	Calcul de la conductance thermique d'interface d'une couche d'octane	61
3.2.4	Autres systèmes	63
3.2.5	Résultat et comparaison avec les résultats de la littérature	74
3.3	Structure Si - molécules - Si avec liaison hydrogène d'un côté	76
3.3.1	Interactions de Van der Waals	77
3.3.2	Modèle 1 et discussion	77
3.3.3	Modèle 2 et discussion	84
3.3.4	Conclusion et perspectives	88
3.4	Conclusion et perspectives	88
4	Conductivité thermique de SiO₂	90
4.1	Introduction	90
4.2	Modèle	91
4.3	Etapes de simulation	93
4.4	Calcul de la conductivité thermique	97
4.5	Comparaison avec d'autres résultats sur les amorphes	99
4.6	Conclusion	102
5	Résistance thermique à l'interface de GST – SiO₂ amorphes	103
5.1	Introduction	103
5.2	Modèle atomique de l'interface GST - SiO ₂	105
5.3	Procédure	106
5.4	Calcul de la résistance thermique d'interface et discussion	110
5.5	Conclusion	113
	Conclusion et perspectives	114

Résumé

La compréhension des mécanismes de transport thermique dans les nanostructures et les nanomatériaux est primordiale pour optimiser leur utilisation dans les nano-dispositifs. En effet, les comportements et la fiabilité de ces nano-dispositifs dépendent fortement de la façon dont les systèmes dissipent la chaleur. De plus, les interfaces sont des éléments prépondérants dans la dissipation thermique. Dans ce travail, des simulations à l'échelle atomique sont réalisées pour déterminer les résistances thermiques d'interfaces. La méthode utilisée est la dynamique moléculaire *ab initio*, selon l'approche Car-Parrinello. Les propriétés thermiques sont déterminées en appliquant la méthode AEMD (Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics). L'AEMD est basée sur l'étude de transitoires de chaleur, ce qui permet de réduire les coûts de calcul et de pouvoir utiliser la dynamique moléculaire *ab initio*. Dans ce travail, je commencerai par présenter les méthodes que j'ai utilisées, c'est-à-dire la dynamique moléculaire de Car-Parrinello et la méthode AEMD. Ensuite, je présenterai une première application de cette combinaison au calcul de la résistance thermique d'une couche moléculaire entre deux réservoirs de chaleur. Les résultats obtenus sont confrontés à une expérience de caractérisation thermique par sonde locale. L'AEMD sera ensuite appliquée pour calculer la conductivité thermique du SiO₂ amorphe. Cette étude me servira par ailleurs dans la dernière étape de mon travail qui consiste à calculer la résistance thermique de l'interface abrupte entre le Ge₂Sb₂Te₅ amorphe et le SiO₂ amorphe. Un excellent accord avec la mesure permet de mettre en avant la prédictivité quantitative de l'approche de simulation utilisée.

Abstract

Understanding the mechanisms of thermal transport in nanostructures and nanomaterials is essential to optimize their use in nano-devices. Indeed, the behaviour and reliability of these nano-devices depend heavily on how the systems dissipate heat. In addition, interfaces are a major element in heat dissipation. In this thesis work, atomic-scale simulations are carried out to determine the thermal resistances of interfaces and the thermal conductivity of the various nanomaterials. The method used is first-principles molecular dynamics, according to the Car-Parrinello scheme. Thermal properties are determined using the Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics (AEMD) method. This methodology is based on the study of heat transients, which allows to reduce the costs of computation and to use first-principles molecular dynamics. In this manuscript, I first present the framework of Car-Parrinello molecular dynamics simulations, followed by the Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics method for bulk materials and interfaces. Then, I will present a first application of this combination to the calculation of the thermal resistance of a molecular layer between two heat reservoirs. The results obtained are compared to a local probe thermal characterization experiment. Afterwards, the AEMD will be applied to calculate the thermal conductivity of amorphous SiO_2 . This study will also serve me in the final stage of my thesis work, which consists in calculating the thermal resistance of the abrupt interface between the amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and the amorphous SiO_2 . An excellent agreement with the measurement is obtained, which highlights the quantitative prediction of the simulation approach used.

Table des notations

Notation	Quantité
$a.u$	Unité atomique
C_v	Capacité thermique
fs	Femtoseconde
G	Conductance thermique
κ	Conductivité thermique
k_B	Constante de Boltzmann
N	Nombre d'atomes
ps	Picoseconde
Q	Flux de chaleur
R_{Int}	Résistance thermique d'interface
ρ	Densité de nombre d'atomes
U	Énergie interne
V	Volume d'une boîte simulée

TABLE 1 – Notations utilisées.

Table des figures

1.1	Schéma des échelles de longueur et de temps accessibles à différentes techniques de simulation, MD : Molecular Dynamics, KMC : Kinetic Monte Carlo, DDD : Discrete Dislocation Dynamics [16].	22
1.2	Illustration schématique d'un potentiel tous électrons (ligne continue) et d'un pseudopotentiel (pointillés) et des fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel les valeurs du potentiel tous électrons et du pseudo-potentiel correspondent est nommé r_c , le rayon de la région de coeur. [29]	28
1.3	Représentation schématique de trajectoires décrites par dynamique de Born-Oppenheimer et par dynamique de Car Parrinello [33].	31
1.4	Représentation schématique des fréquences de vibration du sous-système ionique et électronique en dynamique moléculaire CP. Les fréquences électroniques et ioniques ne doivent pas se chevaucher [34].	31
1.5	La séquence des étapes CPMD.	36
1.6	Représentation schématique des fréquences du sous-système ionique et électronique, ainsi que des thermostats de Nosé-Hoover pour les deux sous-systèmes en dynamique moléculaire CP [34].	40
2.1	Blocs froid et chaud dans la boîte de simulation. Cas d'un transport thermique suivant la direction z.	43
2.2	Cas d'un transfert thermique entre réservoirs dont la résistance R est négligeable par rapport à celle de l'interface R_{Int}	46

2.3	Représentation schématique d'un système de périodicité l_1+l_2 , composé de deux matériaux de conductivités κ_1 et κ_2 réunis par des interfaces de résistance thermique R_{Int} .	48
2.4	Étapes de simulation.	51
2.5	Deux couples de (phase 1 - phase 2) pour extraire l'incertitude du calcul(haut). Exemple d'une prolongation de la phase 1 suivie d'une deuxième phase 2 (bas) [47].	52
2.6	Énergie totale en fonction de la température et ajustement pour obtenir la capacité thermique.	53
3.1	Profils de température simulés en fonction de l'interaction molécules - Si dans un modèle d'une monocouche moléculaire auto-assemblée sur un surface d'or et mise en contact avec un bloc de silicium [62].	55
3.2	Dispositif expérimental (SThM) utilisé pour mesurer la conductance thermique d'une monocouche de molécules [73].	56
3.3	Modèle <i>Silicium – Octane – Silicium</i> et schéma du profil de température visé avec 72 atomes de Silicium (Si - bleu) dans chaque bloc, 24 atomes de carbone (C - rouge) et 90 atomes d'hydrogène (H - bleu clair).	57
3.4	Température totale du système <i>Silicium – Octane – Silicium</i> lors des différentes étapes de simulation.	58
3.5	Energies du système <i>Silicium – Octane – Silicium</i> lors des différentes étapes de simulation.	59
3.6	Énergie fictive du système <i>Silicium – Octane – Silicium</i> lors des différentes étapes de simulation.	60
3.7	Trajectoires des blocs chaud (rouge/orange) et froid (bleu/turquoise) dans la première/deuxième phase de l'AEMD (en haut/en bas).	61
3.8	Evolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs de silicium pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante.	62
3.9	Profil de température moyenné sur l'intervalle [1-4] ps de la phase 2 de l'AEMD.	62
3.10	Modèle de la structure <i>Silicium – Octane – Silicium</i> avec $n_z = 4$ avec 96 atomes de Silicium (Si - bleu) dans chaque bloc, 24 atomes de carbone (C - rouge) et 90 atomes d'hydrogène (H - bleu clair).	63

3.11	Système avec des blocs de Si plus gros ($n_z = 4$) : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l'intervalle [1-4] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	64
3.12	Modèles des différentes chaînes moléculaires avec les atomes de Silicium (Si - bleu) de chaque bloc, de carbone (C - rouge) et d'hydrogène (H - bleu clair).	66
3.13	Cas avec molécules contenant 2C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l'intervalle [1-3] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	67
3.14	Cas avec molécules contenant 4C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l'intervalle [1-3] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	68
3.15	Cas avec molécules contenant 6C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l'intervalle [1-3] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	69
3.16	Cas avec molécules contenant 10C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l'intervalle [1-6] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	70
3.17	Cas avec molécules contenant 12C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l'intervalle [1-6] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	71

3.18	Cas avec molécules contenant 14C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l'intervalle [1-6] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	72
3.19	Cas avec molécules contenant 16C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l'approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l'intervalle [1-6] ps de phase 2 de l'AEMD (bas).	73
3.20	Conductance thermique d'interface G en fonction du nombre de C par molécule obtenue par AEMD pour $n_z = 3$ (points rouges) et $n_z = 4$ (point orange). Les points verts sont les mesures de la Réf. [73] multipliées par un facteur 5. Le point bleu est la conductance thermique entre des réservoirs en diamant obtenue dans la Réf. [66].	74
3.21	Résistance thermique R_{Int} en fonction du nombre d'atomes de C par molécule.	76
3.22	Modèle atomique d'un système Si - molécules - Si impliquant des liaisons hydrogène. Les atomes de Si sont représentés en bleu, les C en turquoise, les O en rouge et les H en vert.	78
3.23	À 100 K, le bloc 2 s'est éloigné des molécules.	79
3.24	Représentation du système et des zones où les positions des atomes ont été fixées.	79
3.25	Énergies et température au cours de la simulation du modèle 1.	81
3.26	Liaisons hydrogène obtenues en fixant les atomes de Si et de H aux surfaces externes des deux blocs (lignes pointillées en noir).	82
3.27	Liaisons hydrogène obtenues en fixant les atomes de Si et de H à la surface externe du bloc 2 (lignes pointillées en noir).	82
3.28	Liaisons hydrogène après avoir relaxé le système (lignes pointillées en noir).	83
3.29	Absence de liaison hydrogène entre les molécules et le bloc 2 lorsque les thermostats de 300 K sont appliqués.	83
3.30	Modèle atomique d'un système Si - molécules - Si impliquant des liaisons hydrogène et dans lequel des atomes d'Ar (violet) ont été ajoutés dans l'espace libre.	84

3.31	Température et énergies lors des différentes étapes de simulation du modèle 2.	85
3.32	Température des atomes d'Ar (violet) et du reste du modèle 2 (bleu).	86
3.33	Liaisons hydrogène à 300 K (lignes pointillées en bleu).	86
3.34	Trajectoires des blocs chaud et froid pendant l'AEMD (essai 1).	87
3.35	Trajectoires des blocs chaud et froid pendant l'AEMD (essai 2).	88
3.36	Illustration d'une distribution homogène de connexions interchaînes moléculaires par liaison hydrogène. [85].	89
4.1	Boîte cubique de aSiO ₂ contenant 558 atomes. Les atomes de silicium sont représentés en vert, ceux d'oxygène sont en rouge.	91
4.2	Fonctions de corrélation de paires de la boîte cubique de aSiO ₂ que j'ai étudiée.	93
4.3	Température et énergies du système lors des différentes étapes de simulation pour la boîte de aSiO ₂ de 558 atomes.	94
4.4	Thermostats appliqués aux blocs chaud et froid.	95
4.5	Trajectoires des blocs chaud et froid dans la boîte de aSiO ₂ de 558 atomes.	96
4.6	Profil de température des phases 1 et 2 dans la boîte de aSiO ₂ de 558 atomes. La courbe en rouge (jaune) est moyennée pendant la phase 1 (2). Le profil est sinusoïdal pendant la phase 2 (courbe en noir).	96
4.7	Différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 dans la boîte de aSiO ₂ de 558 atomes.	97
4.8	Boîtes de simulation de aSiO ₂ à section rectangulaire contenant 558 atomes (gauche) et 279 atomes (droite).	98
4.9	Facteur de structure des neutrons $S_T(k)$ expérimental [100] et calculé du GST amorphe. La quantité calculée a été obtenue par intégration dans l'espace réel de la fonction de corrélation de paires totales. [41]	100
4.10	Conductivité thermique de la boîte cubique de aSiO ₂ comparée aux autres tailles ainsi qu'à deux autres matériaux [41, 44, 45, 47]. Les points sont les résultats de calculs AEMD. Les lignes sont des ajustements par la loi de Alvarez et Jou [106].	102
5.1	Image en coupe SEM (Scanning Electron Microscopy) d'une multi-couche utilisée dans la Réf. [99] pour mesurer la résistance thermique à l'interface GST/SiO ₂	104
5.2	Boîte de simulation du aGST contenant 252 atomes. Le germanium est représenté en cyan, l'antimoine en gris, le tellure en magenta.	105

5.3	Boîte de simulation du aGST-aSiO ₂ contenant 810 atomes. Le germanium est représenté en cyan, l'antimoine en gris, le tellure en magenta, le silicium en vert et l'oxygène en rouge.	106
5.4	Energies et température du système lors des différentes étapes de simulation. . .	108
5.5	Trajectoire des blocs chaud et froid dans la boîte aGST-aSiO ₂	109
5.6	Profil de température moyennée sur l'intervalle [1-5] ps de la phase 2 de la boîte aGST-aSiO ₂ (points noirs). Ligne rouge : fit uniforme pour le bloc chaud, courbe bleu : fit sinusoïdal aux données pour le bloc froid.	109
5.7	Évolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid au cours de la phase 2 de l'AEMD avec un ajustement à une décroissance exponentielle (ligne noir). Boîte aGST-aSiO ₂	110
5.8	Trajectoires des blocs chaud (rouge/orange) et froid (bleu/turquoise) dans la première/deuxième de l'AEMD (en haut/en bas).	112
5.9	Résistances thermiques à l'interface GST-SiO ₂ mesurées en fonction de la température de la Réf. [99]. Le point vert est le résultat calculé en AEMD.	112

Liste des tableaux

1	Notations utilisées.	10
4.1	Distance 1 ^{er} voisins et nombres de coordination dans la boîte cubique et expériences de la Réf. [88].	92
4.2	Conductivités thermiques de trois supercellules de aSiO ₂	98
4.3	Quatre modèles de GST amorphe. L est la longueur de la supercellule dans la direction du transport de chaleur et S est sa section transversale [41].	99
4.4	Quatre modèles de GeTe ₄ amorphe. L est la longueur de la supercellule dans la direction du transport de chaleur et S est sa section transversale [45].	100

Introduction

Les simulations sur ordinateur permettent d’accompagner les recherches expérimentales en accédant à des niveaux de taille, pureté, température, pression ... non atteignables dans les expériences. Le prérequis est de disposer d’outils de simulation qui peuvent décrire de manière quantitative les propriétés visées. En ce qui concerne les matériaux, cette prédictivité peut être obtenue à l’échelle atomique en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio*.

La dynamique moléculaire *ab initio* est une méthode de simulation à l’échelle atomique qui s’applique à une variété de domaines, notamment la physique, la biologie et les nanomatériaux [1–5]. Elle est basée sur le calcul de la structure électronique par DFT¹ ce qui évite le recours à des paramètres empiriques comme en dynamique moléculaire classique. La validation des résultats physiques obtenus par simulation *ab initio* sur des mesures expérimentales est une étape importante de l’approche. Dans de nombreux domaines [3, 6–11], cette étape a permis de mettre en évidence les capacités à prédire de manière quantitative les propriétés structurales et dynamiques des matériaux.

Dans cette thèse, nous nous intéressons au problème de l’échauffement aux petites échelles. Il limite la miniaturisation, la puissance, les performances et la fiabilité des dispositifs. L’augmentation des densités de puissance dans les dispositifs électroniques a fait de la dissipation efficace de la chaleur un enjeu crucial pour les progrès des technologies de l’information, de la communication, de la récupération d’énergie, du stockage d’énergie et de l’éclairage. Tant que les systèmes électroniques ne sont pas monolithiques, mais sont construits à partir d’une large gamme de

1. Density functional theory

matériaux tels que les métaux, les polymères, les céramiques et les semi-conducteurs, il y aura un besoin de matériaux d'interface thermique.

Quand deux matériaux sont en contact, le flux de chaleur se propage de l'un à l'autre via une résistance thermique d'interface. Ainsi l'échauffement créé au coeur des nano-dispositifs électroniques ou optiques sera plus ou moins facilement évacué. Il est donc très important de pouvoir prédire la valeur de cette résistance thermique. Dans les modèles macroscopiques de transport thermique interfacial, l'interface est considérée comme un plan entre deux milieux et la structure atomique de l'interface n'est pas prise en compte. Néanmoins, les progrès récents dans l'exploration des interfaces à l'échelle nanométrique ont révélé les rôles critiques des structures et des interactions interfaciales dans le processus de transport de chaleur à travers celles ci [12–15]. De plus, les nanomatériaux d'interface thermique qui se définissent comme des couches insérées entre deux milieux, jouent un rôle central dans la performance des nano-dispositifs.

Dans ce contexte, l'étude théorique des propriétés thermiques de nanomatériaux : formant des interfaces, sous forme de couches ou abruptes entre deux matériaux, constitue l'objet de cette thèse.

Pour commencer, nous rappelons brièvement la méthode de simulation utilisée, la dynamique moléculaire *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité sur laquelle elle est basée. En particulier, nous présentons l'approche de Car-Parrinello qui sera utilisée dans tous les calculs de cette thèse.

Dans un chapitre suivant, nous exposons la méthodologie AEMD (Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics) que nous avons utilisée pour étudier le transport thermique dans notre travail. Nous positionnons l'AEMD par rapport aux autres approches permettant de déterminer la conductivité thermique des matériaux en utilisant la dynamique moléculaire. Puis nous exposons également le principe spécifiquement dans le cas des interfaces, dans les deux configurations : la “Lumped capacitance approximation” et le cas général.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la résistance thermique d'une couche moléculaire interfaciale formée d'alcanes connectant deux réservoirs en silicium. Il y a deux sections dans ce chapitre. La première concerne le cas où la couche moléculaire d'alkanes forme des liaisons covalentes avec les deux réservoirs. La méthode de simu-

lation établie est présentée. Ensuite, nous l'appliquons à des molécules de différentes longueurs et obtenons les résistances thermiques d'interface des couches moléculaires. Les résultats des calculs sont comparés aux mesures. Les contributions à la résistance thermique sont discutées. Dans la deuxième section, la couche moléculaire ne forme des liaisons covalentes qu'avec un seul des réservoirs, afin de déterminer la résistance thermique lorsque des liaisons hydrogène relient les molécules au second réservoir. Le calcul de la conductivité thermique de l'oxyde de silicium amorphe ($a\text{-SiO}_2$) est l'objet du chapitre 4. Ce calcul est un prérequis au calcul de la résistance thermique effectué dans le chapitre 5. En particulier, une boîte cubique d'environ 2 nm de côté est étudiée. En comparant avec les autres tailles étudiées dans l'équipe, nous montrons que la conductivité thermique obtenue présente une dépendance en fonction de la longueur de la boîte de simulation, mais qu'il y a peu d'effet de la taille de la section perpendiculaire à la direction du transport thermique.

Dans le chapitre 5, nous étudions le cas d'une interface abrupte entre deux matériaux amorphes, SiO_2 et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, un matériau à changement de phase utilisé dans les mémoires. Nous présentons l'état de l'art expérimental et théorique concernant les matériaux à changement de phase, puis les calculs pour obtenir la résistance thermique d'interface entre ces deux matériaux. Nous finissons le chapitre par la comparaison de la résistance thermique obtenue avec l'expérience.

Nous terminons par une conclusion et donnons les perspectives de ce travail.

La dynamique moléculaire *ab initio*

1.1 Introduction

Le principe de la dynamique moléculaire est de déterminer la trajectoire des N atomes d'un système en décrivant l'évolution de la position \mathbf{R}_i de chaque atome i ($i = 1, \dots, N$) de masse M_i au cours du temps. Les trajectoires des atomes sont obtenues en intégrant les équations du mouvement de Newton dans un potentiel d'interaction \mathcal{U} :

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\nabla_i \mathcal{U} \quad (1.1)$$

Le potentiel d'interaction est défini par le biais de potentiels empiriques en dynamique moléculaire classique et en calculant la structure électronique en dynamique moléculaire *ab initio*. L'absence de paramètres dans cette seconde approche confère à la dynamique moléculaire *ab initio* un caractère prédictif qui lui permet de décrire de manière quantitative les propriétés structurales et dynamiques des matériaux.

Plus une technique de simulation est complexe, comme c'est le cas de la dynamique moléculaire *ab initio* qui repose sur la description des électrons, plus l'accessibilité aux temps longs et aux grandes échelles de taille est réduite. Toutefois les performances des centres de calcul permettent à ce jour d'étudier des tailles allant jusqu'à 10 nm et des échelles de temps de quelques centaines de ps (Figure 1.1 [16]).

Dans ce chapitre, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est utilisée pour calculer la structure électronique, puis deux approches de

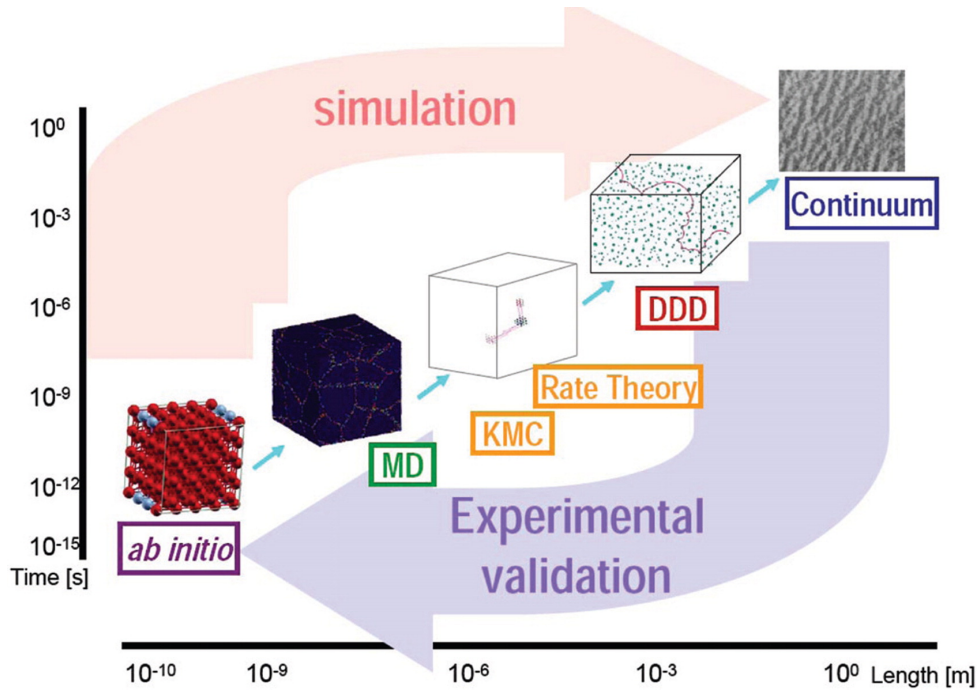


FIGURE 1.1 – Schéma des échelles de longueur et de temps accessibles à différentes techniques de simulation, MD : Molecular Dynamics, KMC : Kinetic Monte Carlo, DDD : Discrete Dislocation Dynamics [16].

calcul de dynamique moléculaire *ab initio*, i. e. la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer et la dynamique moléculaire de Car-Parrinello. C’est cette dernière approche qui a été utilisée dans cette thèse.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul permettant l’étude de la structure électronique. L’idée de base de la DFT, qui est d’exprimer l’énergie électronique via la densité électronique, a été envisagée pour la première fois par Thomas et Fermi dans les années 1920 [17, 18].

En 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé que l’hamiltonien électronique peut être entièrement écrit comme une fonctionnelle de la densité électronique, donc que les propriétés de l’état fondamental d’un système sont définies par la densité elle-même d’une manière exacte [19]. Ils ont montré rigoureusement au moyen de deux théorèmes bien établis que l’énergie totale d’un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} est uniquement déterminée par la densité électronique de

l'état fondamental $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

F_{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, qui ne dépend pas du potentiel externe. De plus, la densité exacte de l'état fondamental est donnée par la densité qui minimise l'énergie totale $E[n(\mathbf{r})]$. En conséquence, nous pourrions désormais remplacer la fonction d'onde à plusieurs particules par la densité électronique de l'état fondamental comme quantité de base pour résoudre le problème de la structure électronique. Il faut noter que la forme explicite de F_{HK} est inconnue, car elle implique tous les effets complexes quantiques à N corps.

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé un moyen de réduire la complexité du problème sans perte drastique de précision théorique [20]. Ils ont formulé l'hypothèse que la densité de charge électronique puisse être décomposée en un ensemble d'orbitales orthonormées à une particule ϕ_i .

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.3)$$

En d'autres termes, ils ont remplacé le problème interactif d'origine par un problème auxiliaire non-interactif où la répulsion instantanée des électrons est remplacée par un potentiel effectif. Ceci est vrai à condition que les deux systèmes aient la même densité électronique.

L'énergie totale de l'état fondamental du système d'électrons, avec des noyaux classiques fixés aux positions $\{\mathbf{R}_I\}$, peut être obtenue via le minimum de l'énergie Kohn-Sham [3] :

$$E^{KS}[\{\phi_i\}] = T_S[\{\phi_i\}] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.4) \\ + \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]$$

T_S est l'énergie cinétique des orbitales mono-électroniques sans interaction constitué du même nombre d'électrons dans le même potentiel externe que pour le système

en interaction complète :

$$T_S[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.5)$$

Le second terme vient du potentiel externe fixe dans lequel les électrons se déplacent :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|R_I - \mathbf{r}|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (1.6)$$

qui comprend les interactions coulombiennes entre électrons et noyaux et dans la définition utilisée ici également les interactions coulombiennes internucléaires. Ce terme change en premier lieu si les électrons du noyau sont remplacés par des pseudopotentiels.

Le troisième terme est l'énergie de Hartree, c'est-à-dire l'énergie électrostatique classique de deux nuages de charges qui découlent de la densité électronique, et est obtenue à partir du potentiel de Hartree :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.7)$$

qui à son tour est liée à la densité via l'équation de Poisson : $\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r})$. La dernière contribution à la fonctionnelle de Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ est la contribution à l'énergie électronique totale la plus complexe. Les effets d'échange électronique et de corrélation sont regroupés et définissent fondamentalement cette fonctionnelle comme étant l'écart entre l'énergie exacte et sa décomposition de Kohn-Sham en fonction des trois contributions précédentes. Donc ce terme est inconnu et rend compte de tous les effets quantiques.

En découlent les équations de Kohn-Sham [3] :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

$$H_e^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

qui sont des équations à un électron faisant intervenir un hamiltonien effectif à une

particule H_e^{KS} de potentiel local V_{KS} . Il faut noter que H_e^{KS} incarne néanmoins les effets électroniques à N corps par l'intermédiaire du potentiel d'échange et corrélation.

$$\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

Une transformation unitaire dans l'espace des orbitales occupées conduit à la forme canonique

$$H_e^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.12)$$

des équations de Kohn-Sham, où $\{\varepsilon_i\}$ sont les valeurs propres de Kohn-Sham. Dans les calculs conventionnels de fonction de densité statique, cet ensemble d'équations doit être résolu de manière auto-cohérente afin de produire la densité, les orbitales et le potentiel de Kohn-Sham pour l'état fondamental électronique. L'énergie totale correspondant à l'équation 1.12 peut s'écrire sous la forme :

$$E^{KS} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] - \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

En pratique, $E_{xc}[n]$ doit être approximée. L'approximation la plus utilisée est l'approximation de la densité locale (LDA) [20], qui considère une dépendance en fonction de la densité. Plus récemment, des approximations telles que "Generalized Gradient Approximations" (GGA) ont été développées qui considèrent également la dépendance de la fonctionnelle avec le gradient de densité :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}') \varepsilon_{xc}^{GGA} n(\mathbf{r}') \nabla n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1.14)$$

La fonction combinée d'échange-corrélation est typiquement divisée en deux termes additifs ε_x et ε_c pour l'échange et la corrélation respectivement. Même si E_{xc} est souvent une fraction relativement faible de l'énergie totale d'un atome ou d'une molécule, sa contribution est comparable à l'énergie de liaison ou à celle d'atomisation. Sans ce terme, les atomes ne seraient dans les cas les plus favorisés que faiblement liés. Il est clair qu'un problème central de l'ensemble du cadre DFT est

d'avoir des approximations de plus en plus précises.

Dans cette thèse, nous utiliserons les fonctionnelles d'échange et corrélation BLYP (pour Becke, Lee, Yang et Parr [21,22]), appartenant à la classe GGA. BLYP produit généralement une faible énergie de dissociation ainsi, BLYP a des erreurs plus petites pour l'énergie des molécules organiques. Becke a proposé de corriger la densité d'échange de "local density approximation" (LDA) de la manière suivante :

$$E_x^B = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (1.15)$$

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left[\frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d^3r \quad (1.16)$$

où $\rho = 0.0042$ a.u. est obtenu via un ajustement des moindres carrés sur l'échange Hartree-Fock exact des gaz rares. Ensuite, la fonctionnelle de corrélation LYP a été obtenue à partir d'une simplification et d'une reformulation de la formule de Colle-Salvetti [23] en termes de ρ et $\nabla\rho$:

$$E_c^{LYP} = - a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} [C_F \rho^{5/3} - 2t_{\omega} + \left(\frac{1}{9}t_{\omega} + \frac{1}{18}\nabla^2\rho\right)] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d^3r \quad (1.17)$$

où $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, $t_{\omega} = \frac{1}{8}\left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n\right)$ est la densité d'énergie cinétique, $a = 0.04918$ a.u., $b = 0.132$ a.u., $c = 0.2533$ a.u., $d = 0.349$ a.u.

1.2.1 Base d'ondes planes

L'énergie totale d'un solide peut être évaluée par le calcul des fonctions d'onde de Kohn-Sham. Une fois la fonctionnelle d'échange et de corrélation fixée, l'équation de Kohn-Sham peut être résolue. La première étape vers la solution numérique de l'équation de Kohn-Sham consiste à choisir une base pour développer les fonctions d'onde des électrons. Dans le cas où les conditions aux limites périodiques (PBC pour *Periodic Boundary Conditions*) sont utilisées, on utilise souvent une base d'ondes planes (PW pour *Plane Waves*). En raison de la périodicité du potentiel, les états propres de Kohn-Sham deviennent des fonctions de Bloch et les orbitales à particule

unique peuvent être développées en ondes planes. En utilisant le théorème de Bloch, les fonctions d'onde périodiques des systèmes peuvent s'écrire [3] :

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}]u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (1.18)$$

où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, \mathbf{k} est le vecteur du réseau réciproque et $u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ est une fonction de même périodicité que le système :

$$u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u_j(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k}) \quad (1.19)$$

où les vecteurs de réseau direct \mathbf{L} connectent des points équivalents dans différentes cellules.

Les fonctions périodiques $u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ sont maintenant développées dans la base d'ondes planes :

$$u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}] \quad (1.20)$$

où Ω est le volume de la cellule, $c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ est un coefficient de Fourier, \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque. Les orbitales de Kohn-Sham deviennent ainsi :

$$\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}] \quad (1.21)$$

Le nombre de vecteurs \mathbf{G} peut être ajusté en s'assurant que la convergence de certaines propriétés de base est atteinte et en ne considérant que les composantes de Fourier correspondant à des énergies inférieures à un *cut off* $E^{cut} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$. Le choix de cette valeur dépend du système étudié ainsi que du pseudopotentiel utilisé et détermine la précision de l'énergie DFT.

1.2.2 Pseudopotentiels

Le développement des fonctions d'onde électroniques dans une base d'ondes planes est généralement mal adapté aux fonctions d'onde des électrons du noyau en raison des oscillations rapides des fonctions d'onde. De plus, la plupart des propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des

électrons de coeur. Ce problème peut être résolu par l'utilisation de l'approximation du pseudopotentiel (PP) [24–28] qui consiste à remplacer les électrons de coeur par un pseudopotentiel. Le pseudo potentiel est illustré schématiquement sur la figure 1.2 [29]. Ce PP agit sur un ensemble de fonctions de pseudo-onde plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence, et permet aux fonctions d'onde électroniques d'être développées en utilisant un nombre beaucoup plus petit d'ondes planes. En utilisant l'approximation du pseudopotentiel, on peut gérer les électrons de valence du système et réduire la dimension de la matrice hamiltonienne.

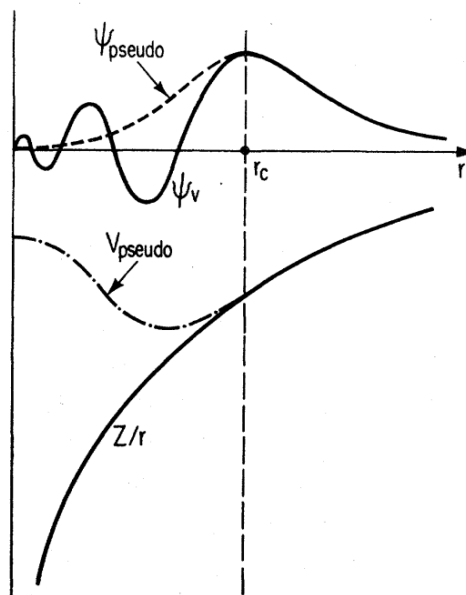


FIGURE 1.2 – Illustration schématique d'un potentiel tout électrons (ligne continue) et d'un pseudopotentiel (pointillés) et des fonctions d'onde correspondantes. Le rayon auquel les valeurs du potentiel tous électrons et du pseudo-potential correspondent est nommé r_c , le rayon de la région de coeur. [29]

Dans cette thèse, nous allons utiliser les pseudopotentiels conservant les normes suivant l'approche de N. Troullier et J. L. Martins [28] pour traiter les interactions “core-valence”. Cette approche utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur. Les auteurs ont développé des “norm-conserving” PP pour réduire la large base d'ondes planes ne nécessitant qu'une faible énergie E^{cut} car le choix du rayon du noyau affecte le nombre d'ondes planes. On peut obtenir des potentiels plus doux décrits avec un nombre d'ondes planes réduit, car leur rayon de coupure est plus grand.

1.3 Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer

On peut mettre en œuvre la dynamique moléculaire *ab initio* en utilisant l'approche dite de dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD). C'est une méthode utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer [30] qui exploite l'énorme différence entre les masses des ions et des électrons. Les ions lourds et lents sont considérés comme stationnaires et sont suivis par les électrons de manière adiabatique. L'énergie électronique totale est calculée pour une configuration nucléaire donnée à un instant donné. Suite à ce calcul, les ions sont déplacés selon les lois de la dynamique classique. La dynamique moléculaire de Born Oppenheimer est donc régie par les équations suivantes :

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_{R_I} \min E^{BO}[\{\Psi_i\}, \{R_i\}] \quad (1.22)$$

$$\mathcal{H}_e \Psi_o(\phi, R) = E_e \Psi_o(\phi, R) \quad (1.23)$$

où Ψ_i sont fonctions d'onde normalisées.

L'équation 1.23 est dérivée pour l'état fondamental. Comme on peut le voir à partir de cet ensemble d'équations couplées, à chaque pas de temps, le minimum de $\langle \mathcal{H}_e \rangle$ doit être atteint en diagonalisant l'hamiltonien, ce qui constitue un coût calculatoire important.

1.4 Dynamique moléculaire de Car-Parrinello

En 1985, Roberto Car et Michele Parrinello ont introduit une nouvelle méthode de dynamique moléculaire *ab initio* [31,32] dans le but d'éviter le coût associé au calcul des états électroniques à chaque pas de temps. C'est l'approche que j'ai utilisée lors de ma thèse.

1.4.1 Equations de mouvement

L'idée principale de la méthode de Car-Parrinello est de considérer les états électroniques $\{\phi_i\}$ comme des variables dynamiques classiques. Dans ce contexte, l'optimisation

de la dynamique fictive de $\{\phi_i\}$ et la dynamique atomique réelle sont exécutées en parallèle. Lorsque les noyaux évoluent d'une configuration à une autre, les états électroniques $\{\phi_i\}$ sont automatiquement optimisés pour la nouvelle configuration. La dynamique fictive de Car-Parrinello peut être dérivée du lagrangien modifié suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{CP} = & \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \frac{1}{2} \sum_i \mu \int dr |\dot{\phi}_i|^2 - E^{\text{DFT}}[\{\phi_i\}, \{R_I\}] \\ & + \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\int d^3x \phi_i^* \phi_j - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (1.24)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des ions avec M_I la masse du $I^{\text{ème}}$ noyau. Le second terme est l'énergie cinétique des variables électroniques avec une masse fictive μ . Le troisième terme est l'énergie potentielle en DFT. λ_{ij} dans le dernier terme est un ensemble de multiplicateurs lagrangiens introduits pour conserver l'orthonormalité des orbitales de Kohn-Sham. Les équations du mouvement donnant la propagation simultanée des positions des noyaux $\{R_I\}$ et des électrons $\{\phi_i\}$ s'écrivent :

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E^{\text{DFT}}[\{\phi_i\}, R_I]}{\partial R_I} \quad (1.25)$$

$$\mu \ddot{\phi}_i = - \frac{\delta E^{\text{DFT}}[\{\phi_i\}, R_I]}{\delta \phi_i^*} + \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (1.26)$$

L'équation 1.25 décrit l'évolution des ions dans le temps à une température ionique donnée par les vitesses des ions. Le mouvement électronique fictif est régi par l'équation 1.26 et évolue de la même manière à une température fictive donnée par l'énergie cinétique associée. Si la température électronique fictive est suffisamment basse, et si l'on optimise la configuration initiale des fonctions d'onde à son état fondamental, le sous-système électronique restera proche de son énergie minimale instantanée - minimum de la surface d'énergie BO (voir la figure 1.3) au cours de l'évolution dynamique des ions. Cette surface présente les énergies électroniques en fonction continue des coordonnées atomiques. Dans cette approche CPMD, on ne recalcule pas les fonctions d'onde à chaque pas de temps, contrairement à ce qui est fait dans l'approche BO. On calcule les fonctions d'onde au début de la simulation,

puis on les fait évoluer au cours du temps de manière à rester proche de la surface BO. L'approche Car-Parinello permet donc de diminuer le temps de calcul qui est très élevé avec ces techniques.

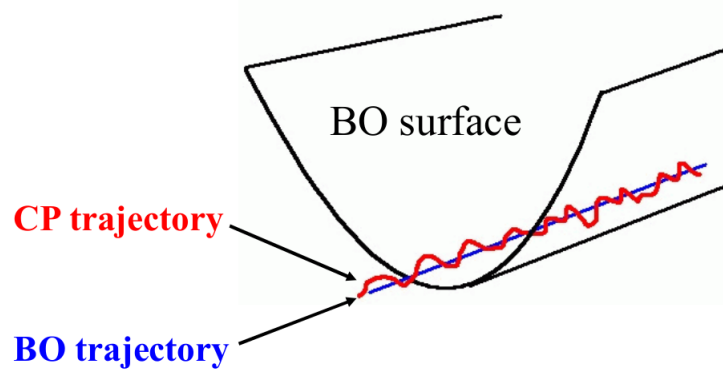


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de trajectoires décrites par dynamique de Born-Oppenheimer et par dynamique de Car Parrinello [33].

Dans ce schéma, l'énergie totale conservée est donnée par :

$$E^{\text{cons}} = \frac{1}{2} \sum_i \mu \int dr |\dot{\phi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E^{\text{DFT}}[\{\phi_i\}, \{R_I\}] \quad (1.27)$$

1.4.2 Contrôle adiabatique

La clé pour parvenir à une bonne utilisation de la méthode Car-Parrinello est d'assurer l'adiabaticité entre les deux familles de degrés de liberté (ionique et fictive) de telle sorte qu'il n'y ait pas de couplage entre les deux sous-systèmes. (voir la figure 1.4 [34]).

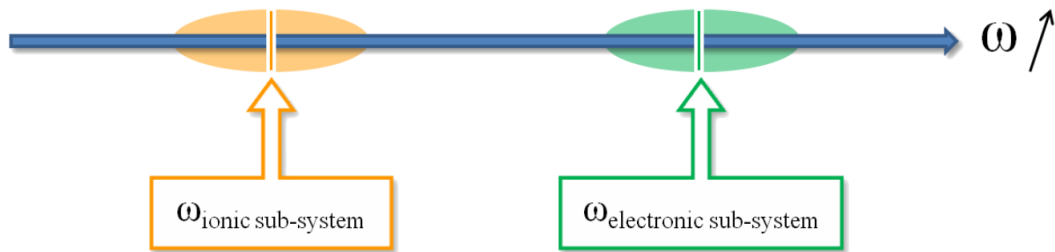


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des fréquences de vibration du sous-système ionique et électronique en dynamique moléculaire CP. Les fréquences électroniques et ioniques ne doivent pas se chevaucher [34].

Pour que les mouvements électroniques et nucléaires soient séparés adiabatiquement,

la masse fictive doit être choisie avec soin. La valeur de μ est choisie pour que la trajectoire reste aussi proche que possible de la surface de Born-Oppenheimer (Fig. 1.3). En pratique, μ ne peut pas être mis à zéro car dans ce cas l’optimisation dynamique de $\{\phi_i\}$ sera empêchée. Par ailleurs, une très petite valeur de μ fera entrer en jeu des fréquences élevées, ce qui demanderait de réduire considérablement le pas de temps d’intégration. Cependant, des valeurs élevées ne sont pas non plus appropriées car elles augmenteront l’écart par rapport à l’état fondamental et affecteront l’ensemble de la dynamique. En conséquence, la bonne valeur doit être choisie comme un compromis entre de faibles écarts par rapport à la surface Born-Oppenheimer et un pas de temps suffisamment long.

En pratique, une analyse harmonique permet d’étudier cette question particulière [35]. Il a été montré que la dynamique des orbitales peut être décrite par des oscillations de fréquence :

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

où ε_i et ε_j sont les valeurs propres des orbitales inoccupées et occupées, respectivement. En suivant cette simple approximation harmonique, on peut déterminer la fréquence électronique vibrationnelle la plus basse :

$$\omega_e^{min} = \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

où E_{gap} est la différence d’énergie électronique entre le “LUMO” (lowest unoccupied) inoccupé le plus bas et l’orbitale “HOMO” (highest occupied) occupée le plus haut. Cette équation montre qu’en prenant des valeurs de plus en plus grandes de μ , la fréquence électronique minimale se décale vers des valeurs plus faibles, augmentant ainsi la probabilité de chevauchement avec le spectre des phonons. Ainsi, afin de garantir l’adiabaticité, il faut choisir une valeur suffisamment petite pour avoir la plus grande différence $\omega_e^{min} - \omega_n^{max}$ possible. Cependant, le paramètre de masse fictif a d’autres effets. Par exemple, sa diminution non seulement décale la fréquence inférieure à des valeurs plus élevées, mais étend également l’ensemble du spectre de

fréquences suivant la relation suivante :

$$\omega_e^{\max} = \left(\frac{E_{\text{cut}}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (1.30)$$

Pour une valeur de μ fixée, le pas de temps maximum autorisé est :

$$\Delta t^{\max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{\text{cut}}} \right)^{1/2} \quad (1.31)$$

1.4.3 Contrôle de la température

La température en dynamique moléculaire *ab initio* est mesurée de la même manière qu'en dynamique moléculaire classique, via l'énergie cinétique des noyaux. D'après le théorème d'équipartition, la température instantanée d'un système de N particules ayant des masses M_i et se déplaçant avec des vitesses \mathbf{v}_i est donnée par :

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.32)$$

L'ensemble "de base" de la dynamique moléculaire est l'ensemble microcanonique (NVE). Cependant afin de mieux refléter le comportement naturel des expériences, il est nécessaire de se placer dans l'ensemble canonique NVT, i.e. à nombre d'atomes, volume et température constants. Pour cela, il faut utiliser un thermostat afin de contrôler la température.

1.4.3.1 Mise à l'échelle des vitesses

A partir de l'équation 1.32, il apparaît que le moyen le plus simple de contrôler la température T d'un système est de manipuler les vitesses des particules. Ceci est possible en multipliant les vitesses par un facteur α . Ainsi, les vitesses qui donnent la température désirée s'écrivent sous la forme $\mathbf{v}_0 = \alpha \mathbf{v}_i$. Lorsqu'il est substitué

dans l'équation de l'énergie, le facteur α se trouve comme suit :

$$\begin{aligned}\Delta T = T_0 - T &= \frac{1}{3Nk_B} \left(\sum_{i=1}^N M_i \alpha^2 v_i^2 - \sum_{i=1}^N M_i v_i^2 \right) \\ &= (\alpha^2 - 1)T \\ \alpha &= \sqrt{\frac{T_0}{T}}\end{aligned}\tag{1.33}$$

Cette méthode permet de contrôler la température instantanée du système, mais ne décrit pas l'ensemble canonique. Pour cela, il faut par exemple utiliser un thermostat de Nosé-Hoover (voir la partie suivante).

1.4.3.2 Thermostat de Nosé-Hoover

Une meilleure façon de contrôler la température est de coupler le système avec un thermostat. Une méthode a été proposée simultanément par Nosé et Hoover [36,37]. Le lagrangien est ainsi modifié en introduisant des degrés de liberté supplémentaires qui contrôlent les paramètres du thermostat. L'idée de base du thermostat de Nosé-Hoover est d'utiliser un facteur de friction pour contrôler la vitesse des particules. Les équations d'Euler-Lagrange couplées du mouvement deviennent :

$$\mu \ddot{\phi}_i(r) = -\frac{\delta E^{DFT}}{\delta \phi_i^*(r)} + \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(r) - \frac{\dot{\zeta}}{\zeta} \mu \phi_i(r)\tag{1.34}$$

$$M_I \ddot{R}_I = \frac{1}{s^2} \nabla_{R_I} E^{DFT} - 2 \frac{\dot{s}}{s} M_I \dot{R}_I\tag{1.35}$$

$$Q_e \ddot{\zeta} = \frac{2}{\zeta} \left(\zeta^2 \sum_i \mu |\dot{\phi}_i(r)|^2 - E_e^{kin} \right)\tag{1.36}$$

$$Q_s \ddot{s} = \frac{1}{s} \left[s^2 \sum M_I \dot{R}_I^2 - (3N + 1) k_B T \right]\tag{1.37}$$

Le contrôle de la température réalisé par un thermostat est essentiellement un transfert d'énergie cinétique entre le système et le réservoir de chaleur. Les deux termes

$-\frac{\dot{\zeta}}{\zeta} \mu \phi_i(r)$ dans l'Eq. 1.34 et $-2 \frac{\dot{s}}{s} M_I \dot{R}_I$ dans l'Eq. 1.35 sont des termes de friction qui couplent respectivement les atomes et la dynamique des fonctions d'onde aux thermostats. T est la température cible, E_e^{kin} est l'énergie cinétique électronique fictive à laquelle on veut garder les électrons. Le couplage entre ces deux entités est contrôlé par les masses virtuelles Q_e et Q_s .

Le contrôle de la température réalisé par un thermostat est essentiellement des fluctuations thermiques des thermostats. La fréquence à laquelle le thermostat ionique/électronique oscille est :

$$\omega_s = \sqrt{\frac{2(3N + 1)k_B T}{Q_s \langle s \rangle^2}} \quad (1.38)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{2E_e^{kin}}{Q_e}} \quad (1.39)$$

Hoover a proposé que la variable s était redondante et devait être éliminée des équations de mouvement résultantes. Au lieu de cela, il a reformulé la contribution de Nosé en ajoutant un coefficient de frottement thermodynamique ζ . Ce paramètre de friction ajuste l'accélération des particules tout au long de la simulation, de sorte que l'énergie cinétique du système fluctue entre deux frontières. Enfin, l'avantage principalement du thermostat Nosé-Hoover est que la dynamique de tous les degrés de liberté est déterministe et réversible dans le temps. Au contraire du cas de la mise à l'échelle des vitesses, on peut montrer que la dynamique basée sur le contrôle du thermostat de Nosé-Hoover reproduit les fluctuations de l'ensemble canonique dans l'espace des phases.

1.4.4 Mise en œuvre des calculs avec le code CPMD

CPMD est un code de dynamique moléculaire *ab initio*, en particulier suivant l'approche Car-Parrinello comme son nom l'indique, et qui est basé sur l'utilisation d'ondes planes et de pseudopotentiels. Le code est disponible par téléchargement depuis le site <https://cpmd.org>. C'est cette version que j'ai utilisée sur la machine clustphy de l'IEMN. Pour les calculs que j'ai réalisés sur les centres de calcul nationaux, j'ai utilisé par contre la version développeur de Mauro Boero, Directeur de Recherche à l'IPCMS, et l'un des principaux développeurs de CPMD.

Le code CPMD utilise des fichiers de redémarrage qui permettent de transférer les informations comme les orbitales, positions et vitesse des atomes, ... d'une exécution à la suivante. Les instructions sont contenues dans un fichier d'entrée que lit le code CPMD au démarrage. L'étape d'initialisation ainsi que le résumé de chaque étape de dynamique moléculaire sont écrits dans le fichier de sortie. A la fin du calcul, les résultats finaux et moyennés sont écrits dans le fichier de sortie et un fichier de redémarrage est créé. La séquence des étapes CPMD est présentée sur la figure 1.5.

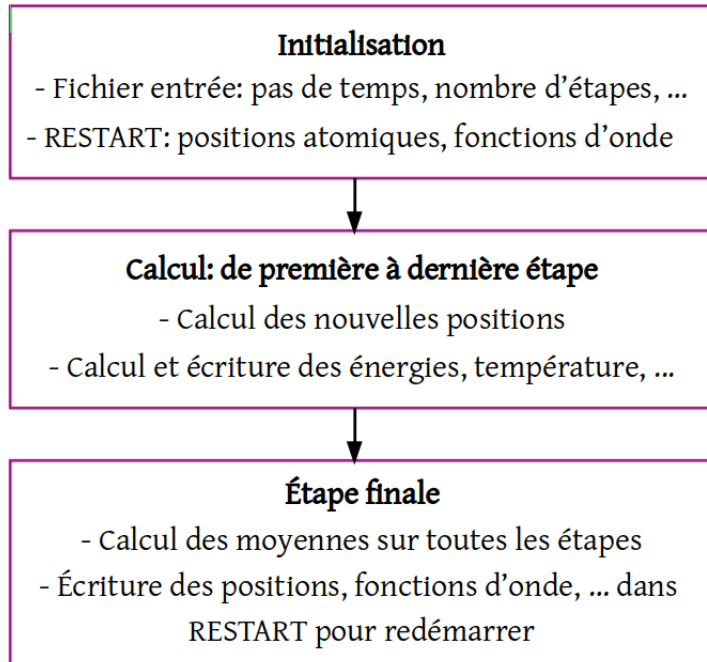


FIGURE 1.5 – La séquence des étapes CPMD.

1.4.4.1 Optimisation de la fonction d'onde

Pour tous les calculs CPMD, nous devons d'abord calculer la structure électronique du système. Ce calcul de l'énergie de l'état fondamental est fait en supposant que le système est indépendant du temps et que les positions des ions dans le système sont fixes. Voici un exemple d'un extrait du fichier d'entrée pour cette étape :

```
&CPMD
OPTIMIZE WAVEFUNCTION
INITIALIZE WAVEFUNCTION ATOMS
TIMESTEP
  5.0
EMASS
  300
MAXSTEP
  6000
PCG MINIMIZE
CONVERGENCE ORBITALS
  0.00001
...
&END
```

Dans ce fichier, les mots clés suivants sont utilisés :

- OPTIMIZE WAVEFUNCTION : signifie que l'on veut optimiser les fonctions d'onde,
- TIMESTEP : est le pas de temps qui, lors de cette étape d'optimisation des fonctions d'onde, donne le pas entre deux itérations du calcul, la valeur par défaut est 5.0,
- EMASS : est la masse fictive électronique, la valeur par défaut est 400.0,
- MAXSTEP : est le nombre maximum d'étapes d'optimisation, la valeur par défaut est 10000,
- PCG MINIMIZE : indique qu'on utilise la méthode des gradients conjugués préconditionnés pour l'optimisation.
- CONVERGENCE ORBITALS : est le critère de convergence, la valeur par défaut est 10^{-5}

1.4.4.2 Annealing

L'étape suivante consiste à relaxer la structure atomique du système pour arriver à l'état d'énergie minimale. Cela est fait via une remise à l'échelle des vitesses atomiques d'un facteur inférieur à 1 à chaque pas de temps en utilisant le mot clé "ANNEALING". Cela consiste donc à retirer progressivement de l'énergie cinétique au système. Voici un exemple d'un extrait du fichier d'entrée pour cette étape.

```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES
RESTART VELOCITIES ACCUMULATORS
RESTART LATEST
ANNEALING IONS
0.9
```

Les informations disponibles dans le fichier de sortie nous permettent de suivre l'évolution des énergies et températures du système.

NFI	EKINC	TEMPP	EKS	ECLASSIC	EHAM	DIS	TCPU
1	0.00000	0.1	-6709.66151	-6709.66134	-6709.66134	0.113E-09	17.10
2	0.00001	0.2	-6709.66199	-6709.66137	-6709.66136	0.172E-08	17.11
3	0.00004	0.5	-6709.66277	-6709.66145	-6709.66141	0.827E-08	17.78
4	0.00012	0.8	-6709.66383	-6709.66163	-6709.66150	0.249E-07	17.16
5	0.00025	1.2	-6709.66518	-6709.66190	-6709.66164	0.581E-07	17.11
6	0.00040	1.7	-6709.66680	-6709.66225	-6709.66185	0.116E-06	17.50
7	0.00056	2.3	-6709.66868	-6709.66267	-6709.66212	0.208E-06	17.10
8	0.00071	2.9	-6709.67083	-6709.66318	-6709.66247	0.345E-06	17.14
9	0.00087	3.6	-6709.67322	-6709.66377	-6709.66291	0.540E-06	17.11
10	0.00103	4.3	-6709.67585	-6709.66447	-6709.66344	0.805E-06	17.14
11	0.00120	5.1	-6709.67871	-6709.66528	-6709.66408	0.115E-05	17.14
12	0.00138	5.9	-6709.68179	-6709.66621	-6709.66482	0.160E-05	17.15
13	0.00156	6.7	-6709.68508	-6709.66725	-6709.66568	0.217E-05	17.76
14	0.00176	7.6	-6709.68857	-6709.66842	-6709.66666	0.287E-05	17.29
15	0.00197	8.5	-6709.69226	-6709.66972	-6709.66775	0.371E-05	17.29

- NFI : numéro de l'étape
- EKINC : énergie cinétique fictive du sous-système électronique (a.u.)
- TEMPP : température du système (K)
- EKS : énergie de Kohn-Sham (a.u.)
- ECLASSICS : énergie totale (a.u.)
- EHAM = ECLASSIC + EKINC : la grandeur qui doit être conservée en dynamique moléculaire Car-Parrinello (a.u.)

- DIS : Déplacement carré moyen des atomes (a.u.²)
- TCPU : Temps CPU (s) pour l'étape.

1.4.4.3 Thermostats et fréquences des thermostats

Dans la section 1.4.3, nous avons parlé de faire un contrôle de la température en utilisant des thermostats de Nosé-Hoover pour les températures ioniques et fictives. D'après les équations 1.36, 1.37, il apparaît qu'en plus de la température ionique T cible et de l'énergie cinétique fictive cible E_{kin} , les masses fictives Q_s et Q_e sont également des paramètres d'entrée. Le choix de ces paramètres aura un impact sur l'efficacité du thermostat.

Dans l'exemple ci-dessous, la température ionique cible est $T = 300$ K et l'énergie fictive cible est $E_{\text{kin}} = 0.1$ a.u. À la place des masses associées à chaque thermostat, on donne la fréquence du sous-système correspondant, qui est de 400.0 cm^{-1} pour les fréquences ioniques et 700.0 cm^{-1} pour les fréquences électronique.

```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES
RESTART VELOCITIES ACCUMULATORS NOSEP NOSEE
RESTART LATEST
  0.9
TIMESTEP
  5.0
EMASS
  600
MAXSTEP
  5000
TRAJECTORY SAMPLE XYZ
  20
STORE
  1000
NOSE IONS
  300.0 400.0
NOSE ELECTRONS
  0.1 700.0
&END
```

Afin d'obtenir une dynamique adiabatique bien séparée des différentes familles de degrés de liberté, les fréquences électroniques (électrons fictifs + thermostat) doivent être supérieures aux fréquences ioniques (ions + thermostat) comme dans l'exemple

ci-dessus. De plus, les deux séries de fréquences ne doivent pas se chevaucher (Fig. 1.6 [34]).

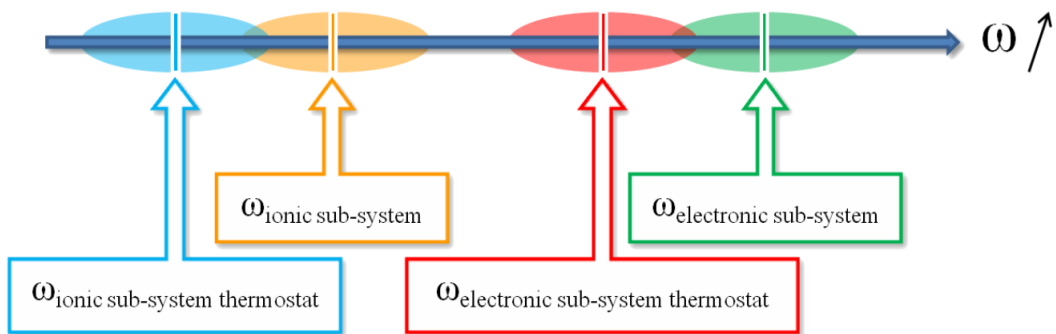


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des fréquences du sous-système ionique et électronique, ainsi que des thermostats de Nosé-Hoover pour les deux sous-systèmes en dynamique moléculaire CP [34].

Étude du transport thermique avec l'AEMD

L'AEMD, pour Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics, est la méthode que j'ai utilisée pendant ma thèse afin de remonter aux propriétés thermiques comme les conductivités thermiques et les résistances thermiques d'interface à partir de simulations en dynamique moléculaire. Cette méthode a été développée dans l'équipe de recherche qui m'a accueillie pendant ma thèse [38–47]. L'objet de ce chapitre est d'exposer cette méthode.

2.1 Transport thermique et dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre

Le transport thermique est fondamentalement différent à l'échelle nanométrique de ce qui se passe à l'échelle macroscopique. Lorsque les dimensions d'un dispositif ou d'une structure sont comparables aux libres parcours moyens et à la longueur d'onde des porteurs de chaleur, les lois classiques ne sont plus valables et de nouvelles approches doivent être suivies pour prédire le transfert de chaleur. Le besoin d'une meilleure compréhension du transport thermique à l'échelle nanométrique est motivé par les progrès rapides dans la synthèse et le traitement de matériaux avec des structures de longueur caractéristique à l'échelle nanométrique.

En ce qui concerne la modélisation numérique, des méthodes de calcul basées sur

des constantes de force issues de champs de force empirique en combinaison avec l'équation de transport de Boltzmann (BTE) [48,49], les simulations de Monte Carlo [50], les simulations de dynamique moléculaire (MD) [38–40,46,51–55] et de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [41–45, 47, 56] ont été utilisées pour étudier le transport thermique à l'échelle nanométrique.

Il y a historiquement deux approches dans la modélisation du transport thermique à l'échelle nanométrique par des simulations de dynamique moléculaire. La première méthode qui s'appelle méthode directe ou MD non-équilibre (NEMD), est basée sur l'établissement d'un courant thermique en régime permanent entre une source de chaleur et un dissipateur thermique. La conductivité thermique ou conductance d'interface est extraite, respectivement, de la pente ou de la discontinuité dans le gradient de température [57, 58].

La deuxième méthode est basée sur le calcul des fluctuations du courant thermique dans un système équilibré à une température donnée. Une relation de fluctuation de Green-Kubo est utilisée pour extraire la conductivité thermique du système [59, 60]. Cette méthode repose sur la théorie de la réponse linéaire et sur le théorème de la fluctuation à l'équilibre de la dissipation de l'énergie.

À ces deux approches, s'est ajoutée la méthode AEMD pour "Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics " [38, 39] qui a été développée il y a quelques années au sein de mon équipe d'accueil. Cette méthode a été développée afin d'accéder aux propriétés thermiques des matériaux à partir de calculs moins longs. Elle repose sur l'exploitation d'un régime transitoire, qui s'obtient plus rapidement que le régime stationnaire nécessaire par exemple dans la méthode NEMD. Le temps caractéristique du transitoire permet de remonter aux propriétés thermiques, comme expliqué dans les paragraphes suivants. Son efficacité a permis de réaliser des calculs de conductivité thermique à partir de trajectoires obtenue en dynamique moléculaire *ab initio* [41, 42, 44, 45], ce qui n'est pas possible par exemple avec la méthode NEMD qui est trop demandeuse en temps de calcul.

2.2 Étude des propriétés thermiques par AEMD

Dans la méthode AEMD, une région chaude et une région froide sont délimitées, avant que l'approche à l'équilibre soit simulée en libérant la contrainte thermique. La différence de température entre les deux régions est relevée lors de l'approche à l'équilibre. Elle procède par décroissance exponentielle. Le temps de décroissance est utilisé pour extraire les propriétés thermiques du système.

L'AEMD comporte deux phases :

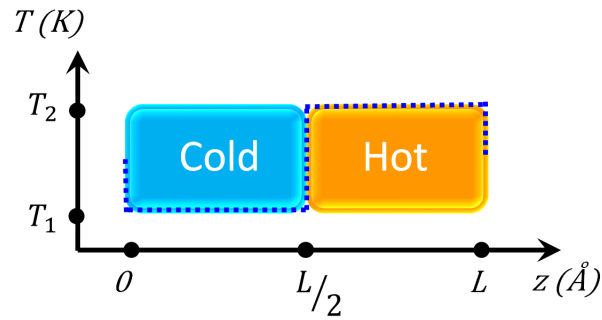


FIGURE 2.1 – Blocs froid et chaud dans la boîte de simulation. Cas d'un transport thermique suivant la direction z .

- Phase 1 : Création d'un bloc froid à la température T_1 et d'un bloc chaud à la température T_2 . Cette phase est réalisée en utilisant deux thermostats locaux (Figure 2.1). La différence de température entre les blocs chaud et froid doit être suffisamment grande pour qu'on puisse suivre les trajectoires de ces deux blocs. Pour toutes les simulations de cette thèse, nous avons choisi $\Delta T = 200$ K.
- Phase 2 : Approche à l'équilibre. Dans cette phase, les thermostats ne sont plus appliqués, et la température va donc progressivement s'uniformiser dans tout le système. Pendant ce retour à l'équilibre, la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ entre les blocs chaud et froid suit une loi exponentielle décroissante :

$$\Delta T(t) = \Delta T_o \exp(-t/\tau) \quad (2.1)$$

Le temps de décroissance τ nous permet de calculer la conductivité thermique κ et la résistance thermique d'interface R_{Int} comme démontré dans les parties suivantes en se basant sur la loi de Fourier.

2.2.1 Conductivité thermique

Dans le cas où il n'y a pas d'interface, nous pouvons calculer la conductivité thermique à partir de l'équation de la chaleur. Pour un transport de chaleur unidirectionnel, l'équation de la chaleur régissant l'évolution temporelle et spatiale de la température, $T(t, z)$, dérivée de la loi de Fourier et de la conservation de l'énergie, est :

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = \frac{\kappa}{C_v \rho} \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

où $\rho = N/V$ est la densité de nombre d'atomes (m^{-3}), C_v est la capacité thermique du système (J K^{-1}) et κ est la conductivité thermique ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$). Nous supposons que ces grandeurs ne varient pas avec le temps et l'espace. Une solution de cette équation peut alors être obtenue en utilisant la séparation des variables :

$$T(t, z) = \theta(t) \cdot \zeta(z). \quad (2.3)$$

Dans le cas particulier d'un système avec des conditions aux limites périodiques la température et le flux sont identiques à $z = 0$ et $z = L$ (voir la Figure 2.1). La partie temporelle de la solution est donc $\theta(t) = \theta_o \exp(-t/\tau_n)$ avec

$$\tau_n = \frac{1}{4\pi^2 n^2} \frac{LC_v}{S\kappa} \quad (2.4)$$

S étant la section transversale par rapport à la direction du flux de chaleur.

La solution complète est alors donnée par :

$$T(t, z) = \frac{A_o}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos(q_n z) + B_n \sin(q_n z) \right) e^{-t/\tau_n} \quad (2.5)$$

où $q_n = 2\pi n/L$, n étant un entier et

$$A_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(0, z) \cos(q_n z) dz \quad (2.6)$$

$$B_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(0, z) \sin(q_n z) dz$$

correspondent aux coefficients de la série de Fourier de la condition initiale. Dans la simulation AEMD, le profil de température initial est approximé par

$$T(0, z) = T_1, 0 < z < L/2 \quad (2.7)$$

$$T(0, z) = T_2, L/2 < z < L$$

Les intégrales dans les expressions de A_n , pour $n > 0$ sont égales à 0 pour ce profil initial particulier, tandis que les B_n sont non nulles pour les valeurs impaires de n uniquement :

$$B_n = \frac{2(T_2 - T_1)}{n\pi} \quad (2.8)$$

et A_0 est égal à $(T_1 + T_2)/2$. L'expression analytique du profil de température correspondant à la simulation AEMD est donc une série de Fourier :

$$T(t, z) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2(T_2 - T_1)}{(2m+1)\pi} \sin\left(\frac{2\pi(2m+1)}{L}z\right) \times e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \quad (2.9)$$

La contribution dominante à la série pour $m = 0$ est une sinusoïde :

$$T(t, z) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{2(T_2 - T_1)}{2} \sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right) \times e^{-t/\tau} \quad (2.10)$$

L'expression correspondante de la différence de la température moyenne des blocs est

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{1}{L/2} \int_0^{L/2} T(t, z) dz - \frac{1}{L/2} \int_{L/2}^L T(t, z) dz \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8(T_2 - T_1)}{(2m+1)^2 \pi^2} \times e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \end{aligned} \quad (2.11)$$

La solution générale est donc une fonction multi-exponentielle du temps, avec une contribution dominante du premier temps de décroissance exponentielle τ quand $m = 0$. Nous pouvons calculer la conductivité thermique à partir de l'équation 2.4,

ce qui aboutit à la relation :

$$\kappa = \frac{L^2 C_v \rho}{4\pi^2 \tau} \quad (2.12)$$

2.2.2 Résistance thermique d'interface

2.2.2.1 Cas 1 : Résistance thermique d'interface dans l'approximation "Lumped capacitance"

Pour calculer la résistance thermique d'interface R_{Int} entre deux matériaux, une première possibilité est de se placer dans les conditions de la "lumped capacitance approximation" [61] (Fig. 2.2) .

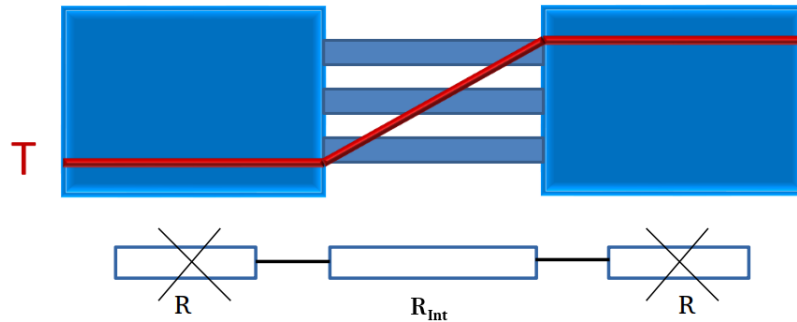


FIGURE 2.2 – Cas d'un transfert thermique entre réservoirs dont la résistance R est négligeable par rapport à celle de l'interface R_{Int} .

La base de la "lumped capacitance approximation" est que la température est spatialement uniforme dans les réservoirs de chaleur à tout instant d'un processus transitoire de transfert thermique. Cela implique que les gradients de température à l'intérieur du solide sont négligeables, ou autrement dit que la résistance à la conduction à l'intérieur des réservoirs est faible par rapport à la résistance au transfert de chaleur entre les réservoirs.

Dans le cas présenté sur la figure 2.2, les profils de température restent spatialement uniformes dans chaque réservoir à tout instant du processus transitoire, illustrant une conduction rapide à l'intérieur de chaque bloc et le transfert à travers l'interface contrôle l'établissement de l'équilibre thermique dans tout le système (blocs plus interface).

Nous avons :

$$R_{\text{Int}} = \frac{\Delta T}{Q} \quad (2.13)$$

où Q est le flux de chaleur à travers d'interface.

La quantité d'énergie qui traverse une interface par unité de temps est définie par :

$$\frac{dU}{dt} = \pm Q \quad (2.14)$$

L'énergie interne U est une fonction d'état et sa variation est indépendante de la nature de transformation et nous avons :

$$dU = C_v dT \quad (2.15)$$

En appliquant les équations (2.13), (2.14) et (2.15) aux blocs chaud et froid des systèmes d'étude, nous écrivons la variation de la température en fonction du temps de chaque bloc comme :

$$C \frac{dT_2}{dt} = -\frac{1}{R_{\text{Int}}} (T_2 - T_1); \quad C \frac{dT_1}{dt} = -\frac{1}{R_{\text{Int}}} (T_1 - T_2). \quad (2.16)$$

avec C , la capacité thermique d'un bloc. La différence de température suit alors l'équation :

$$\frac{d\Delta T}{dt} = -2 \frac{\Delta T}{R_{\text{Int}} C} \quad (2.17)$$

En résolvant l'équation (2.17), nous retrouvons l'équation (2.1) et obtenons :

$$\tau = \frac{1}{2} R_{\text{Int}} C \quad (2.18)$$

2.2.2.2 Cas 2 : Résistance thermique d'interface dans le cas général

Pour calculer la résistance thermique à une interface abrupte entre deux couches de matériaux différents (voir la figure 2.3), on définit les champs de température $T^{(1)}(z, t)$ et $T^{(2)}(z, t)$ dans deux régions homogènes de longueur l_1 et l_2 et conductivité κ_1 et κ_2 respectivement et on considère une équation de chaleur monodimensionnelle pour chaque région [46] :

$$C_i \frac{\partial T^i}{\partial t} = \kappa_i \frac{\partial^2 T^i}{\partial z^2} \quad (2.19)$$

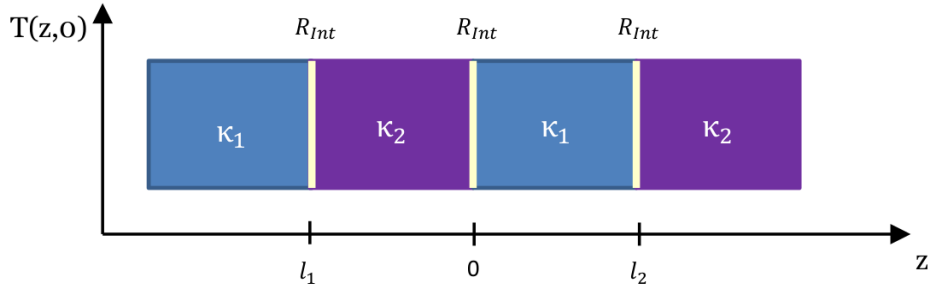


FIGURE 2.3 – Représentation schématique d'un système de périodicité l_1+l_2 , composé de deux matériaux de conductivités κ_1 et κ_2 réunis par des interfaces de résistance thermique R_{Int} .

pour $i = 1, 2$, C_i étant la capacité thermique volumétrique des deux matériaux. Selon la définition de la résistance de Kapitza, une discontinuité dans le champ de température $\Delta T = R_{Int}Q$ est introduite aux interfaces. L'équation (2.19) est résolue avec l'ensemble suivant de conditions aux limites périodiques. On obtient un système des 4 équations suivantes :

$$T_1(0, t) - T_2(0, t) = R_{Int}Q_2(0, t) = R_{Int}\kappa_2 \frac{dT_2}{dz}(0, t) \quad (2.20)$$

$$T_2(l_2, t) - T_1(-l_1, t) = R_{Int}Q_1(-l_1, t) = R_{Int}\kappa_1 \frac{dT_1}{dz}(-l_1, t) \quad (2.21)$$

$$Q_1(0, t) = Q_2(0, t) \text{ or } \kappa_1 \frac{dT_1}{dz}(0, t) = \kappa_2 \frac{dT_2}{dz}(0, t) \quad (2.22)$$

$$Q_1(-l_1, t) = Q_2(l_2, t) \text{ or } \kappa_1 \frac{dT_1}{dz}(-l_1, t) = \kappa_2 \frac{dT_2}{dz}(l_2, t) \quad (2.23)$$

En utilisant la définition de $T(z,t)$ dans l'équation (2.3), on peut avoir :

$$T_1(z, t) = [A_1 \cos(\alpha_1 z) + B_1 \sin(\alpha_1 z)]\theta(t) \quad (2.24)$$

$$T_2(z, t) = [A_2 \cos(\alpha_2 z) + B_2 \sin(\alpha_2 z)]\theta(t) \quad (2.25)$$

$$\frac{dT_1}{dz}(z, t) = [-\alpha_1 A_1 \sin(\alpha_1 z) + \alpha_1 B_1 \cos(\alpha_1 z)]\theta(t) \quad (2.26)$$

$$\frac{dT_2}{dz}(z, t) = [-\alpha_2 A_2 \sin(\alpha_2 z) + \alpha_2 B_2 \cos(\alpha_2 z)]\theta(t) \quad (2.27)$$

On peut maintenant résoudre le système de 4 équations et on obtient :

$$A_1 - A_2 = R_{\text{Int}}\alpha_2 B_2 \kappa_2 \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} -[A_1 \cos(-\alpha_1 l_1) + B_1 \sin(-\alpha_1 l_1)] + [A_2 \cos(\alpha_2 l_2) + B_2 \sin(\alpha_2 l_2)] \\ = R_{\text{Int}}\kappa_1 [-\alpha_1 A_1 \sin(\alpha_1 l_1) + \alpha_1 B_1 \cos(-\alpha_1 l_1)] \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\kappa_1 \alpha_1 B_1 - \kappa_2 \alpha_2 B_2 = 0 \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \kappa_1 [-\alpha_1 A_1 \sin(-\alpha_1 l_1) + \alpha_1 B_1 \cos(\alpha_1 l_1)] + \kappa_2 [\alpha_2 A_2 \sin(\alpha_2 l_2) \\ - \alpha_2 B_2 \cos(\alpha_2 l_2)] = 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

où A_1, B_1, A_2, B_2 sont des constantes. En écrivant les équations 2.28, 2.29, 2.30, 2.31 sous la forme matricielle $MX = 0$, on obtient :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & -R_{\text{Int}}\kappa_2\alpha_2 \\ -\cos(-\alpha_1 l_1) & -\sin(\alpha_1 l_1) & \cos(\alpha_2 l_2) & \sin(\alpha_2 l_2) \\ 0 & \kappa_1 \alpha_1 & 0 & \kappa_2 \alpha_2 \\ -\alpha_1 \kappa_1 \sin(-\alpha_1 l_1) & \alpha_1 \kappa_1 \cos(-\alpha_1 l_1) & \alpha_2 \kappa_2 \sin(\alpha_2 l_2) & -\alpha_2 \kappa_2 \cos(\alpha_2 l_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'équation sous la forme matricielle ci-dessus est satisfaite quand le déterminant de la matrice M est nul : $\det[M] = 0$. En calculant ce déterminant, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \Psi^+ \sin(\alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2) + \Psi^- \sin(\alpha_1 l_1 - \alpha_2 l_2) \\ & \Omega^+ \Xi^+ \cos(\alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2) + \Omega^- \Xi^- \cos(\alpha_1 l_1 - \alpha_2 l_2) + 4 = 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

où :

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{c}{\kappa \tau_n}}$$

$$\Psi^+ = 2R_{\text{Int}}(\alpha_1 \kappa_1 + \alpha_2 \kappa_2) \quad (2.33)$$

$$\Psi^- = 2R_{\text{Int}}(\alpha_1 \kappa_1 - \alpha_2 \kappa_2) \quad (2.34)$$

$$\Omega^+ = \alpha_2 \kappa_2 R_{\text{Int}} + \frac{\alpha_2 \kappa_2}{\alpha_1 \kappa_1} + 1 \quad (2.35)$$

$$\Xi^+ = \alpha_1 \kappa_1 R_{\text{Int}} - \frac{\alpha_1 \kappa_1}{\alpha_2 \kappa_2} - 1 \quad (2.36)$$

$$\Omega^- = -\alpha_2 \kappa_2 R_{\text{Int}} + \frac{\alpha_2 \kappa_2}{\alpha_1 \kappa_1} - 1 \quad (2.37)$$

$$\Xi^- = \alpha_1 \kappa_1 R_{\text{Int}} - \frac{\alpha_1 \kappa_1}{\alpha_2 \kappa_2} + 1 \quad (2.38)$$

La résolution numérique de cette équation permet d'obtenir la résistance d'interface R_{Int} .

2.3 Mise en œuvre de l'AEMD en dynamique moléculaire Car-Parrinello

Pour effectuer les simulations d'AEMD, les trajectoires atomiques sont décrites en utilisant le schéma de dynamique moléculaire de Car-Parrinello (CPMD). En général, nous avons fait 6 étapes principales de simulation pour obtenir les propriétés thermiques des systèmes que nous avons étudiés (voir la figure 2.4) :

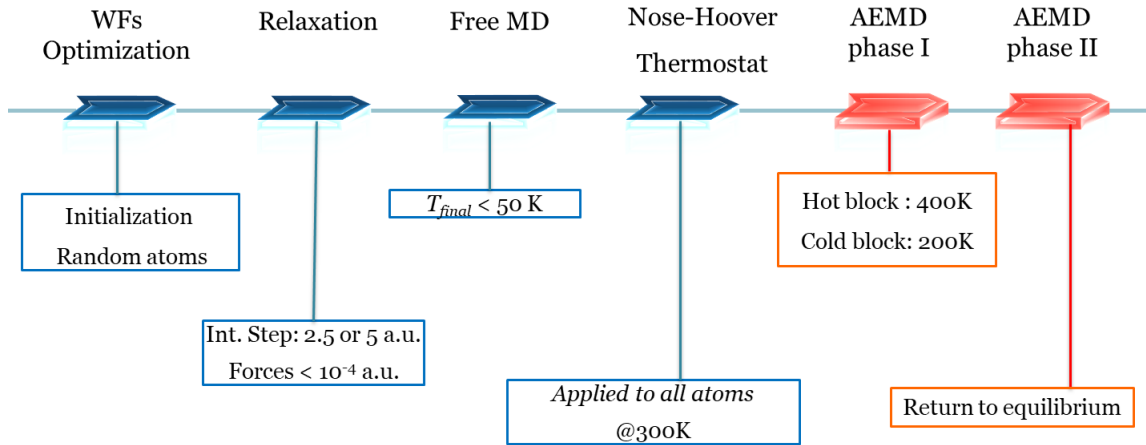


FIGURE 2.4 – Étapes de simulation.

La première étape de calcul consiste à optimiser les fonctions d’onde pour obtenir la structure électronique. Ensuite, nous relaxons la structure atomique du système pour arriver à l’état d’énergie minimale en faisant une remise à l’échelle des vitesses atomiques d’un facteur < 1 choisi à chaque pas de temps. Lorsque la deuxième étape est finie, nous passons à l’étape de dynamique moléculaire libre (free MD) pour vérifier que le système est stable.

Puis, nous appliquons un thermostat de Nosé-Hoover [36, 37] à tous les atomes du système dans l’étape “Nose-Hoover Thermostat” pour mettre le système dans l’état canonique $\{NVT\}$ à température ambiante.

Nous laissons ensuite évoluer le système quelques ps sans thermostat pour tester si le système est bien stable à la température souhaitée avant de passer à la phase 1 de l’AEMD. Dans cette phase, nous appliquons des thermostats de Nosé-Hoover locaux pour créer la différence de température ΔT_0 de 200 K. C’est la température qui nous permet de suivre le plus clairement les trajectoires de la température des blocs chaud et froid.

Lorsque les blocs chaud et froid sont formés et stabilisés, nous passons à la phase 2 de l’AEMD qui consiste à enlever les thermostats pour laisser le système retourner à l’équilibre. Enfin, nous pouvons calculer la conductivité thermique et la résistance thermique d’interface des systèmes d’étude en appliquant la méthodologie présentée dans la partie 2.2.

Pour évaluer l'incertitude de la méthode AEMD sur κ et R_{int} , il est nécessaire de répéter d'autres phases 2 à partir de points de départ différents, ce qui nécessite d'étendre la phase 1 pour échantillonner un autre point de départ de l'espace des phases (figure 2.5 en haut). Avec deux temps de décroissance, cela équivaut généralement à 5 ps (première phase 1 jusqu'à 5 ps) + 5 ps (deuxième phase 1 jusqu'à 10 ps), et de 10 à 15 ps pour chaque phase 2, soit 30 ps pour la détermination de la conductivité thermique ou de la résistance thermique d'interface. Un exemple de la prolongation de la phase 1 suivie d'une deuxième phase 2 pour le SiO₂ amorphe est présenté dans la figure 2.5 en bas.

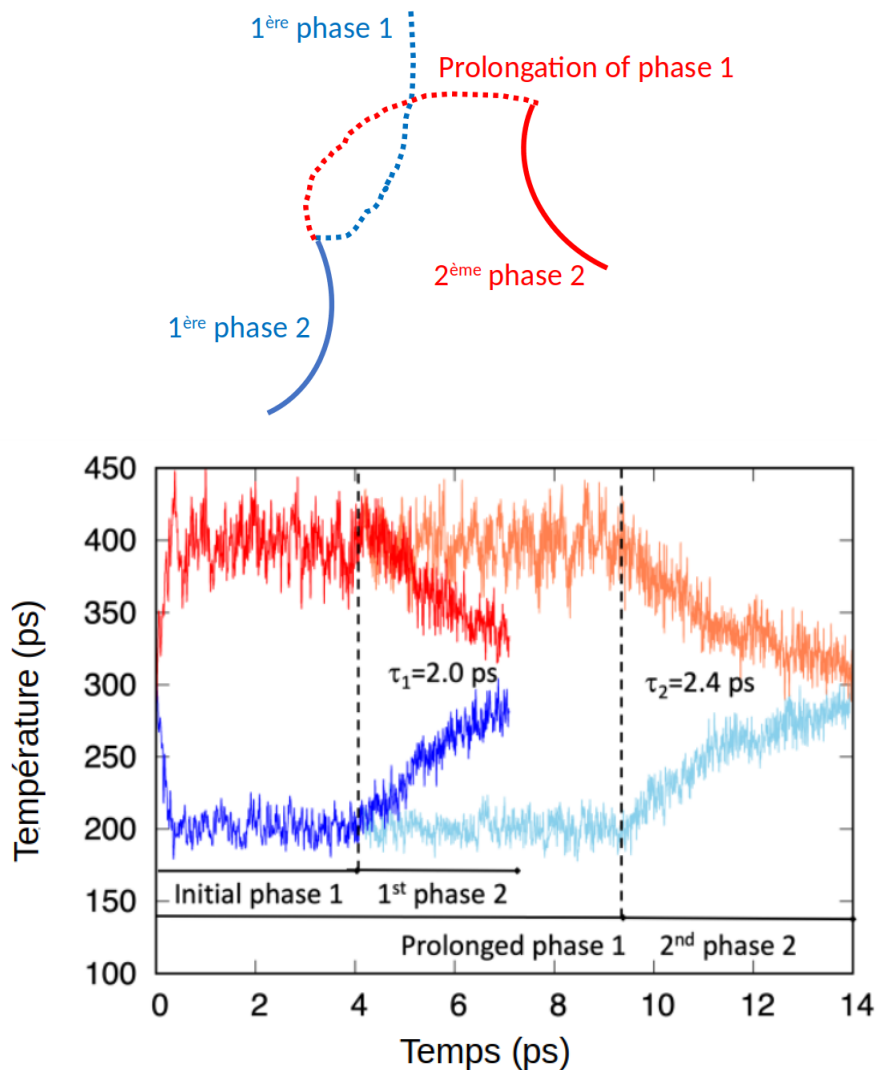


FIGURE 2.5 – Deux couples de (phase 1 - phase 2) pour extraire l'incertitude du calcul(haut). Exemple d'une prolongation de la phase 1 suivie d'une deuxième phase 2 (bas) [47].

Dans tous les simulations, nous calculons la capacité thermique C à partir de la variation de l'énergie totale en fonction de la température (voir la figure 2.6), la valeur de Dulong et Petit étant $C_o = 3Nk_B$.

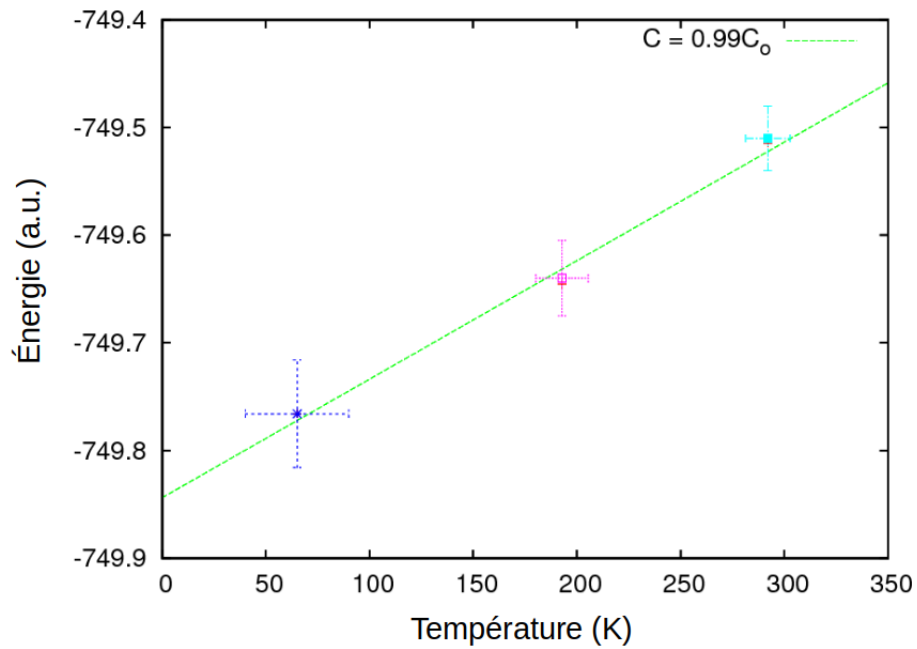


FIGURE 2.6 – Énergie totale en fonction de la température et ajustement pour obtenir la capacité thermique.

Résistance thermique d'une couche moléculaire interfaciale

3.1 Introduction

Les nanomatériaux d'interface thermique, définis comme des couches insérées entre deux matériaux échangeant de la chaleur, jouent un rôle central dans les performances des nano-dispositifs, car ils peuvent permettre d'améliorer la dissipation de chaleur. L'étude des propriétés thermiques de ces nanomatériaux d'interface a donc beaucoup retenu l'attention tant du côté théorique [38, 62–66] que du côté expérimental [67–73]. Les avantages de l'utilisation de la simulation de dynamique moléculaire dans ce contexte sont de réaliser une description de l'interface au niveau atomique, et de rendre compte d'une température finie. C'est pourquoi la résistance thermique d'une interface formée d'une monocouche de molécules auto-assemblée a été étudiée en utilisant la dynamique moléculaire classique [62]. Le modèle d'étude est représenté sur la figure 3.1. Dans cette étude, la différence de température aux interfaces Si-SAM¹ et SAM-Au permet de calculer la résistance thermique d'interface R_{Int} . Les auteurs montrent, comme attendu, que la conductance thermique d'interface $G = 1/R_{\text{Int}}$ dépend de la force de liaison des atomes à l'interface mais cette force reste un paramètre difficile à estimer. La description des liaisons à l'interface n'est pas quantitative dans le cas d'atomes d'espèce différente,

1. Self-assembled monolayer

et par conséquent la conductance thermique d'interface ne peut être obtenue de manière quantitative. Une solution est de recourir à des calculs de force à partir des fonctions d'onde électroniques comme on le fait en dynamique moléculaire *ab initio*. Néanmoins, l'étude théorique des résistances thermiques d'interface par dynamique moléculaire *ab initio* n'était pas encore faite au début de ma thèse, dans un contexte où peu d'études ont porté sur le calcul de la conductivité thermique par dynamique moléculaire *ab initio*, à cause du temps de calcul ou d'obstacles de principe. Pour y parvenir, il y a de nombreuses questions auxquelles il conviendra de répondre.

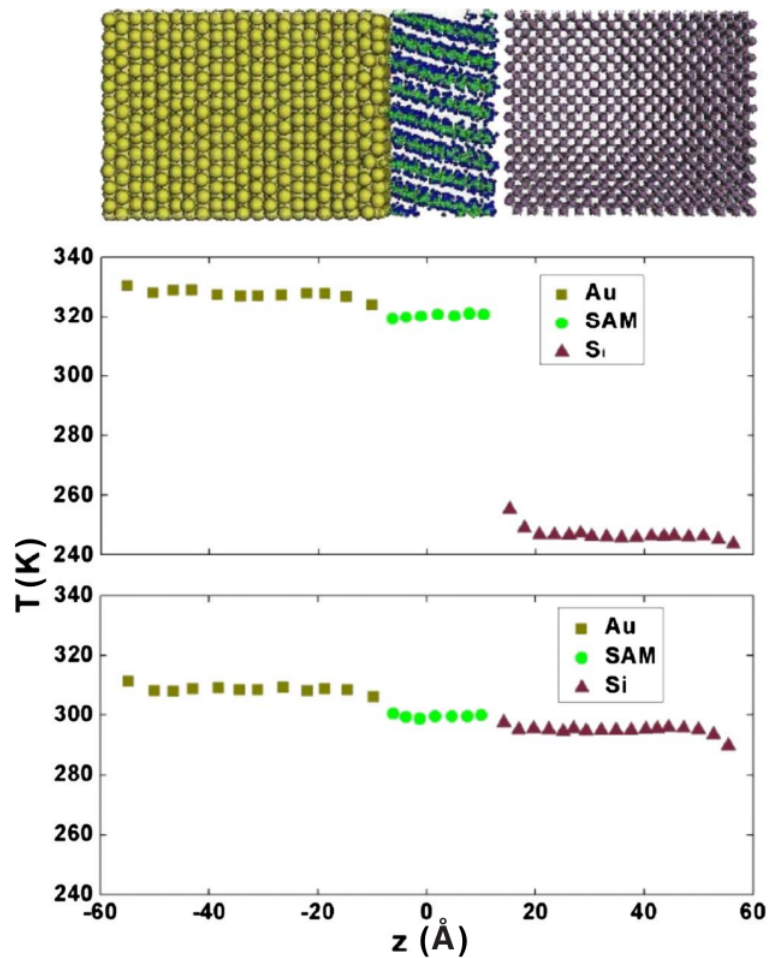


FIGURE 3.1 – Profils de température simulés en fonction de l'interaction molécules - Si dans un modèle d'une monocouche moléculaire auto-assemblée sur une surface d'or et mise en contact avec un bloc de silicium [62].

Pour valider nos calculs, nous ferons référence à une expérience SThM² dans laquelle une sonde locale en silicium sert à mesurer la conductance thermique d'une couche

² Scanning Thermal Microscopy

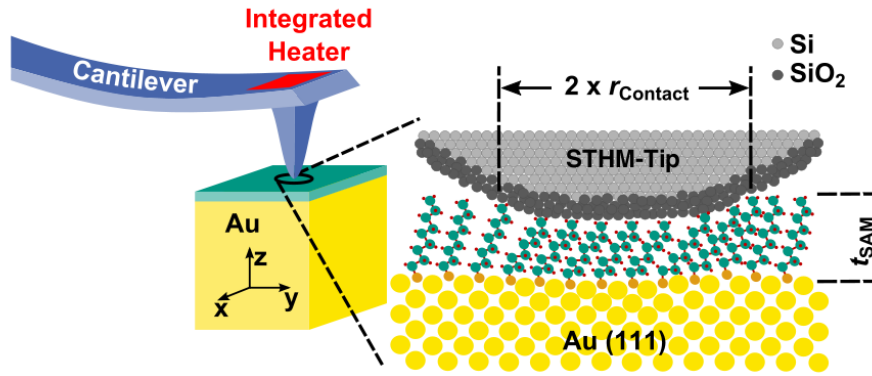


FIGURE 3.2 – Dispositif expérimental (SThM) utilisé pour mesurer la conductance thermique d’une monocouche de molécules [73].

de molécules sur un substrat d’or (Fig. 3.2). Cette expérience a été réalisée par T. Meier et al [73]. Des molécules d’alcane ont été étudiées et un groupe thiol a été utilisé pour lier la molécule à la surface en or. L’expérience a permis de quantifier la dépendance de la conductance thermique en fonction de la taille des chaînes moléculaires.

Dans ce travail, nous allons aborder une détermination quantitative de la conductance thermique d’interface en utilisant la dynamique moléculaire Car-Parrinello et la dynamique moléculaire d’approche à l’équilibre. Je vais commencer par le cas le plus favorable d’un système où les molécules sont liées de manière covalente à des blocs de silicium. Je présenterai le modèle atomique du système et les étapes de simulation. Ensuite, j’analyserai les résultats pour obtenir les résistances thermiques d’interface de couches moléculaires de différentes longueurs. Puis, j’interpréterai les résultats et les comparerai à la littérature. Ensuite, je présenterai mes résultats préliminaires sur une configuration où la tête des molécules n’est pas liée de manière covalente avec le Si. Puis je conclurai.

3.2 Structure Si - molécules - Si avec liaisons covalentes

3.2.1 Modèles et étapes de calculs

Nous considérons tout d'abord le système le plus simple et le plus favorable au calcul envisagé, celui qui est formé d'une couche de molécules d'alcane prises en sandwich entre deux blocs de silicium (Si) dont les surfaces sont passivées par des atomes d'hydrogène. Nous commençons par des molécules d'octanes (Fig. 3.3). Chaque bloc du Si de ce modèle correspond à 3 cellules cubiques (structure diamant) dans les directions x ($n_x = 3$) et z ($n_z = 3$) et 1 cellule dans la direction y ($n_y = 1$), soit 72 atomes. Ce modèle contient au total 258 atomes. Il est périodisé dans les directions x et y . Dans la direction z , la taille initiale de la boîte est de 8.29 nm et la longueur de la molécule est égale à 1.66 nm. La densité surfacique de molécules est de 0.294 nm^2 par molécule, à comparer avec la valeur de 0.214 nm^2 par molécule de la Réf. [73].

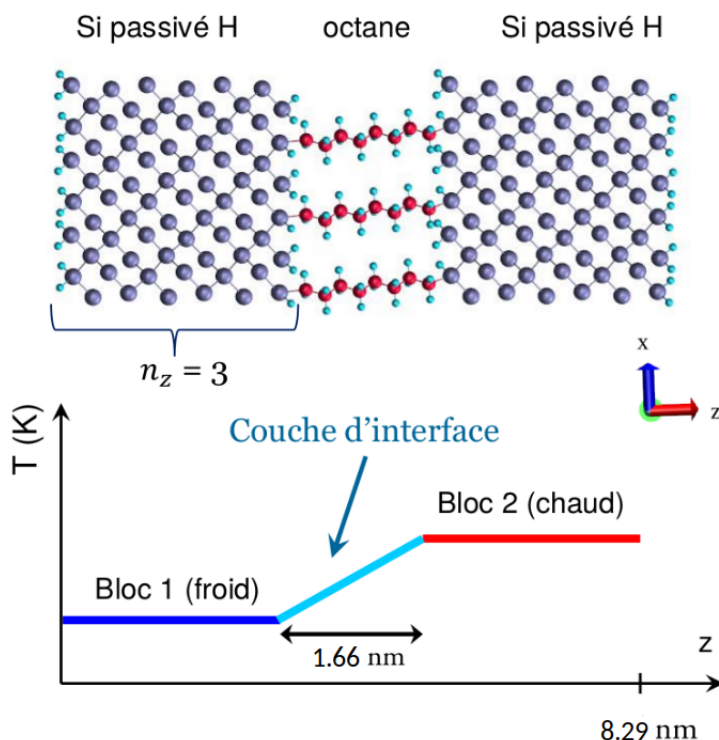


FIGURE 3.3 – Modèle *Silicium - Octane - Silicium* et schéma du profil de température visé avec 72 atomes de Silicium (Si - bleu) dans chaque bloc, 24 atomes de carbone (C - rouge) et 90 atomes d'hydrogène (H - bleu clair).

3.2.2 Étapes de calculs

Les étapes de simulation de ce système ont été réalisées selon le protocole présenté dans la partie 1.4 et représentées sur la figure 2.4. Dans ce travail, les électrons de valence sont représentés en utilisant une base d’ondes planes, avec une coupure d’énergie de 50 Ry. L’intégration se fait au point Γ de la zone Brillouin. Les températures ioniques totales ou locales sont contrôlées en utilisant des thermostats de Nosé-Hoover [36,37]. Le pas d’intégration est égal à 2,5 a.u. (0,06 fs) et la masse électronique fictive est de 300 a.u. La température et les énergies au long de la trajectoire sont données sur les figures 3.4 et 3.5.

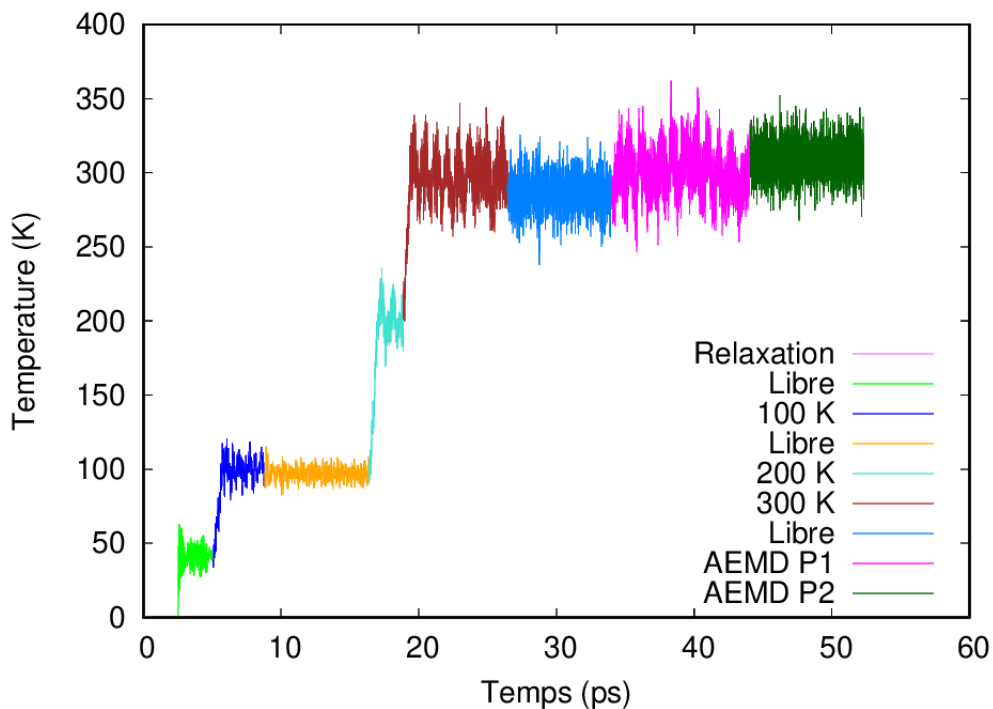


FIGURE 3.4 – Température totale du système *Silicium – Octane – Silicium* lors des différentes étapes de simulation.

Pour commencer, nous avons d’abord calculé les fonctions d’onde électroniques. Dans l’étape suivante, nous avons relaxé la structure atomique du système pendant 2.5 ps pour arriver à l’état d’énergie minimale en faisant une remise à l’échelle des vitesses atomiques d’un facteur 0.9 à chaque pas de temps (1^{ère} courbe en violet). Ensuite, nous avons laissé le système évoluer en dynamique libre pendant 2.5 ps (courbe en vert) et trouvé que tous les paramètres du système sont stables. Pour continuer, un thermostat de Nosé-Hoover à 100 K a été appliqué pendant 5 ps (courbe en

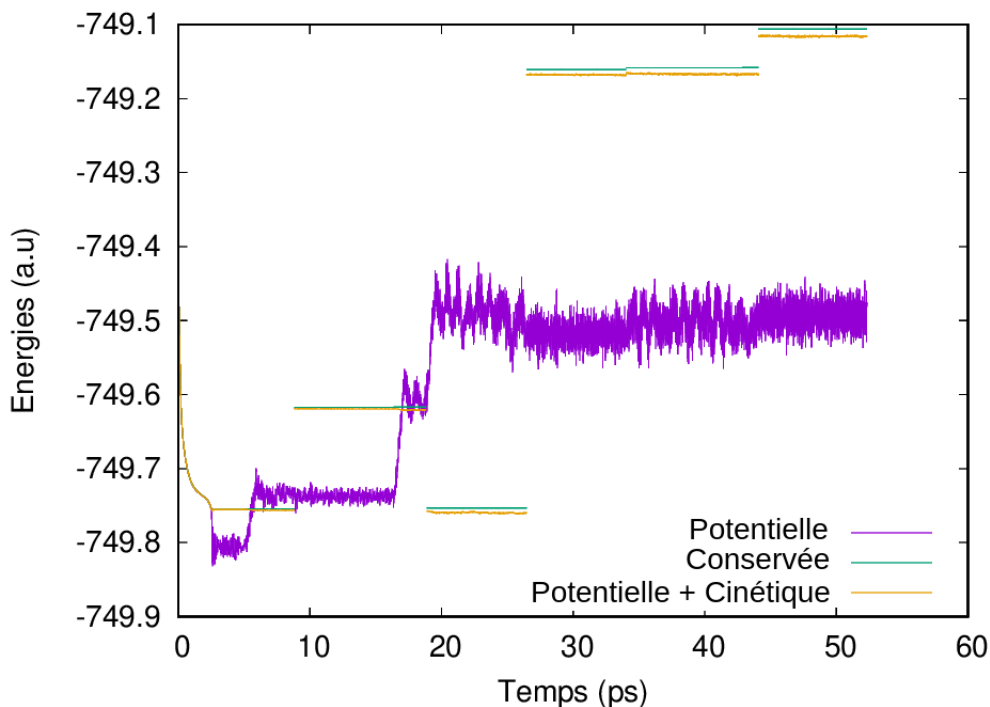


FIGURE 3.5 – Energies du système *Silicium – Octane – Silicium* lors des différentes étapes de simulation.

bleu). Puis nous avons réalisé une dynamique libre pendant 7.5 ps en éteignant les thermostats de Nosé-Hoover. Nous trouvons que l'énergie fictive, l'énergie potentielle et la température restent stables. Nous avons continué en utilisant un thermostat à 200 K pendant 2.5 ps (courbe en cyan) puis 300 K pendant 7.5 ps (courbe en marron). Ensuite, nous avons laissé le système évoluer en dynamique libre pendant 7.5 ps. Les courbes en bleu clair de la figure 3.4 montrent que le système est stable à 300 K. Il faut noter que l'énergie fictive augmente quand la température du système augmente mais elle est toujours stable dans toutes les étapes de la simulation.

Dans l'étape suivante, nous passons à la phase 1 de l'AEMD. Pour réaliser cette phase, nous appliquons trois thermostats de Nosé-Hoover aux températures de 200 K pour les atomes de Si du bloc 1, 300 K pour les molécules et 400 K pour les atomes de Si du bloc 2 pour se conformer à la figure 3.3. La phase 1 a été lancée pendant 10 ps. Nous trouvons que la création des blocs chaud et froid a été réalisée très rapidement, au bout d'1 ps. Il est important toutefois de la prolonger au-delà d'1 ps pour permettre au profil $T(z)$ de se stabiliser (Fig. 3.7). Les énergies et températures sont stables dans cette phase (courbe en rose - Fig. 3.6). Ensuite, nous passons à la

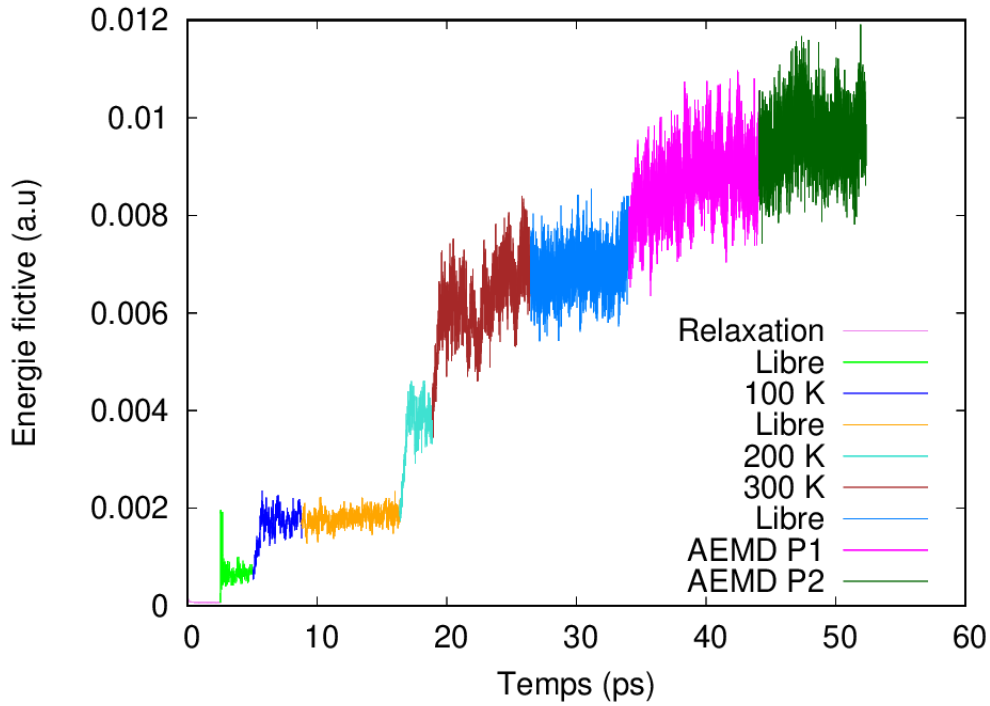


FIGURE 3.6 – Énergie fictive du système *Silicium–Octane–Silicium* lors des différentes étapes de simulation.

phase 2 de l'AEMD pour que le système retourne à l'équilibre. Dans cette dernière étape, aucun thermostat n'a été appliqué. Nous obtenons les températures des blocs chaud et froid présentées sur la figure 3.7 (en haut) et la température d'équilibre atteinte au final est égale à 300 K. Une erreur statistique peut être estimée en prolongeant la phase 1 qui est suivie de sa phase 2 correspondante (figure 3.7 en bas). Les deux phases de l'AEMD sont observables dans un délai entièrement abordable par l'approche Car-Parrinello.

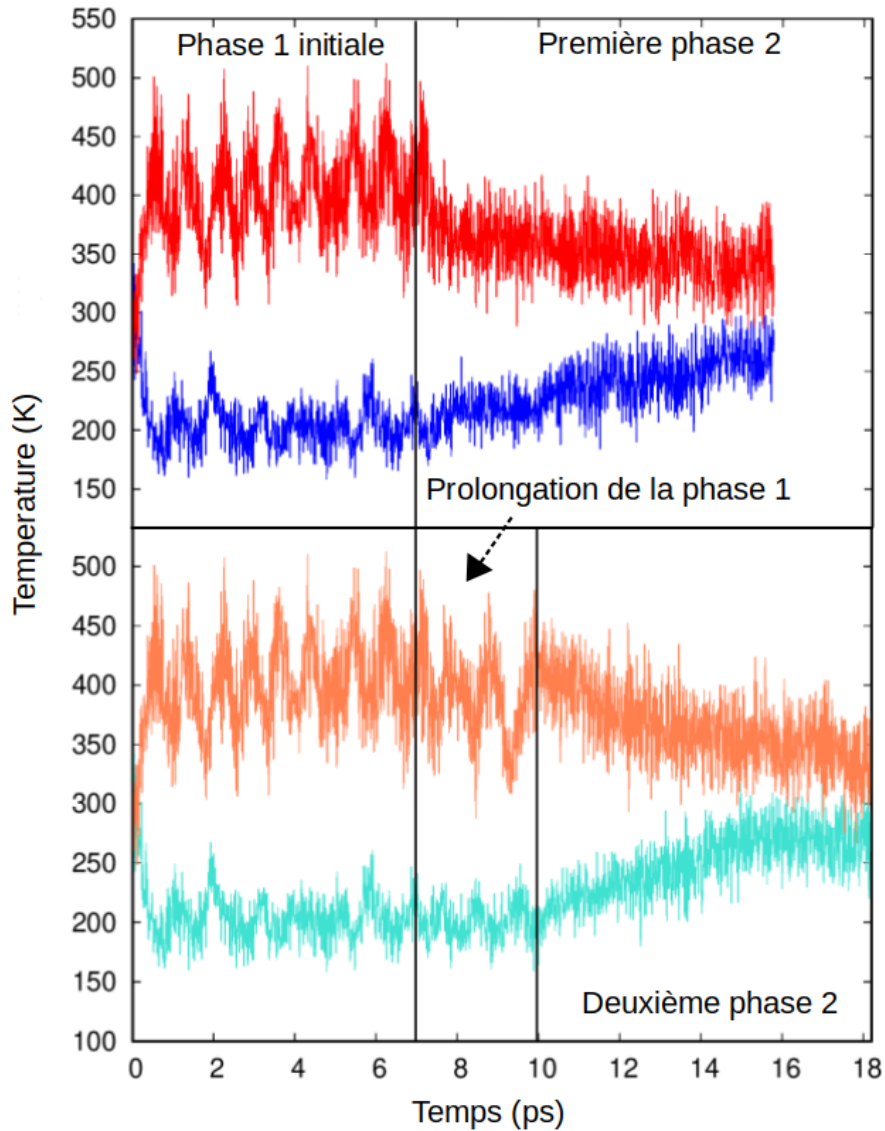


FIGURE 3.7 – Trajectoires des blocs chaud (rouge/orange) et froid (bleu/turquoise) dans la première/deuxième phase de l’AEMD (en haut/en bas).

3.2.3 Calcul de la conductance thermique d’interface d’une couche d’octane

La différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 de l’AEMD est tracée sur la figure 3.8 sur un tracé semi-logarithmique. Bien que le profil soit bruité en raison du nombre réduit d’atomes dans chaque bloc, la décroissance est clairement exponentielle, c’est-à-dire $\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$. Le temps de décroissance τ est extrait par ajustement, le fit est fait pour des $\Delta T > 20$ K ou 50 K en fonction du système d’étude pour ne pas être dans le bruit. Pour

ce système avec des molécules d'octane, le temps décroissance est représenté sur la figure 3.8 et τ est égal à 6.6 ps. Nous pouvons conduire une deuxième évaluation qui mène à la valeur de $\tau = 7.1$ ps d'après la prolongation de la phase 1 comme indiqué sur la figure 3.7 (en bas).

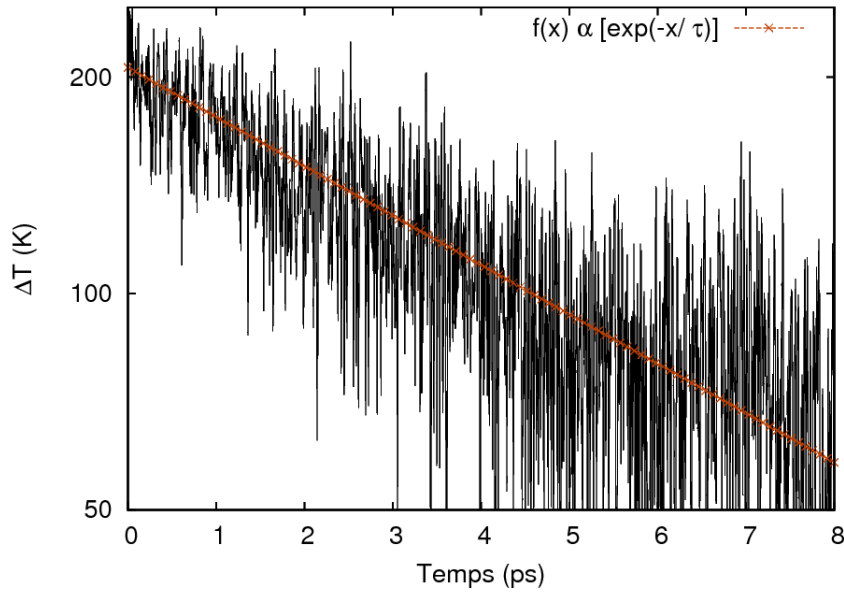


FIGURE 3.8 – Evolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs de silicium pendant la phase 2 de l'AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante.

Le profil de température moyennée sur l'intervalle [1 - 4] ps de la phase 2 de l'AEMD est donné sur la figure 3.9. Ce profil montre la température des blocs chaud et froid selon la direction du transfert thermique.

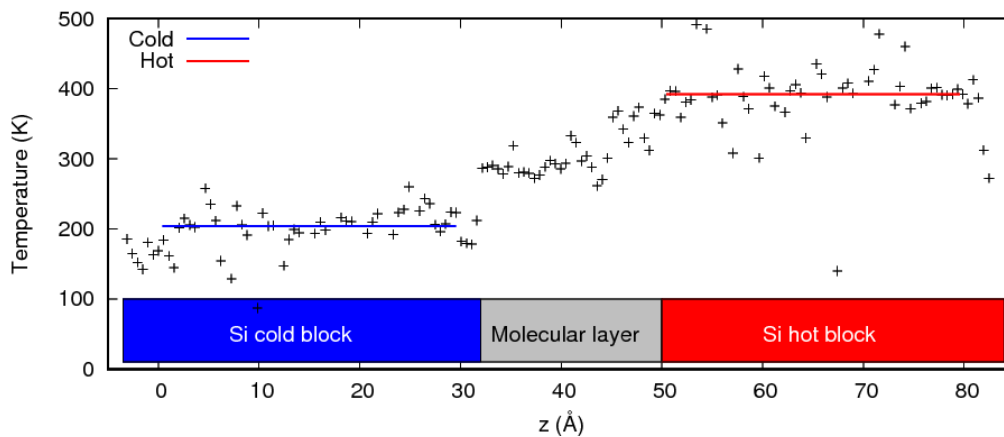


FIGURE 3.9 – Profil de température moyenné sur l'intervalle [1-4] ps de la phase 2 de l'AEMD.

Le profil est uniforme dans les deux blocs. Le transitoire est donc dominé par le transfert thermique via les molécules, la diffusion de chaleur au sein de chaque bloc se produisant considérablement plus rapidement. Cela nous permet d'obtenir une relation entre la conductance thermique de l'interface G et le temps caractéristique du transitoire τ en appliquant la méthodologie de la section 2.2.1.

Nous obtenons une conductance thermique d'interface G égale à $306 \pm 4 \text{ MWm}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Les calculs ont été répétés pour le système de molécules d'octane avec des blocs plus gros ($n_z = 4$) ainsi que pour des molécules contenant de 2 à 16 atomes de carbone. Ces calculs sont présentés dans la partie suivante.

3.2.4 Autres systèmes

Dans cette partie, nous avons d'abord construit un système avec des blocs de silicium plus grands ($n_z = 4$, soit une épaisseur de 2.2 nm au lieu de $n_z = 3$, soit une épaisseur de 1.6 nm) (voir la figure 3.10) pour étudier l'effet de la taille du bloc du Si dans le calcul de résistances thermiques d'interface. L'étude de ces systèmes est effectuée de la même manière que pour le système précédent (partie 3.2.2). Nous présentons sur la figure 3.11 les trajectoires des blocs chaud et froid pendant les deux phases de l'AEMD, la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD ainsi que le profil de température lors de la phase 2 de l'AEMD.

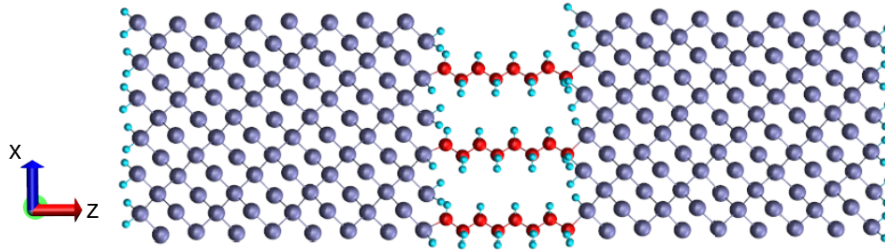


FIGURE 3.10 – Modèle de la structure *Silicium – Octane – Silicium* avec $n_z = 4$ avec 96 atomes de Silicium (Si - bleu) dans chaque bloc, 24 atomes de carbone (C - rouge) et 90 atomes d'hydrogène (H - bleu clair).

La différence de température ΔT entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 de l'AEMD est tracée sur la figure 3.11 (milieu). Le temps de décroissance τ est extrait par un ajustement représenté sur la figure 3.11. Il est égal à $7.3 \pm 0,8 \text{ ps}$.

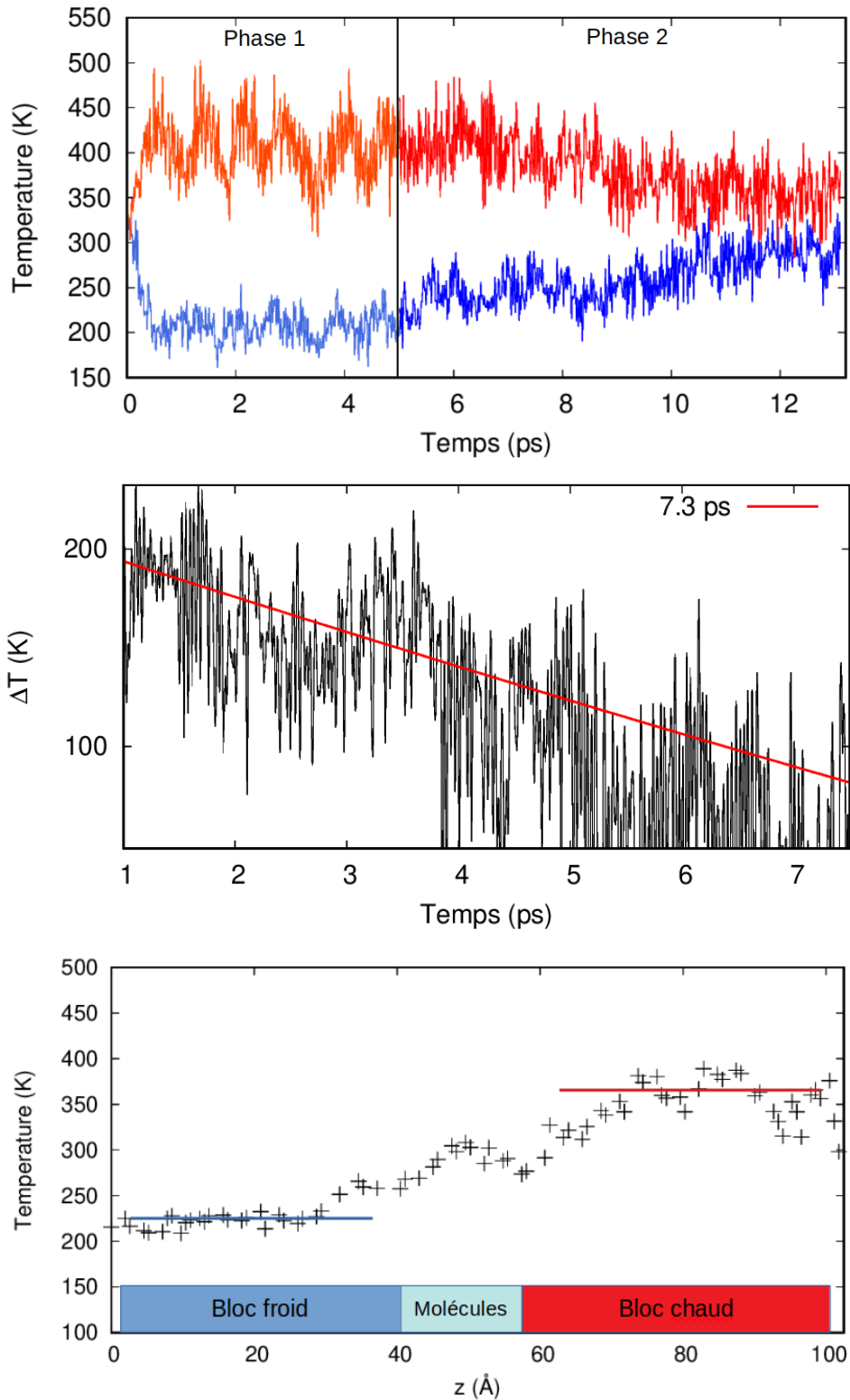


FIGURE 3.11 – Système avec des blocs de Si plus gros ($n_z = 4$) : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l’intervalle [1-4] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

Nous présentons les autres systèmes étudiés, avec une couche formée de chaînes moléculaires contenant de 2 à 16 atomes de carbone en sandwich entre deux blocs de silicium (voir la figure 3.12) pour étudier l'effet de la longueur des molécules dans le calcul des résistances thermiques d'interface.

Les résultats de l'approche AEMD appliquée à ces modèles sont présentés sur les figures 3.13 à 3.19 : les trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu), l'évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l'AEMD avec l'ajustement par une exponentielle décroissante puis le profil de température moyenné sur l'intervalle [1-3] ps pour les systèmes des molécules C2 à C6 et sur l'intervalle [1-6] ps pour les systèmes des C10 à C16 de phase 2 de l'AEMD.

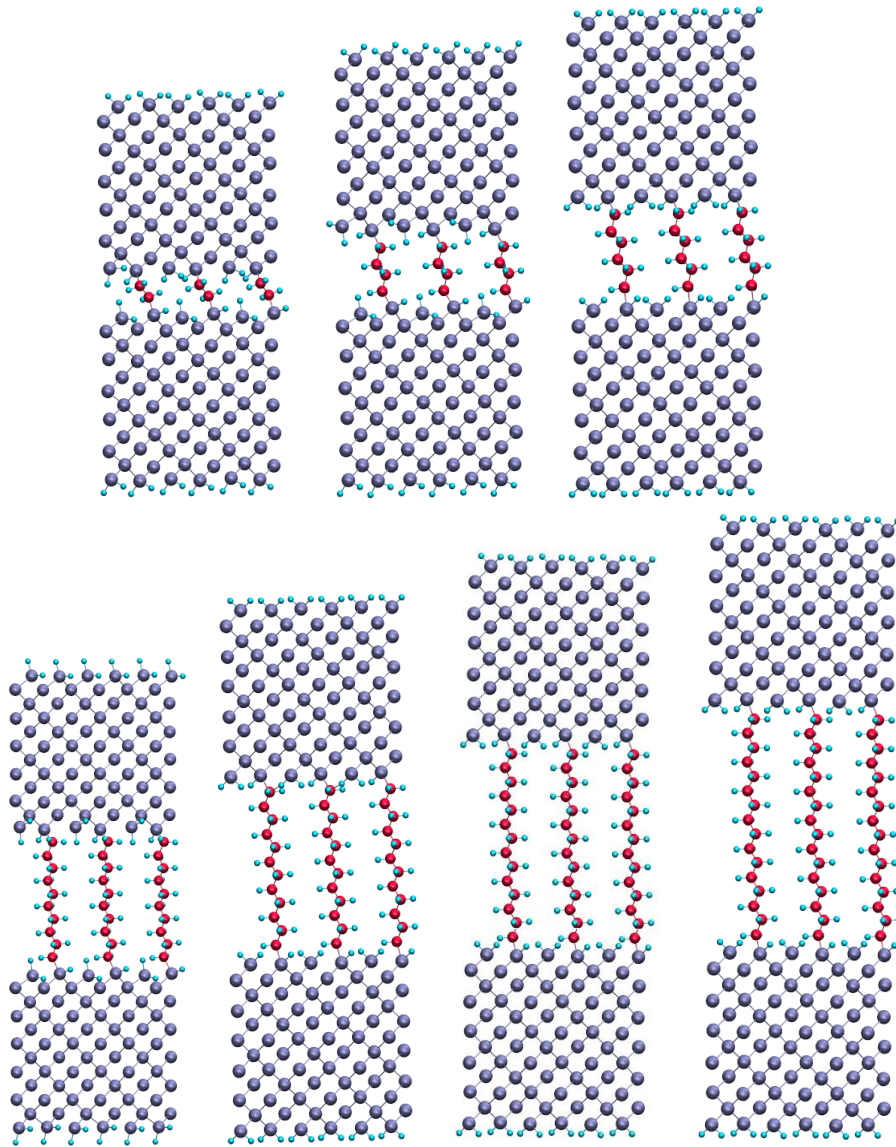


FIGURE 3.12 – Modèles des différentes chaînes moléculaires avec les atomes de Silicium (Si - bleu) de chaque bloc, de carbone (C - rouge) et d'hydrogène (H - bleu clair).

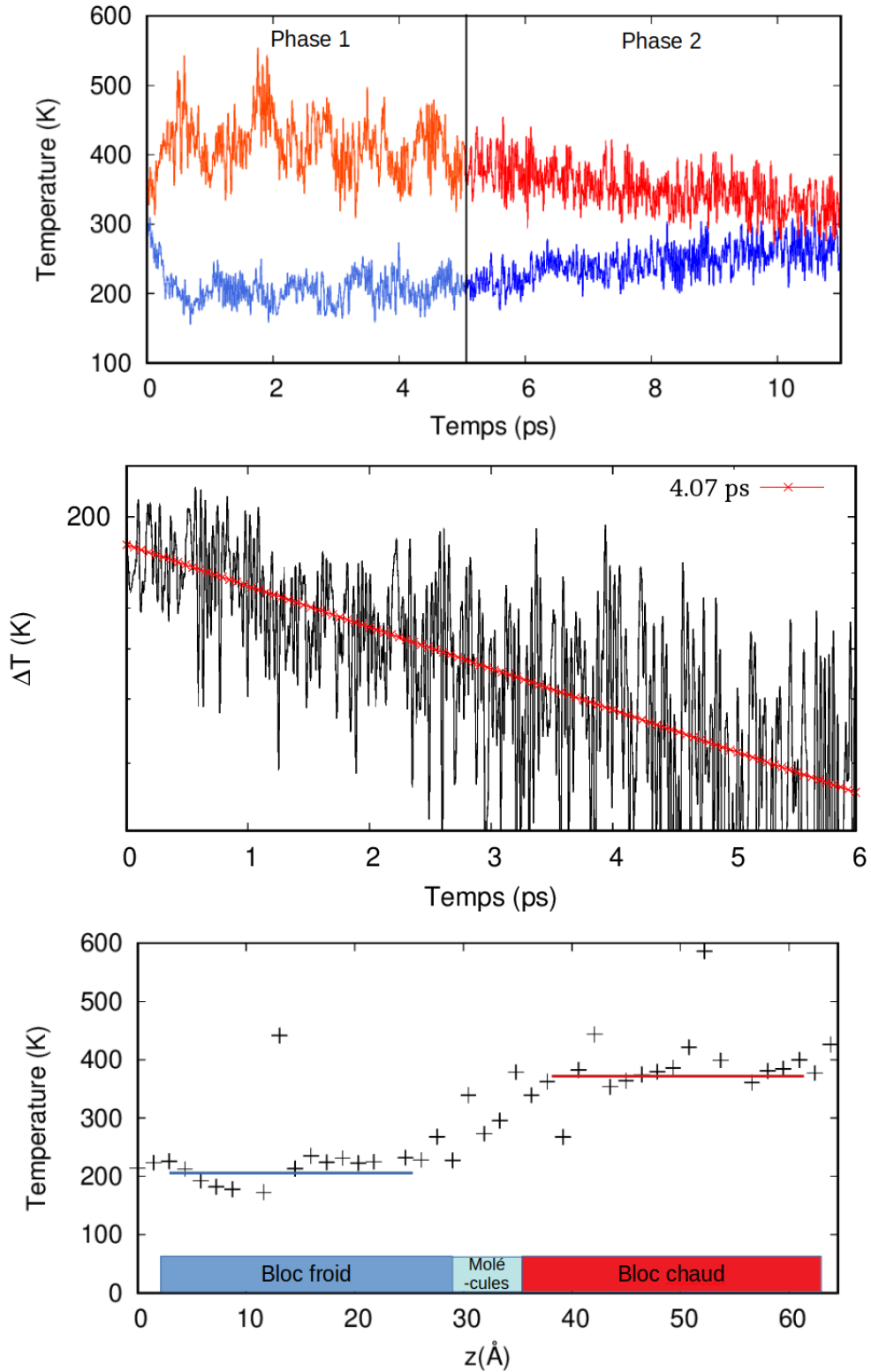


FIGURE 3.13 – Cas avec molécules contenant 2C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l’intervalle [1-3] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

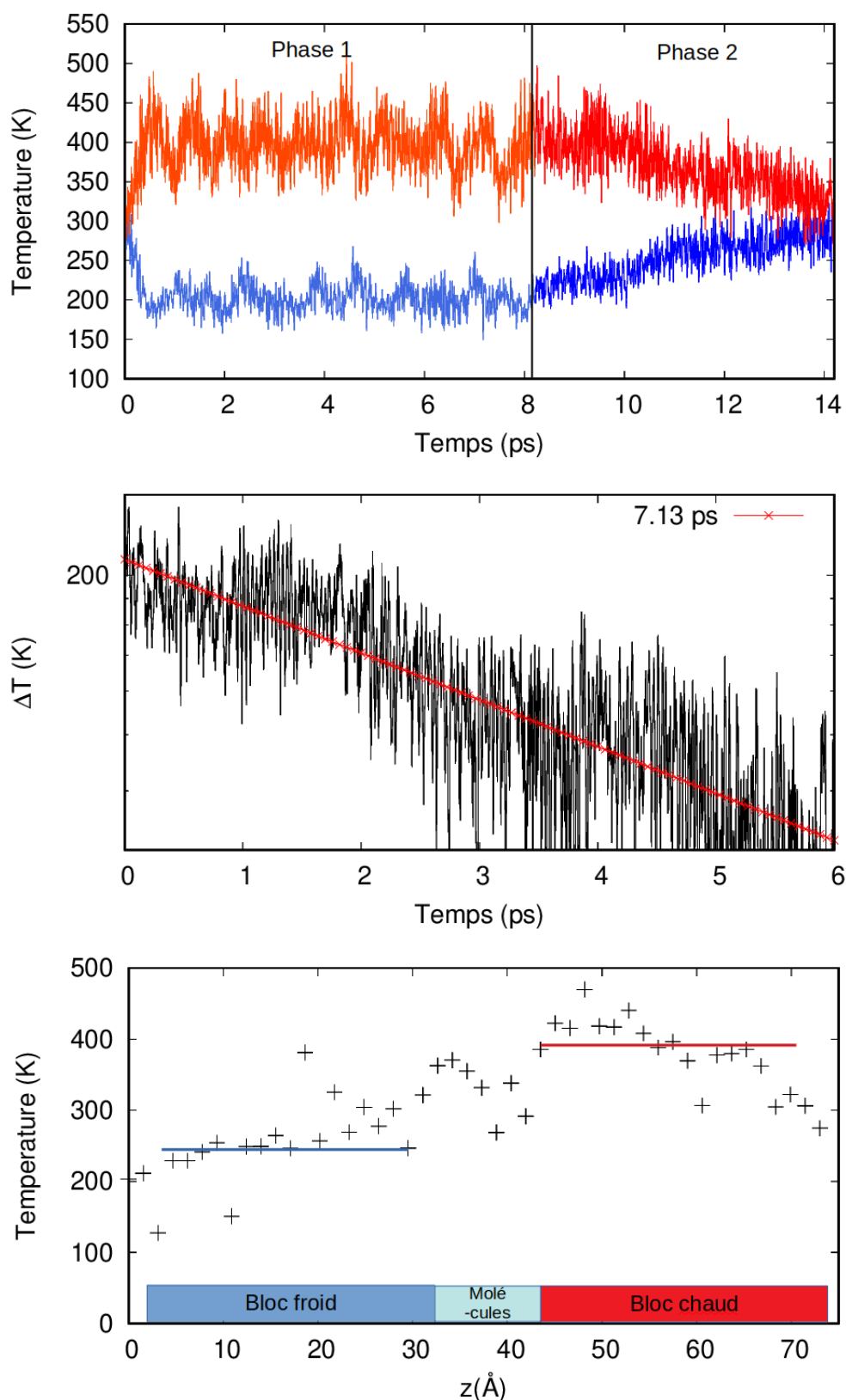


FIGURE 3.14 – Cas avec molécules contenant 4C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné sur l’intervalle [1-3] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

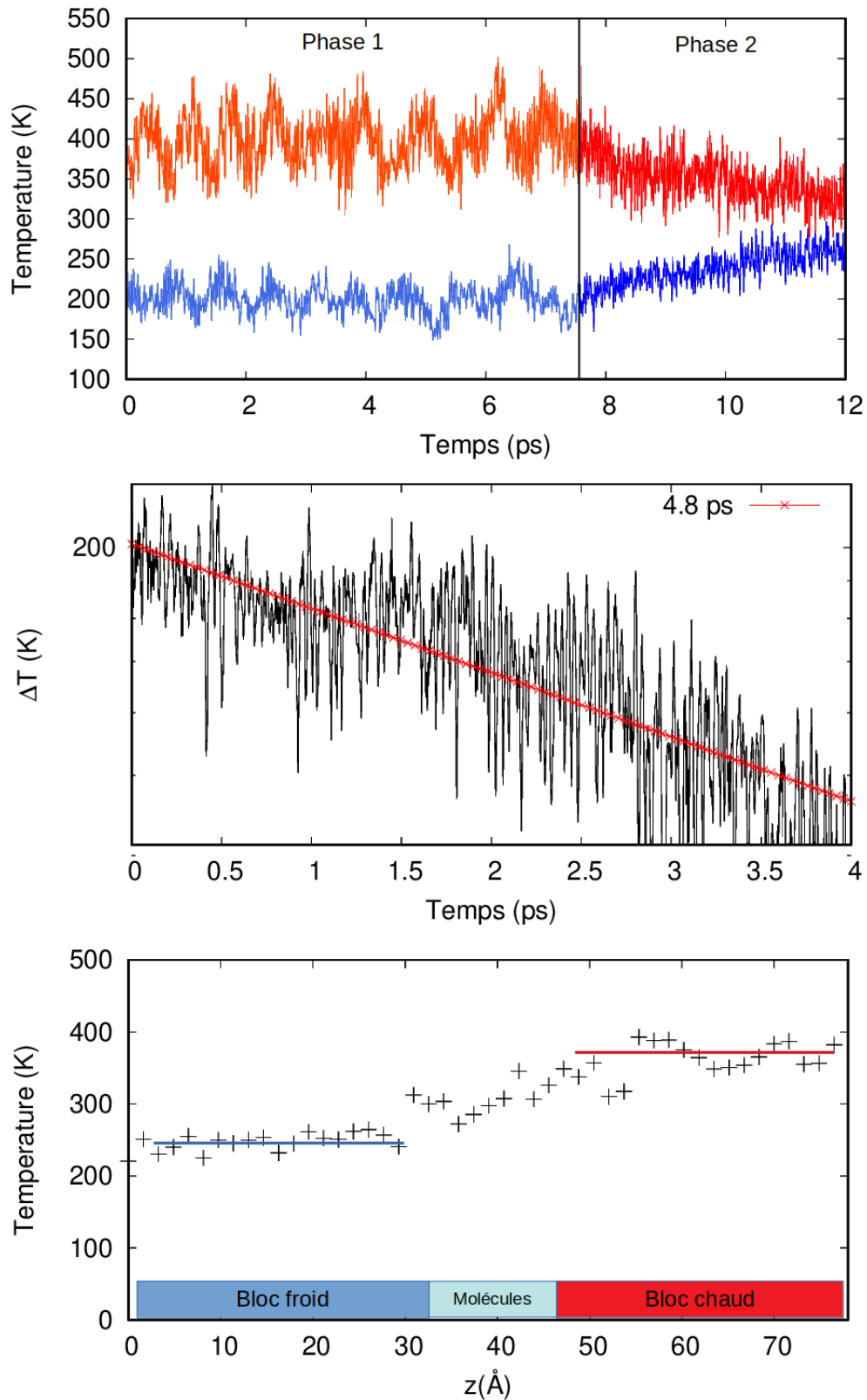


FIGURE 3.15 – Cas avec molécules contenant 6C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l’intervalle [1-3] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

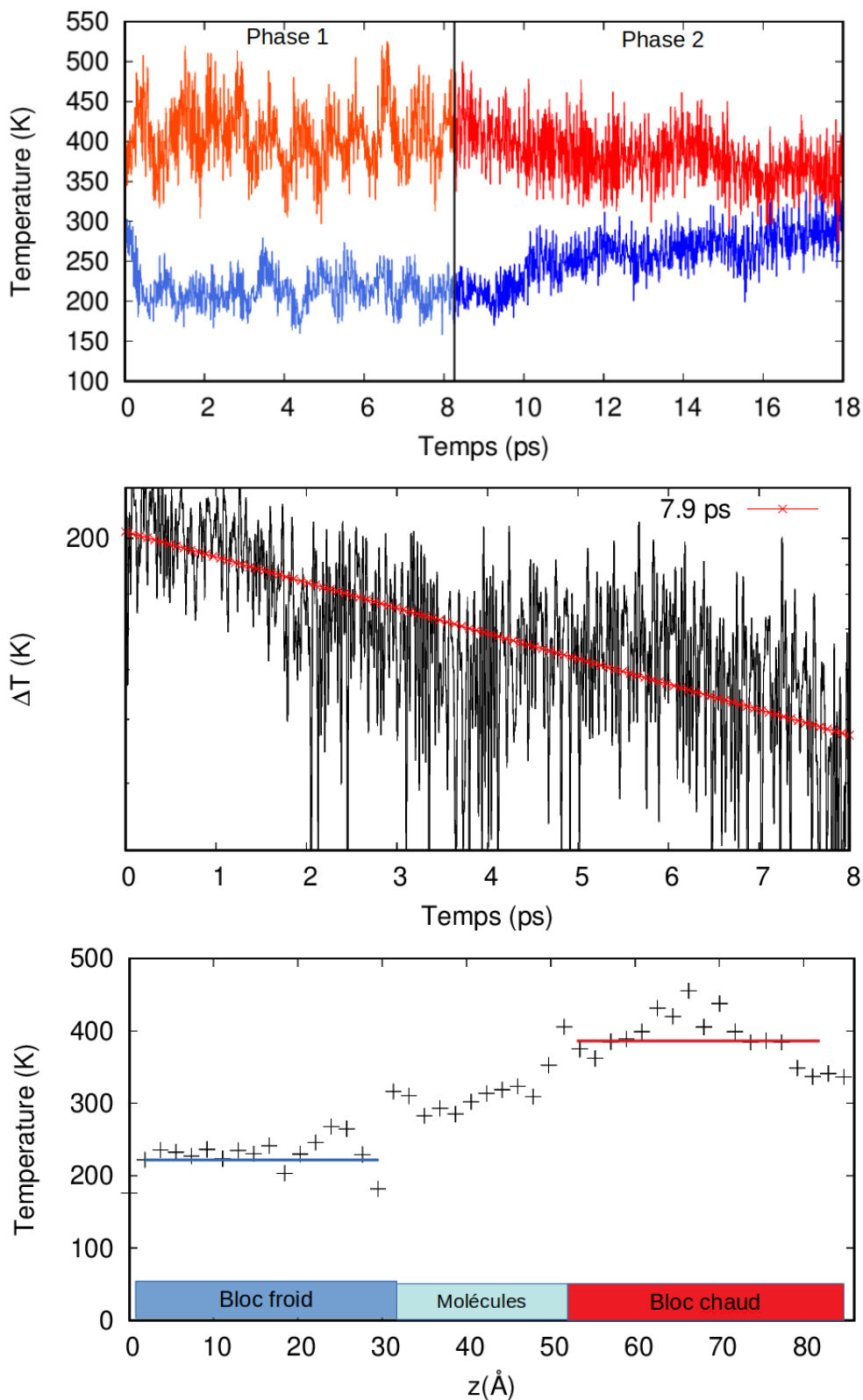


FIGURE 3.16 – Cas avec molécules contenant 10C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l’intervalle [1-6] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

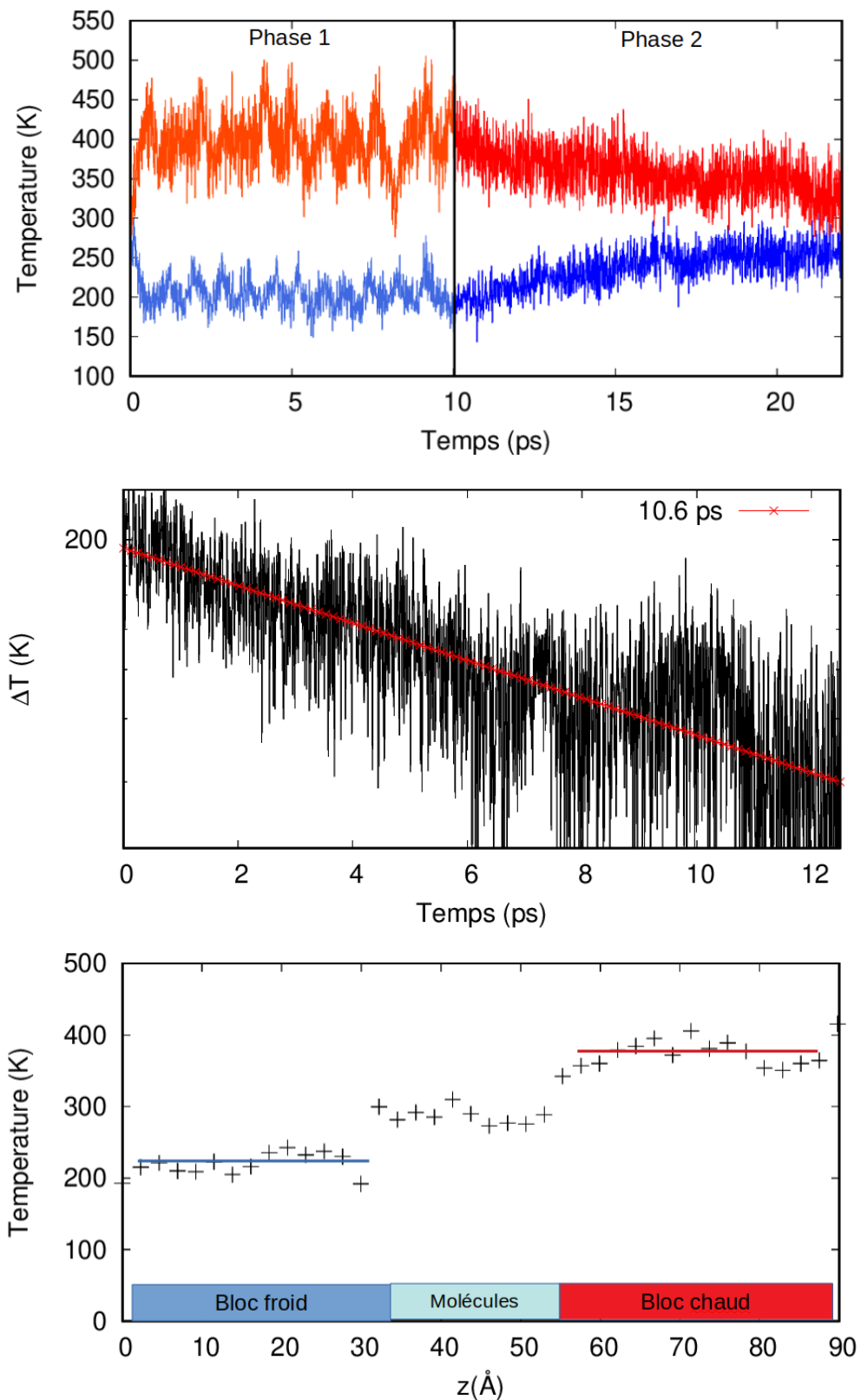


FIGURE 3.17 – Cas avec molécules contenant ^{12}C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l’intervalle [1-6] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

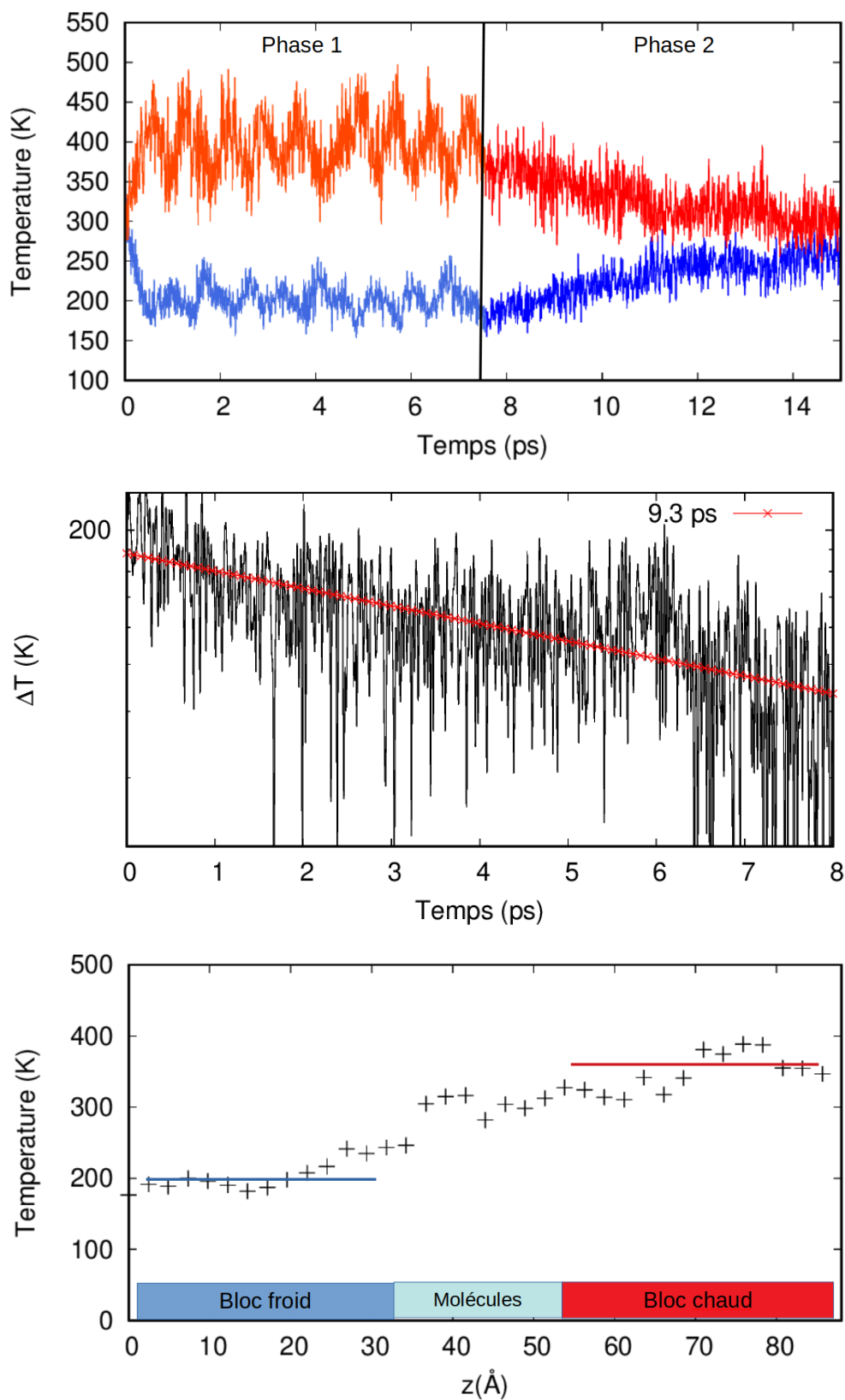


FIGURE 3.18 – Cas avec molécules contenant ^{14}C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l’intervalle [1-6] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

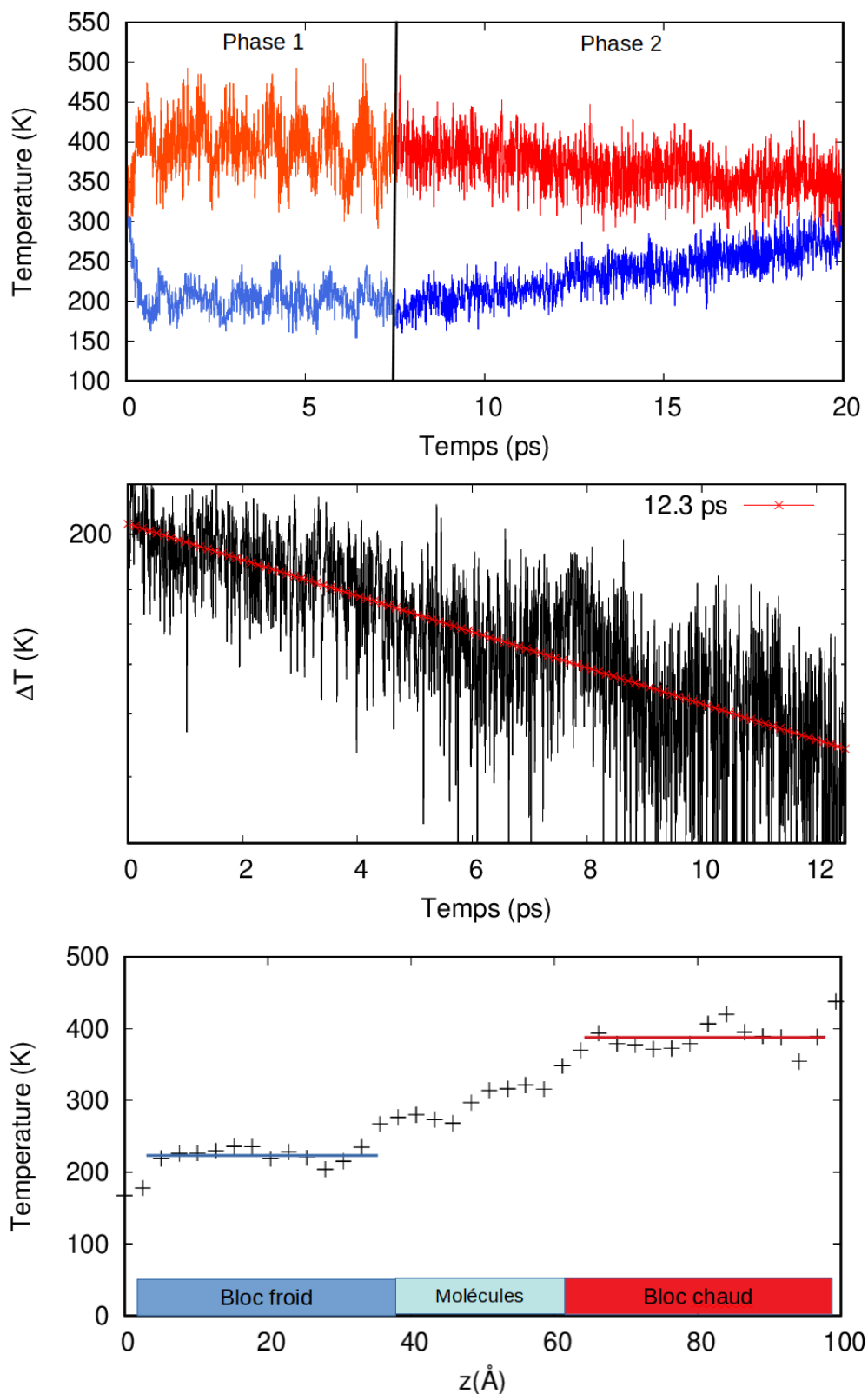


FIGURE 3.19 – Cas avec molécules contenant ^{16}C : Trajectoires des blocs chaud (rouge) et froid (bleu) dans l’approche AEMD (haut). Évolution temporelle de la différence de température entre les deux blocs pendant la phase 2 de l’AEMD et ajustement par une exponentielle décroissante (milieu). Profil de température moyenné pendant l’intervalle [1-6] ps de phase 2 de l’AEMD (bas).

Dans la partie suivante, nous présentons le résultat des conductances thermiques d'interface calculées à partir de ces valeurs.

3.2.5 Résultat et comparaison avec les résultats de la littérature

Les conductances thermiques obtenues sont représentées sur la figure 3.20.

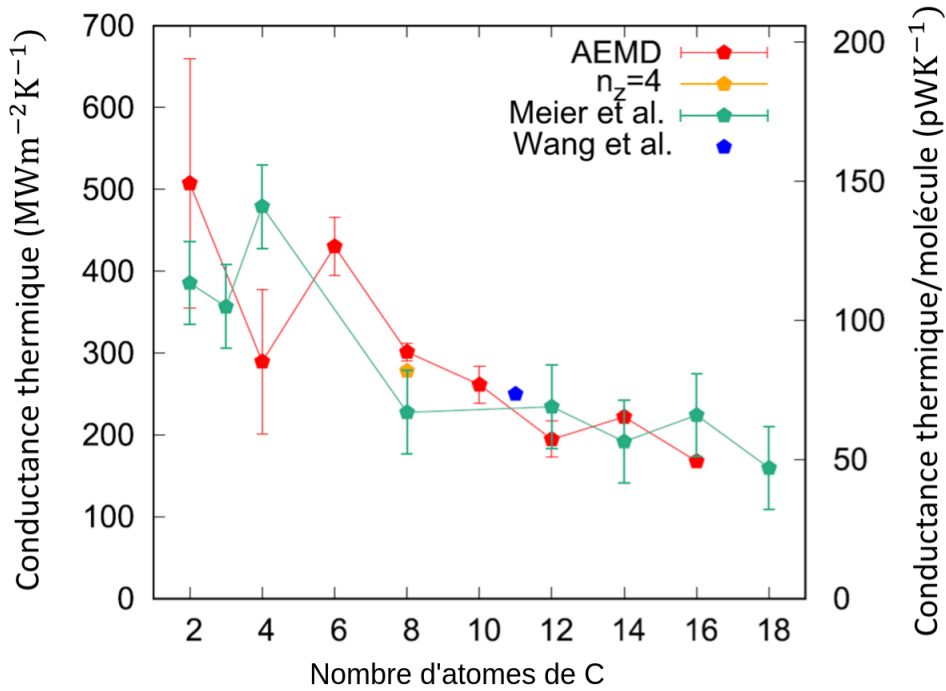


FIGURE 3.20 – Conductance thermique d'interface G en fonction du nombre de C par molécule obtenue par AEMD pour $n_z = 3$ (points rouges) et $n_z = 4$ (point orange). Les points verts sont les mesures de la Réf. [73] multipliées par un facteur 5. Le point bleu est la conductance thermique entre des réservoirs en diamant obtenue dans la Réf. [66].

Les valeurs sont données en unités de $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$, ce qui correspond à la conductance thermique par rapport à la surface G/S et en unités de pWK^{-1} par molécule, soit $G/3$. Chaque point est la moyenne sur plusieurs trajectoires d'AEMD et affiché avec un écart type dérivé de deux valeurs.

Nous trouvons tout d'abord que la taille des blocs de Si ($n_z = 3$ ou 4) n'a pas d'effet significatif sur la valeur de G , ce qui confirme que le transfert thermique dépend principalement de l'interface.

La figure 3.20 met en évidence que la conductance thermique que nous obtenons est plus élevée que les mesures de la Réf. [73]. Dans ce travail, les molécules d'alcane

ont été greffées sur une surface d'or via un groupement thiol ce qui constitue une première différence par rapport à notre modèle. Mais la plus grande différence est que la tête des molécules est en faible interaction (Van der Waals) avec la sonde locale en silicium. Dans notre travail, nous avons considéré des liaisons covalentes $-\text{CH}_2\text{-Si}-$ aux deux extrémités des molécules d'alcane. Nos valeurs de conductance thermique plus élevées sont donc cohérentes avec cette différence dans les systèmes étudiés.

Quantitativement, nos résultats et les expériences de Meier et al. peuvent être réconciliés en multipliant les données expérimentales par un facteur 5, comme nous l'avons fait sur la figure 3.20. L'évolution observée en fonction du nombre de C est donc la même expérimentalement et dans nos calculs. Par ailleurs nos valeurs sont cohérentes avec des niveaux élevés de conductance thermique (380 à 600 $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$) obtenues expérimentalement lorsque la liaison entre les réservoirs et les molécules est réglée pour faciliter le transfert à l'interface (voir la Réf. [71]). Dans ce travail, les auteurs proposent l'utilisation d'une monocouche nanomoléculaire organique liante aux interfaces pour obtenir une conductance thermique interfaciale de valeur 430 $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ dans le système cuivre-silice.

Nous avons également tracé sur la figure 3.20 un autre calcul effectué avec des potentiels interatomiques [66] (point bleu) pour un alcane contenant 11 atomes de C lié de manière covalente à des réservoirs en diamant. La conductance thermique y est également élevée, ce qui semble donc typique de la conductance thermique d'interface pour la couche d'interface organique chaque fois qu'une forte adhérence à la surface est présente.

L'inverse de la conductance thermique, la résistance thermique, R_{Int} est représentée en fonction de N dans la figure 3.21. La résistance thermique fluctue autour de 3×10^9 K W^{-1} pour N petit puis augmente linéairement avec N pour N supérieur à 8 et peut s'écrire sous la forme :

$$R_{\text{Int}}(l) = 2R_{\text{Si/mol}} + R_{\text{mol}}(l) \quad (3.1)$$

où l est la longueur des molécules. Par conséquent, la résistance thermique d'inter-

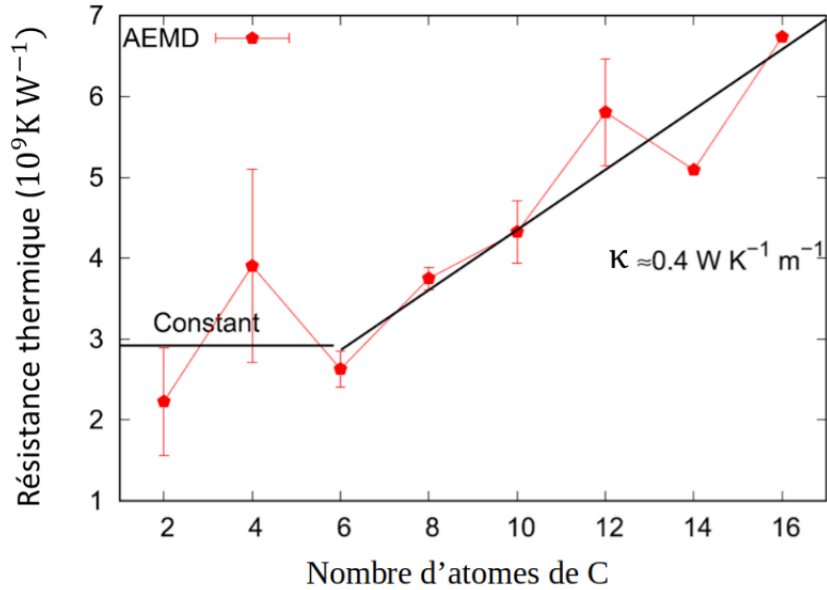


FIGURE 3.21 – Résistance thermique R_{Int} en fonction du nombre d'atomes de C par molécule.

face R_{Int} peut être vue comme la somme d'un terme constant $R_{\text{Si/mol}}$ correspondant aux résistances thermiques des contacts Si/molécule et d'un terme $R_{\text{mol}}(l)$ variant linéairement avec l . On obtient donc un transport qui semble diffusif et non balistique le long des chaînes de molécules. Si on exprime alors la résistance comme $l/(\kappa.S)$, κ étant une conductivité thermique, on peut déduire de la pente du régime linéaire de la figure 3.21 une valeur de $\kappa = 0.4 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, c'est la valeur de la conductivité thermique du polyéthylène dans les Réf. [74–76]. C'est un bon accord avec des espèces moléculaires analogues.

3.3 Structure Si - molécules - Si avec liaison hydrogène d'un côté

L'objectif de cette partie est de se rapprocher de la configuration expérimentale [73] : les molécules ne sont plus liées de manière covalente qu'à une seule surface, et l'autre surface est en interaction faible via des forces de Van der Waals (VdW) comme lorsqu'une sonde locale est utilisée.

3.3.1 Interactions de Van der Waals

Les forces de VdW jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés et de la stabilité des systèmes atomiques moléculaires et cela nécessite de faire appel à une correction VdW à la DFT. Grimme a proposé une correction de dispersion semi-empirique de l'énergie DFT afin d'inclure les interactions de Van der Waals [77]. D'autres méthodes ont également été développées pour inclure les interactions faibles [78–80]. Dans ce travail, nous allons essayer de créer les liaisons hydrogène. La liaison hydrogène est une autre force intermoléculaire en plus de la force de Van der Waals. Son énergie de liaison se situe entre celle des forces de Van der Waals et des liaisons covalentes. Cette force est entre un atome d'hydrogène qui a formé une liaison covalente avec un atome hautement électro-négatif dans une autre molécule. C'est la raison pour laquelle nous proposons d'utiliser la groupe OH dans le modèle atomique. Pour cela, nous allons utiliser l'approche de Silvestrelli basée sur les fonctions de Wannier [81]. Cette approche ne dépend pas de paramètres empiriques. Par rapport aux approches précédentes, elle repose sur l'estimation de la répulsion d'échange de Pauli. Cette approche a été implémentée dans le code CPMD [82]. Voici comment la description est appelée dans le fichier d'entrée de CPMD :

```
&VDW
WANNIER CORRECTION
RESTART WANNIER
VERSION
1
FRAGMENT BOND
1.40
TOLERANCE WANNIER
5.
PRINT INFO FRAGMENT ON
END WANNIER CORRECTION
&END
```

3.3.2 Modèle 1 et discussion

Nous considérons un nouveau système formé d'une couche de 6 molécules d'octanol prises en sandwich entre deux blocs de silicium (Si) dont les surfaces sont passivées par des hydrogènes :

- Le bloc 1 est lié de manière covalente avec les molécules d’octanol.
- Le bloc 2 a des groupes hydroxyles -OH en surface et n’est pas lié de manière covalente avec les molécules. Nous avons décidé de mettre un groupement terminal OH aux molécules afin de venir former des liaisons hydrogènes avec la surface de Si. En raison de la forte électronégativité de l’atome d’oxygène de ce groupe, la liaison entre l’oxygène et l’hydrogène est hautement polaire. Par conséquent, le groupe hydroxyle attire fortement les molécules en formant des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont des liaisons plus fortes que du “simple” Van der Waals.

Ce modèle a 348 atomes au total : 72 atomes de silicium dans chaque bloc, 48 atomes de carbone, 12 atomes d’oxygène et 144 atomes d’hydrogène. La taille suivant la direction z est 11.3 nm (voir Fig. 3.22). La distance entre Si et O est $d_{SiO} = 0.17$ nm [83]. La distance entre ce bloc et les molécules est égale à 0.24 nm [84]. Nous avons choisi de doubler le nombre de molécules par rapport à la partie précédente. En effet, lors de premiers essais avec 3 molécules, nous nous sommes rendus compte que le fait que la tête des molécules ne soit pas liée fortement avec le bloc 2 faisait que les molécules se couchaient tout de suite, et s’éloignaient du bloc 2, empêchant toute liaison de se former par la suite. Avec 6 molécules pour la même section, nous avons donc une densité de 6.8 molécules par nm^{-2} , à comparer à la densité expérimentale de 4.6 molécules par nm^{-2} (Réf. [73]).

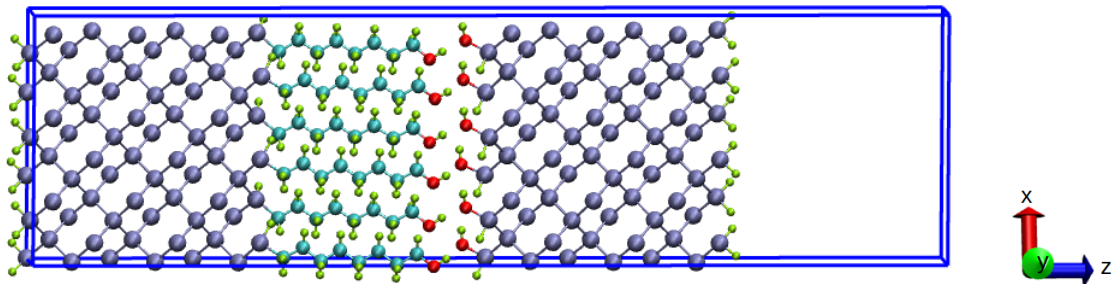


FIGURE 3.22 – Modèle atomique d’un système Si - molécules - Si impliquant des liaisons hydrogène. Les atomes de Si sont représentés en bleu, les C en turquoise, les O en rouge et les H en vert.

Concernant les étapes de simulation, nous avons calculé les fonctions d’onde électroniques puis relaxé le système comme dans la section 2.3. Cependant lorsque nous avons appliqué un thermostat de 100 K, le bloc 2 s’est éloigné du bloc 1 et des molécules (figure 3.23). Nous supposons que la cause est que la liaison hydrogène n’est pas

assez forte pour garantir la cohésion du système.

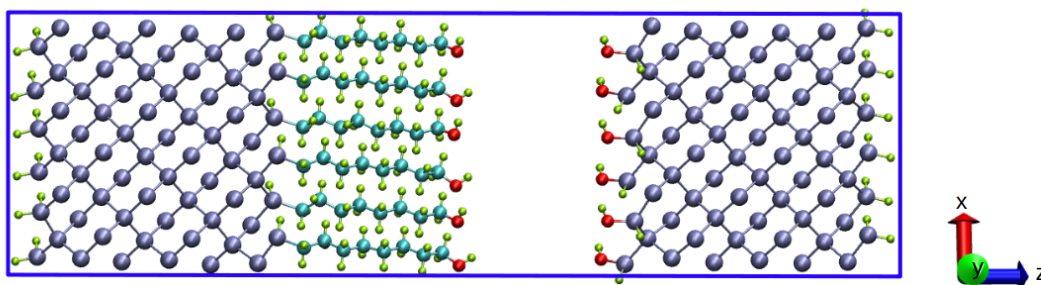


FIGURE 3.23 – À 100 K, le bloc 2 s'est éloigné des molécules.

Pour résoudre ce problème, après avoir relaxé la structure pendant 18 ps, nous avons laissé le système évoluer pendant 2.5 ps en fixant les atomes de silicium et d'hydrogène aux extrémités des deux blocs (voir les a) et b) dans la zone délimitée par une ligne pointillée noire sur la figure 3.24). Les énergies et la température sont présentées sur la figure 3.25.

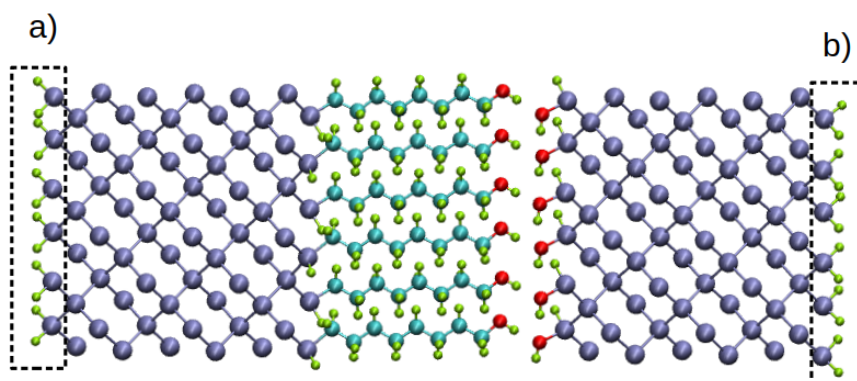


FIGURE 3.24 – Représentation du système et des zones où les positions des atomes ont été fixées.

Afin de contrôler les liaisons hydrogène, nous les visualisons avec VMD³ en utilisant comme critère que les distances OH doivent être de 2.5 Å [84] et l'angle cutoff⁴ de 45°.

La figure 3.26 montre qu'il y a 8 liaisons hydrogène identifiables avec ces critères. Ensuite, comme lors du premier essai, c'était le bloc 2 qui s'était facilement éloigné,

3. Outil de visualisation Visual Molecular Dynamics disponible sur le site: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>

4. L'angle donneur-accepteur d'hydrogène

nous avons laissé la partie a) du bloc 1 bouger et fixé la partie b) du bloc 2 pendant 2.5 ps (courbe en bleu sur la figure 3.25). Des liaisons hydrogène existent toujours entre les molécules et le bloc 2 (Fig. 3.27). Dans l'étape suivante, la structure est relaxée pendant 2.5 ps (courbe en marron - Relaxation) en laissant les parties a) et b) libres. Puis c'est toute la structure qui évolue librement pendant 12.5 ps (courbe en violet - Libre). Nous trouvons qu'il y a toujours des liaisons hydrogène (Fig. 3.28). Les énergies et la température sont stables pendant ces étapes (Fig. 3.25). Dans l'étape suivante, nous avons appliqué un thermostat de 100 K pendant 2.5 ps. Il n'y a plus de liaison hydrogène entre les molécules et le bloc 2 car celui-ci commence à s'éloigner. Nous avons continué avec un thermostat de 300 K pendant 5 ps et trouvé qu'il n'y a définitivement plus de liaison d'hydrogène dans cette étape (Fig. 3.29), les deux sous-systèmes se séparent. Nous trouvons donc que cette configuration n'est pas stable car les liaisons hydrogènes sont rompues lorsque le système est un peu chauffé.

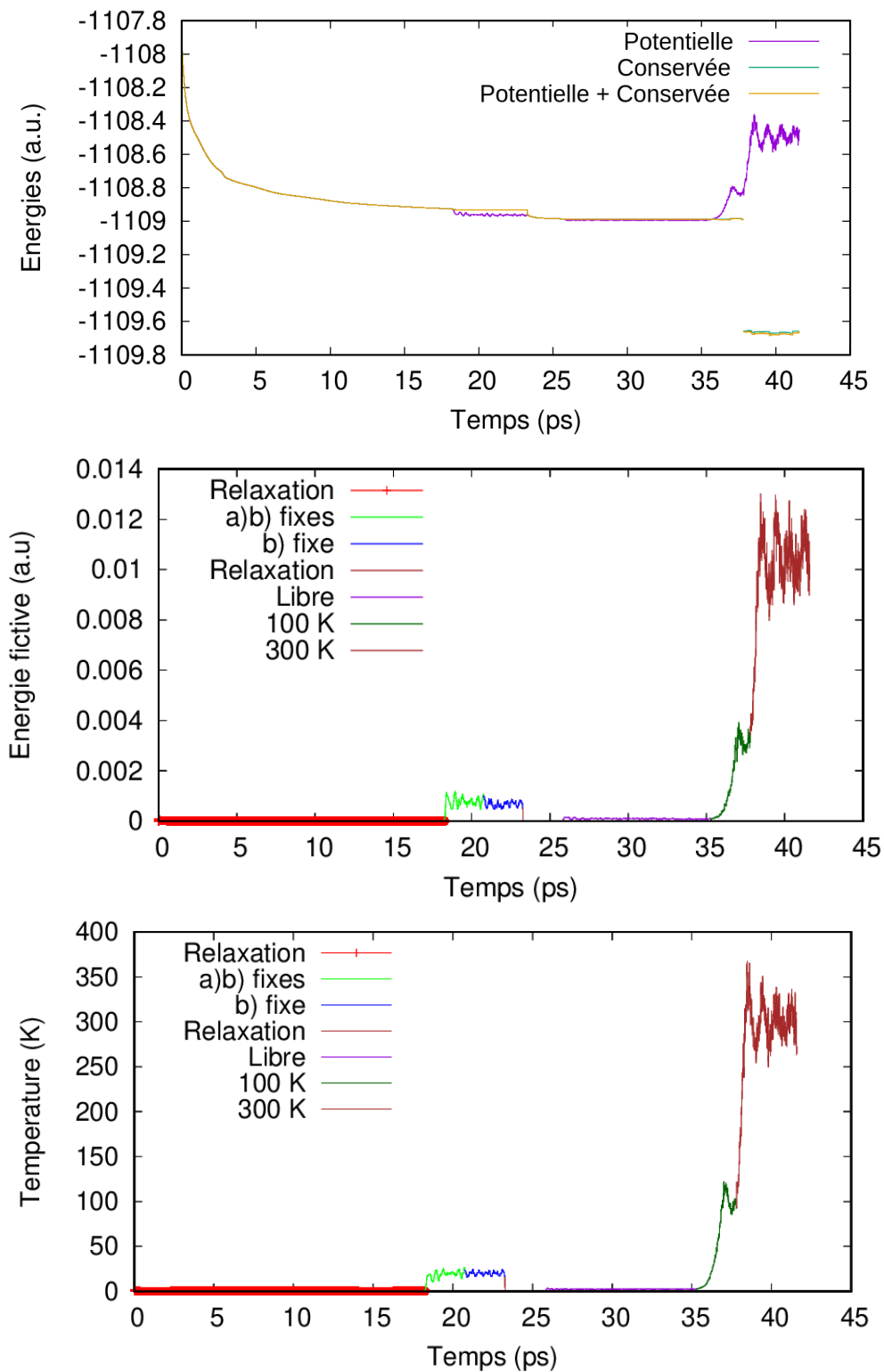


FIGURE 3.25 – Énergies et température au cours de la simulation du modèle 1.

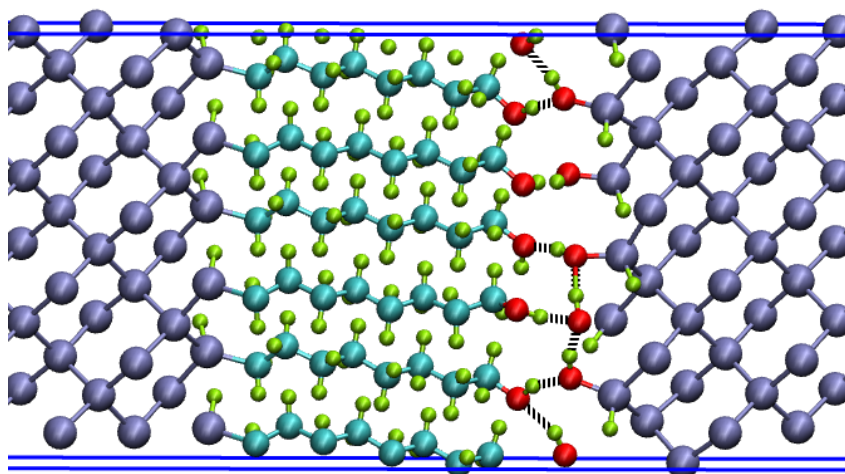


FIGURE 3.26 – Liaisons hydrogène obtenues en fixant les atomes de Si et de H aux surfaces externes des deux blocs (lignes pointillées en noir).

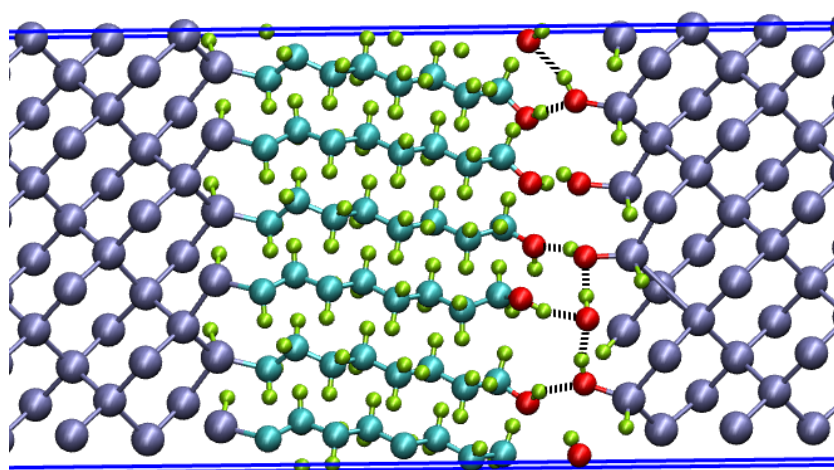


FIGURE 3.27 – Liaisons hydrogène obtenues en fixant les atomes de Si et de H à la surface externe du bloc 2 (lignes pointillées en noir).

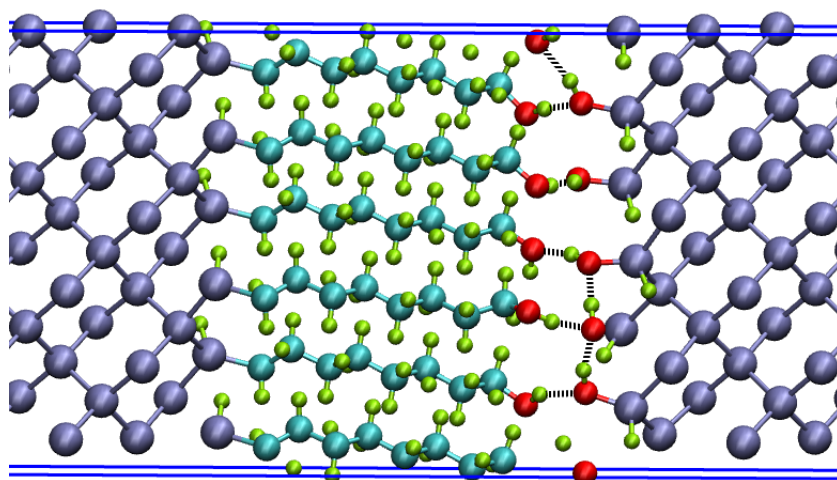


FIGURE 3.28 – Liaisons hydrogène après avoir relaxé le système (lignes pointillées en noir).

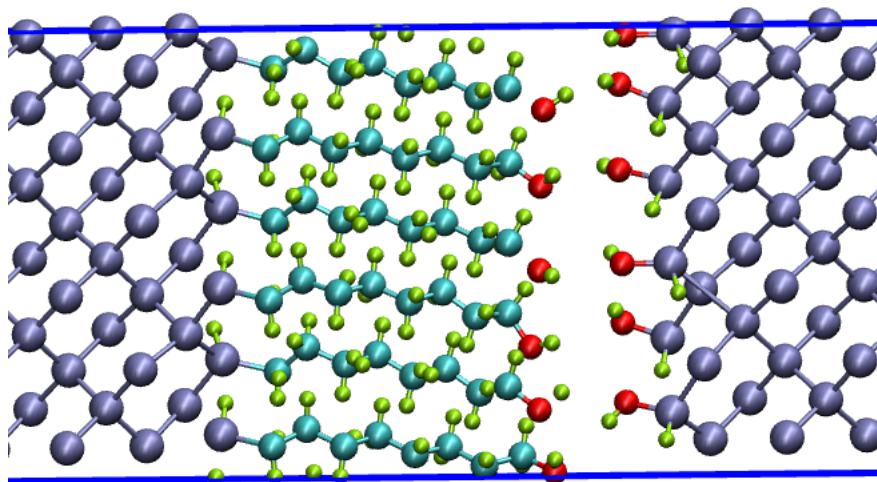


FIGURE 3.29 – Absence de liaison hydrogène entre les molécules et le bloc 2 lorsque les thermostats de 300 K sont appliqués.

3.3.3 Modèle 2 et discussion

Afin de résoudre le problème rencontré avec le modèle 1, un modèle 2 est construit dans lequel nous tentons de contraindre le bloc 2 à ne pas s'éloigner. Cela est fait en insérant des atomes d'argon, un gaz inerte, pour remplir l'espace vide dans la boîte de simulation (Fig. 3.30). En ajoutant 34 atomes d'Ar, on atteint 382 atomes au total.

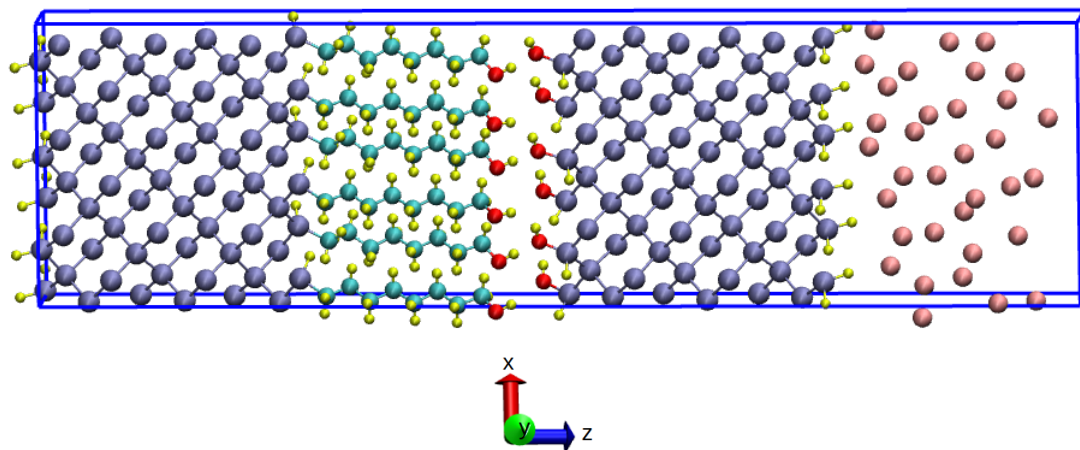


FIGURE 3.30 – Modèle atomique d'un système Si - molécules - Si impliquant des liaisons hydrogène et dans lequel des atomes d'Ar (violet) ont été ajoutés dans l'espace libre.

Les étapes de simulation sont les mêmes que celles de la section 3.2.2. Nous remarquons que toutes les étapes se passent bien jusqu'à 100 K. À 300 K, nous avons trouvé que l'énergie fictive a augmenté (voir la figure 3.31). Pour résoudre ce problème, nous avons continué cette étape à 300 K pendant 5 ps en appliquant un thermostat ionique sur chaque sous système de différentes fréquences : 500 cm^{-1} aux atomes de l'Ar et 250 cm^{-1} aux autres atomes (courbe en violet foncé). Ensuite, nous avons changé la température de l'Ar en appliquant un thermostat de 10 K pendant 5 ps pour que ces atomes ne bougent pas (courbe en rose) (Fig. 3.32). Nous remarquons que les 8 liaisons hydrogènes persistent à 300 K (Fig. 3.33).

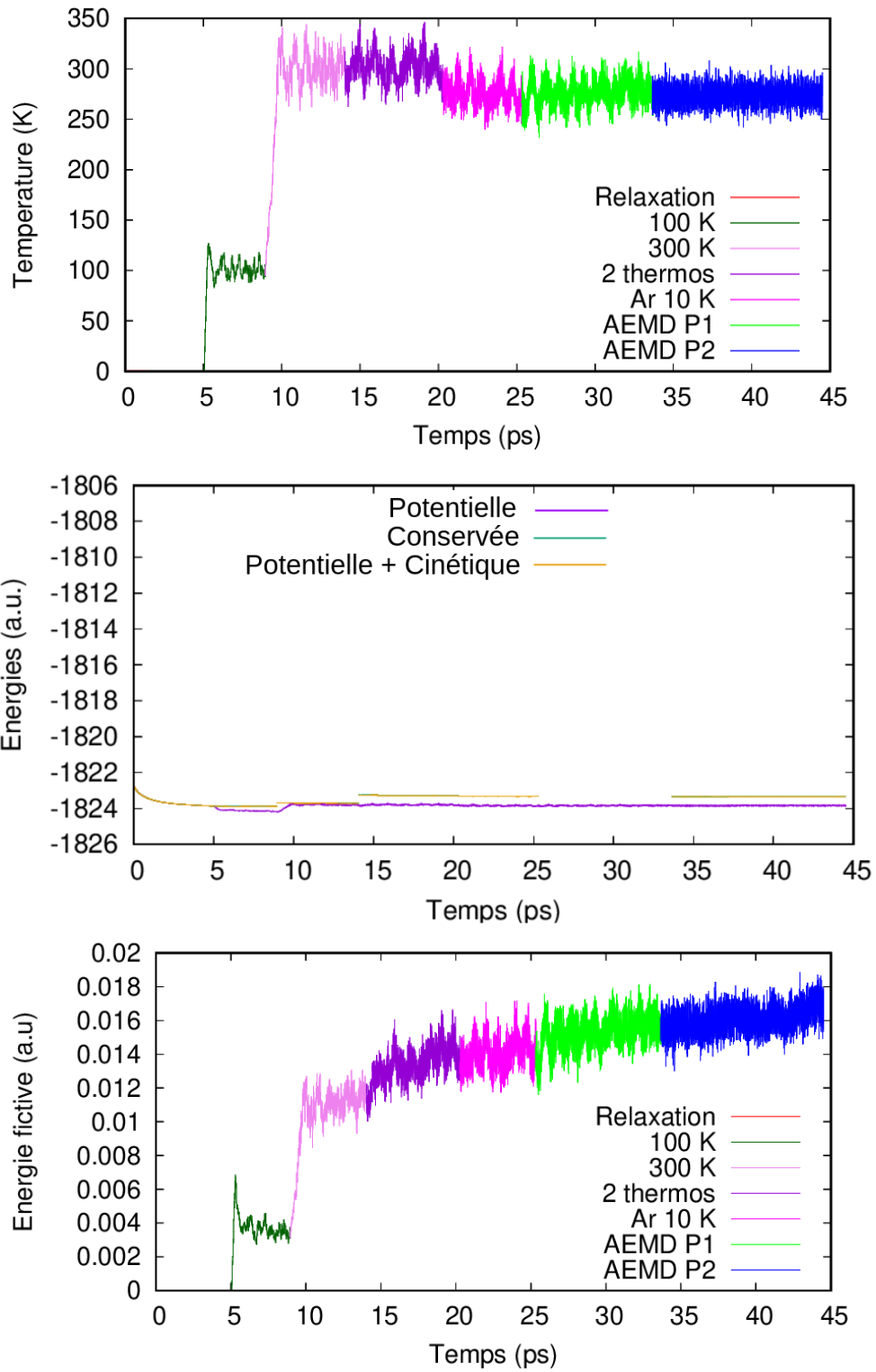


FIGURE 3.31 – Température et énergies lors des différentes étapes de simulation du modèle 2.

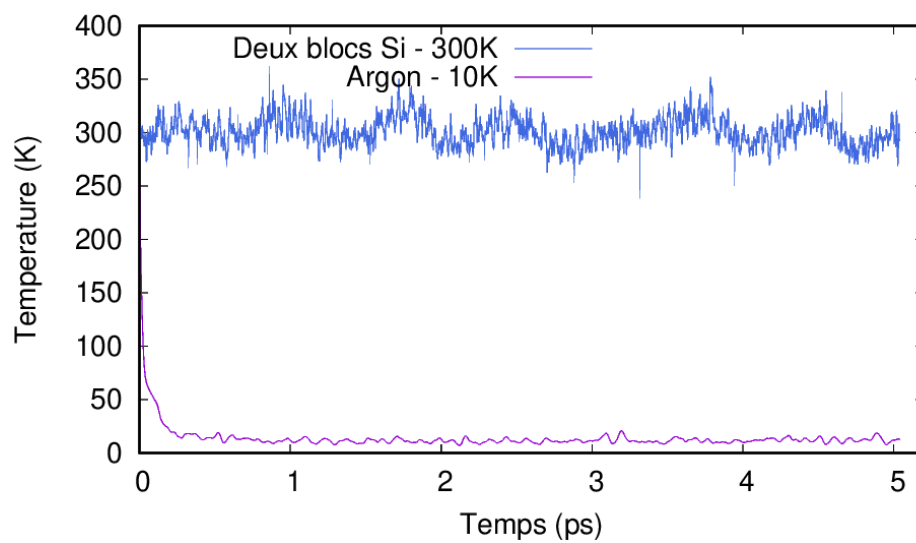


FIGURE 3.32 – Température des atomes d’Ar (violet) et du reste du modèle 2 (bleu).

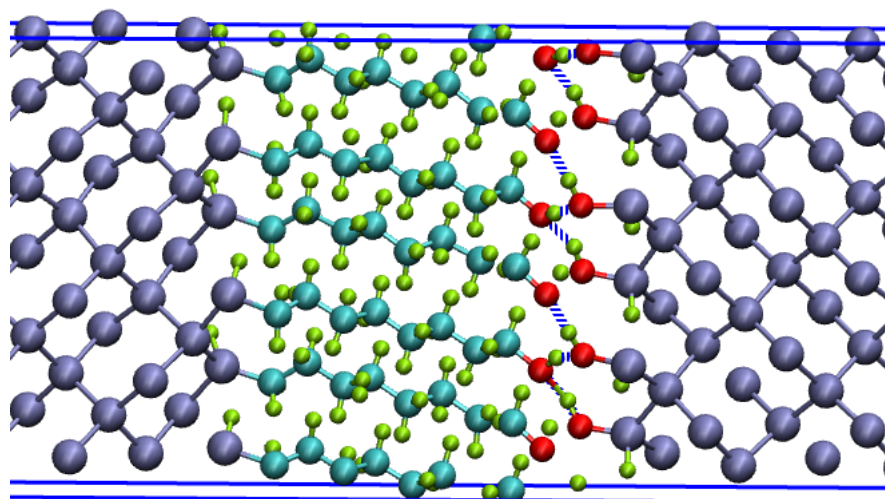


FIGURE 3.33 – Liaisons hydrogène à 300 K (lignes pointillées en bleu).

Pendant l'AEMD, le bloc 1 (bloc froid) est maintenu à $T = 200$ K et le bloc 2 (bloc chaud) à $T = 400$ K via deux thermostats distincts maintenus pendant 8 ps (Fig. 3.34). Pendant la phase 1, nous avons laissé un thermostat de 10 K aux atomes de l'Ar. Pendant la phase 2, nous commençons par éteindre tous les thermostats (essai 1). La différence de température entre les blocs diminue lors du régime transitoire. Cette phase est caractérisée par la diminution (augmentation) de la température du bloc chaud (froid) (Fig. 3.34). Toutefois, la température des Ar a augmenté jusqu'à 300 K. Il semble donc qu'il y a un couplage entre les atomes d'argon et le reste du système. Or on veut que les Ar n'interviennent pas dans le processus thermique mais servent uniquement à occuper l'espace vide et à empêcher le bloc 2 de bouger. Cela nous empêche de tirer une conclusion finale pour la valeur de la résistance thermique de la couche moléculaire.

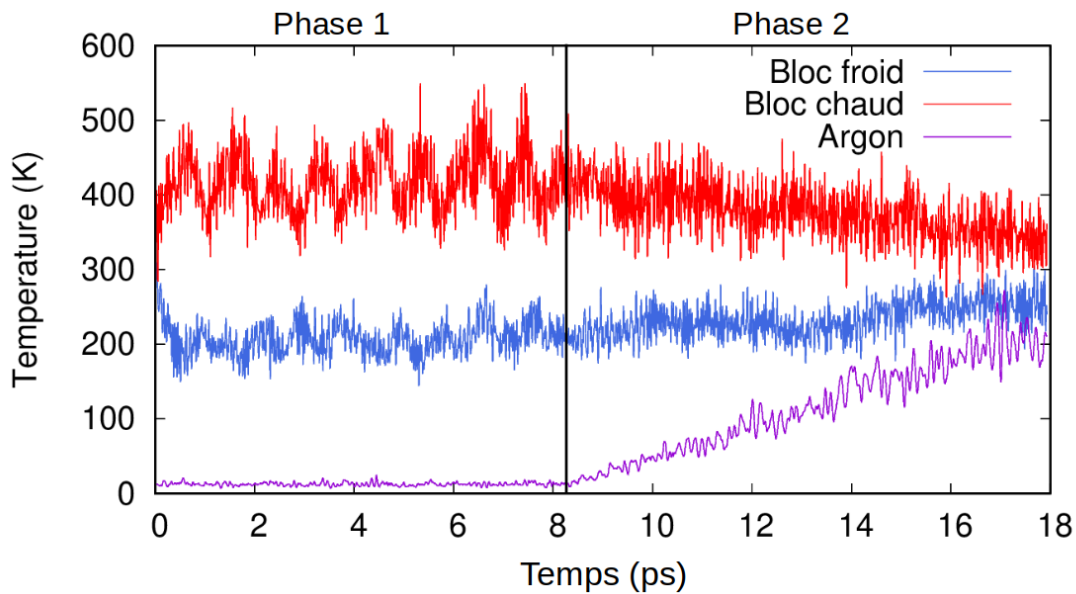


FIGURE 3.34 – Trajectoires des blocs chaud et froid pendant l'AEMD (essai 1).

Dans un deuxième temps (essai 2), nous avons éteint les deux thermostats des blocs chaud et froid tandis que le thermostat de 10 K est maintenu sur les atomes d'argon pendant la phase 2 (Fig. 3.35). Dans cette configuration on observe à nouveau un couplage qui s'observe plus nettement sur le bloc froid, dont la température n'augmente quasi pas. Ce deuxième essai se révèle donc infructueux et nous ne pouvons pas déterminer l'effet du passage de liaisons covalentes à des liaisons hydrogène sur

la résistance thermique d'une couche de molécules.

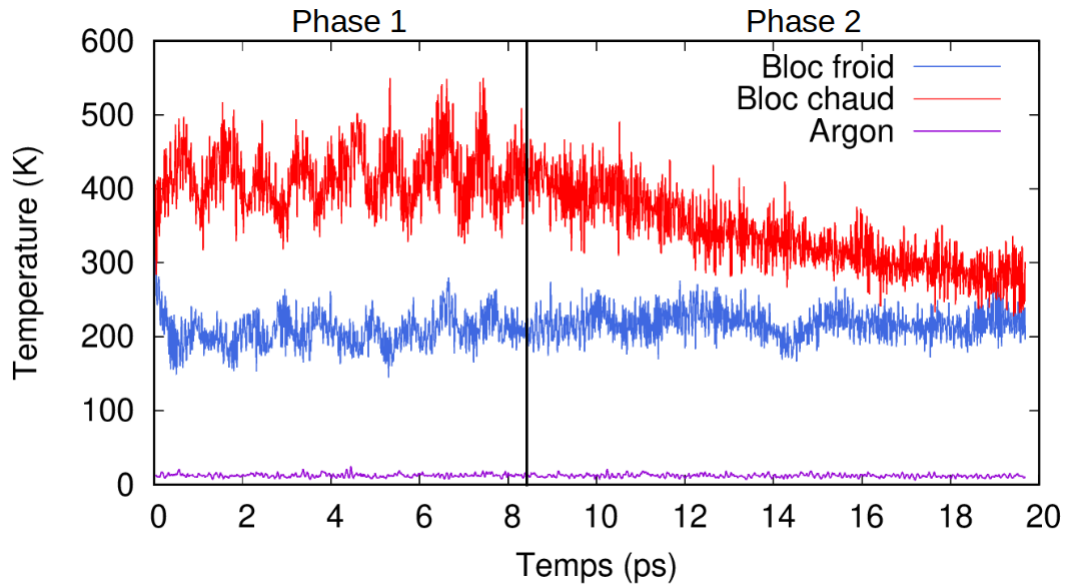


FIGURE 3.35 – Trajectoires des blocs chaud et froid pendant l'AEMD (essai 2).

3.3.4 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au cas où la couche moléculaire n'est pas liée de manière covalente au bloc de Si en vis-à-vis, mais par le biais de forces de Van der Waals (liaison hydrogène). Les forces se sont avérées insuffisantes pour maintenir la cohésion de l'ensemble. Nous avons tenté comme alternative d'inciter cette cohésion en comblant l'espace vide de la boîte de simulation, mais nous avons alors constaté que les atomes d'Ar utilisés se couplent avec le système d'intérêt. La configuration en films couplés par une liaison hydrogène ne semble donc pas optimale pour le but recherché. Une alternative pourrait être de s'intéresser au cas illustré sur la figure 3.36.

3.4 Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre le calcul des résistances thermiques de couches moléculaires interfaciales en suivant la méthodologie de dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre adaptée à la configuration en "lumped capaci-

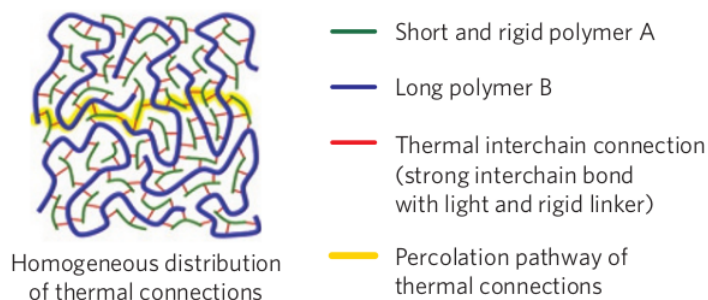


FIGURE 3.36 – Illustration d’une distribution homogène de connexions interchaînes moléculaires par liaison hydrogène. [85].

tance”, et en recourant à la dynamique moléculaire *ab initio* pour déterminer les trajectoires atomiques.

Dans le cas d’une couche où les molécules sont liées de manière covalente à deux réservoirs, l’analyse du profil de température a montré que le transitoire thermique de la phase 2 de l’AEMD est dominé par le transfert via la couche moléculaire. Le temps de décroissance correspondant donne accès à une conductance thermique et à son inverse, une résistance thermique, et présente la même variation en fonction de la longueur des molécules que dans l’expérience de la Réf. [73].

La dépendance de la résistance thermique de l’interface moléculaire en fonction de la longueur des molécules présente deux contributions. La première est constante, ne dépend pas de la longueur des molécules et elle est attribuée à l’interface Si/molécules. La seconde est proportionnelle à la longueur de la molécule ce qui nous permet de conclure que le transport est diffusif le long des chaînes. De cette seconde contribution, nous pouvons extraire une conductivité thermique concordant avec la littérature. Concernant le système dans lequel des liaisons hydrogène sont présentes d’un côté, deux modèles ont été étudiés, mais il n’a pas été possible de calculer la résistance thermique d’interface. Nous pensons à la nécessité de créer plus de liaisons hydrogène en changeant la structure du système d’étude 2D en 3D et d’étudier du transport thermique dans les semi-conducteurs organiques comme les polymères.

Conductivité thermique de SiO_2

4.1 Introduction

La silice amorphe (aSiO_2) est un matériau beaucoup utilisé en technologie et a motivé beaucoup de travaux de recherche [47, 86–94].

Le aSiO_2 est couramment utilisé dans les circuits semiconducteurs pour isoler électriquement différentes régions conductrices [92]. La silice amorphe est également employée dans une large gamme d'applications allant des cellules photovoltaïques [93] aux verres de télescope [94].

D'un point de vu thermique, aSiO_2 est un isolant. Sa conductivité thermique se situe dans l'intervalle $[1.1 - 1.5] \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [95]. Des mesures sur les films de différentes épaisseurs allant de 8.5 nm jusqu'à $3 \mu\text{m}$ [96] n'ont pas permis de mettre en évidence de réduction de sa conductivité thermique à petite taille. De même, la mesure par thermoreflectance [97] de la conductivité thermique en fonction du libre parcours moyen n'a pas montré de variation pour aSiO_2 . Ces mesures sont toutefois limitées à des valeurs de plus de 50 nm. Plus généralement, il semble difficile expérimentalement de déterminer si des effets de taille ont lieu en dessous de 10 nm dans aSiO_2 .

En utilisant la combinaison de la méthode AEMD et de la dynamique moléculaire CP, on peut calculer la conductivité thermique des nano-matériaux amorphes comme cela a été fait dans l'équipe pour le GeTe_4 [44, 45] et le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [41], des études auxquelles j'ai contribué. Nos résultats pour GeTe_4 et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ s'extrapolent à des valeurs macroscopiques en excellent accord avec les mesures [98–101]. Nous obtenons

également une réduction de conductivité thermique à petite taille, i.e. en-dessous de 30 - 60 nm.

Dans ce contexte, j'ai participé aux calculs de conductivité thermique de aSiO₂ de l'équipe, en particulier pour une boîte cubique de côté égal à environ 2 nm. Cette boîte cubique servira dans le chapitre 5 à construire une interface abrupte et à en calculer la résistance thermique. Dans ce cadre, il est nécessaire de connaître la conductivité thermique de chaque bloc (aSiO₂ et aGe₂Sb₂Te₅).

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : je vais commencer par la présentation du modèle atomique du système et des étapes de simulation. Ensuite, j'analyserai les résultats pour obtenir la conductivité thermique du aSiO₂. Puis, j'interpréterai le résultat et le comparerai aux valeurs obtenues pour d'autres dimensions. Je terminerai par une conclusion.

4.2 Modèle

La structure de silice amorphe que j'ai étudiée contient $N = 558$ atomes, soit 186 d'atomes de silicium et 372 d'atomes d'oxygène dans une boîte cubique de côté $L = 20.32 \text{ \AA}$ (Fig. 4.1).

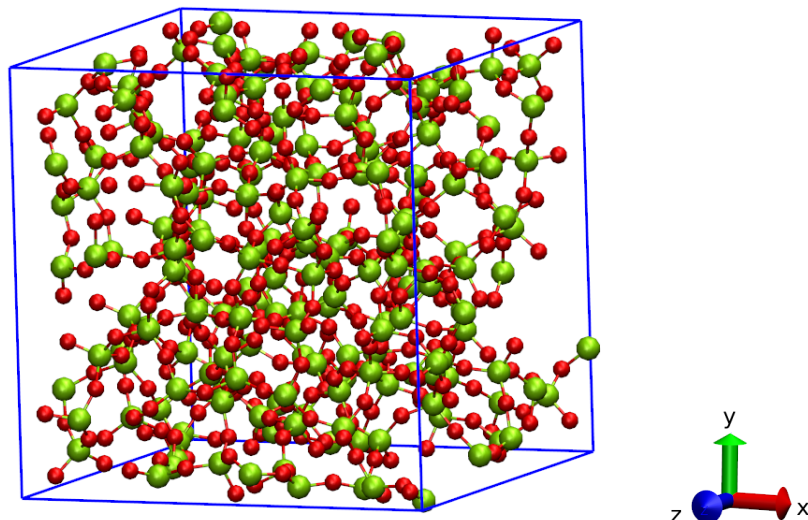


FIGURE 4.1 – Boîte cubique de aSiO₂ contenant 558 atomes. Les atomes de silicium sont représentés en vert, ceux d'oxygène sont en rouge.

Afin d'évaluer la qualité structurale de ce modèle, les positions des atomes ont

été obtenues en simulant la fusion puis la trempe du matériau. Les calculs ont été faits en dynamique moléculaire classique par Guido Ori de l'IPCMS. En effet, les configurations initiales ont été générées en positionnant aléatoirement les atomes dans la boîte de simulation à la densité expérimentale ($\rho = 2.2 \text{ g cm}^{-3}$). La fusion et la trempe ont été réalisées dans l'ensemble NVT. Dans un premier cycle thermique, le potentiel développé par Pedone et al. [102] (PMMCS) et la version révisée et améliorée de la Réf. [103] sont utilisées. Le système a été chauffé à $T = 5000 \text{ K}$ et maintenu à cette température pendant 500 ps, durée assurant la fusion et une diffusion importante. Ensuite, les liquides ont été refroidis à 300 K à une vitesse de refroidissement de 0.6 K/ps, avec des étapes de recuit de 500 ps de $T = 5000 \text{ K}$ jusqu'à $T = 1000 \text{ K}$ tous les 500 K et tous les 100 K dans l'intervalle 1000 - 300 K. Les structures de verre résultantes ont été soumises à un cycle d'équilibrage final de 500 ps à 300 K suivi d'un nouveau cycle thermique via le potentiel de Carré et al. (CHIK) [104, 105], ramenant le système à $T = 3500 \text{ K}$. À cette température, les atomes ont une diffusion de type liquide (coefficients de diffusion de $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour Si et $9.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour O). Dans ce cas, la température a été ensuite réduite dans l'intervalle 3500 - 300 K via une vitesse de refroidissement de 0.5 K/ps, en adoptant les mêmes étapes de trempe que celui de premier cycle thermique. Les fonctions de corrélation de paires sont présentées sur la figure 4.2. Les positions des pics, qui correspondent aux distances entre premiers voisins sont reportés dans la tableau 4.1. Ils sont en bon accord avec les mesures de la Réf. [88]. Nous disposons donc d'un modèle qui reproduit de manière quantitative la structure réelle du SiO_2 amorphe.

	Si-Si		Si-O		O-O	
	Ce travail	Exp	Ce travail	Exp	Ce travail	Exp
Distance 1 ^{er} voisins	3.17	3.08	1.64	1.60	2.66	2.62
Nombre de coordination	4	4.06	4	3.89	6.3	5.99

TABLE 4.1 – Distance 1^{er} voisins et nombres de coordination dans la boîte cubique et expériences de la Réf. [88].

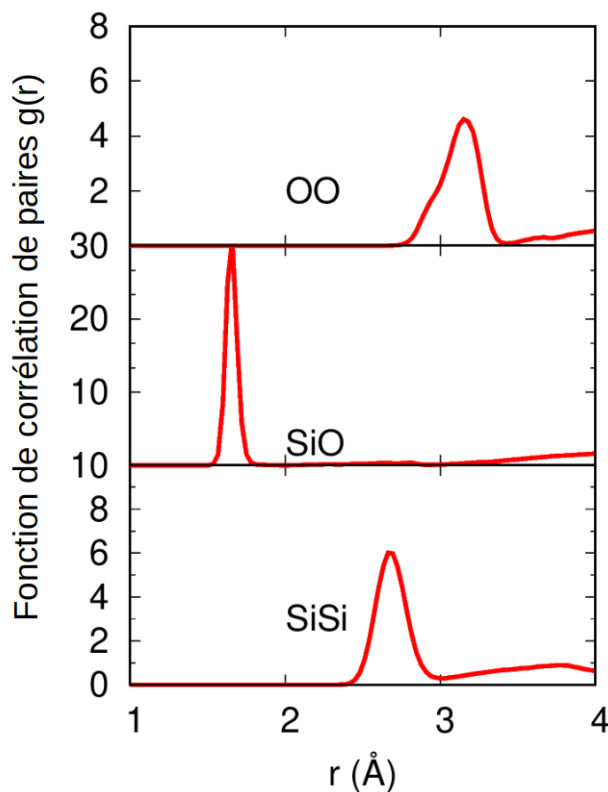


FIGURE 4.2 – Fonctions de corrélation de paires de la boîte cubique de $a\text{SiO}_2$ que j’ai étudiée.

4.3 Etapes de simulation

Pour étudier la dynamique du SiO_2 amorphe avec la méthode CP, nous avons sélectionné la fonctionnelle d’échange de Becke [21] et la partie corrélation de Lee, Yang et Parr (BLYP) [22] pour la partie échange-corrélation. Pour le traitement des interactions cœur-valence, nous avons adopté un pseudo-potentiel conservateur de norme selon la description de la référence [28]. Les électrons de valence sont représentés par un ensemble de base d’ondes planes compatible avec les conditions aux limites périodiques et une coupure d’énergie correspondante de 80 Ry. L’intégration se fait au point Γ de la zone Brillouin. Le pas d’intégration est égal à 5 a.u. (0.12 fs) et la masse électronique fictive est de 600 a.u.

La température et les énergies le long de la trajectoire sont données sur la figure 4.3. Concernant les étapes de simulation, nous avons d’abord calculé les fonctions d’onde électroniques. Dans l’étape suivante, nous avons relaxé la structure atomique du système pendant 10 ps pour arriver à l’état d’énergie minimale en faisant une

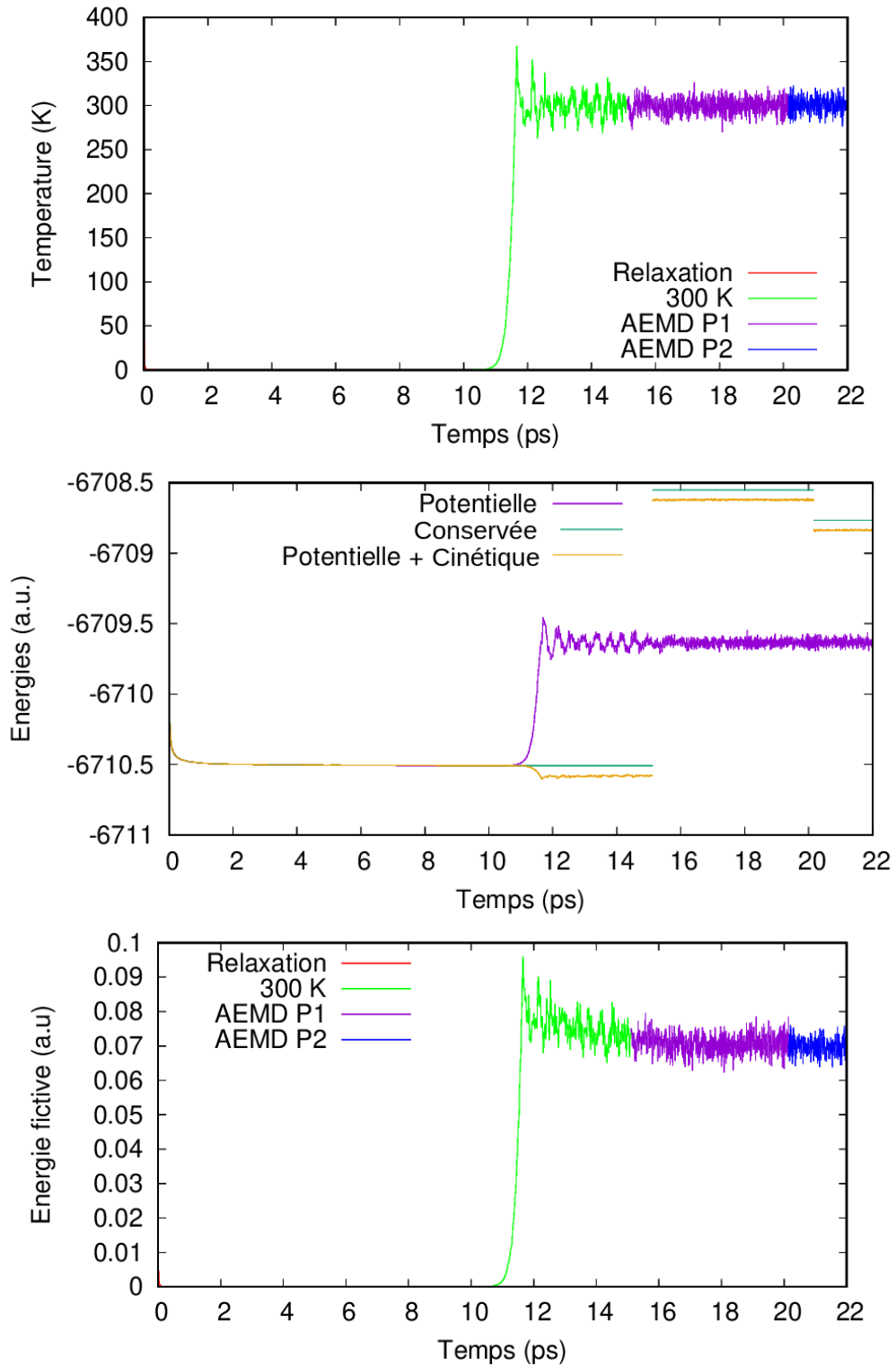


FIGURE 4.3 – Température et énergies du système lors des différentes étapes de simulation pour la boîte de aSiO_2 de 558 atomes.

remise à l'échelle des vitesses atomiques d'un facteur 0.95 à chaque pas de temps (courbe en rouge). Ensuite, un thermostat de Nosé-Hoover à 300 K a été appliqué pendant 5 ps (courbe en vert). Nous trouvons que l'énergie potentielle, l'énergie fictive et la température sont stables.

Dans l'étape suivante, nous passons à la phase 1 de l'AEMD. Pour réaliser cette phase, nous appliquons deux thermostats de Nosé-Hoover, à 200 K pour les atomes du bloc 1 et 400 K pour les atomes du bloc 2 (Fig. 4.4). Cette phase 1 a été maintenue pendant 5 ps. Les blocs chaud et froid sont formés très rapidement, vers 0.3 ps (Fig. 4.5). Nous prolongeons cette phase au-delà de 0.3 ps pour permettre au profil de température de se stabiliser (Fig. 4.6).

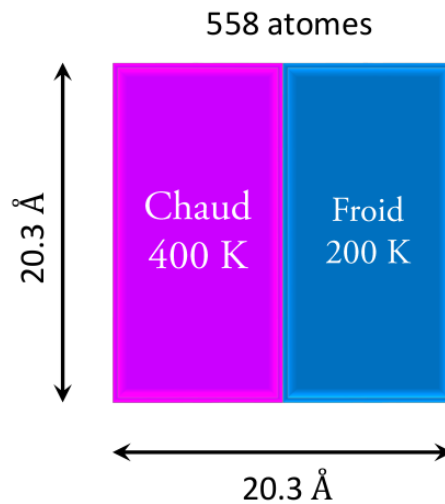


FIGURE 4.4 – Thermostats appliqués aux blocs chaud et froid.

Les énergies et températures sont stables dans cette phase, l'énergie fictive reste basse (courbe en violet - Fig. 4.3). Nous passons alors à la phase 2 de l'AEMD pour que le système retourne à l'équilibre. Dans cette étape, les thermostats, y compris sur l'énergie fictive, sont éteints. Les températures des blocs chaud et froid sont présentées sur la figure 4.5. La température d'équilibre atteinte au final est égale à 300 K. Même s'il y a du bruit, la figure 4.6 montre que le profil de température pendant la phase 2 est sinusoïdal. La différence de température entre les blocs chaud et froid diminue par ailleurs de manière exponentielle (Fig. 4.7). Nous avons donc toutes les caractéristiques de la solution transitoire de l'équation de la chaleur. Cela nous permet donc d'utiliser la méthode présentée dans la section 2.2.1 pour calculer

la conductivité thermique de la boîte de aSiO₂.

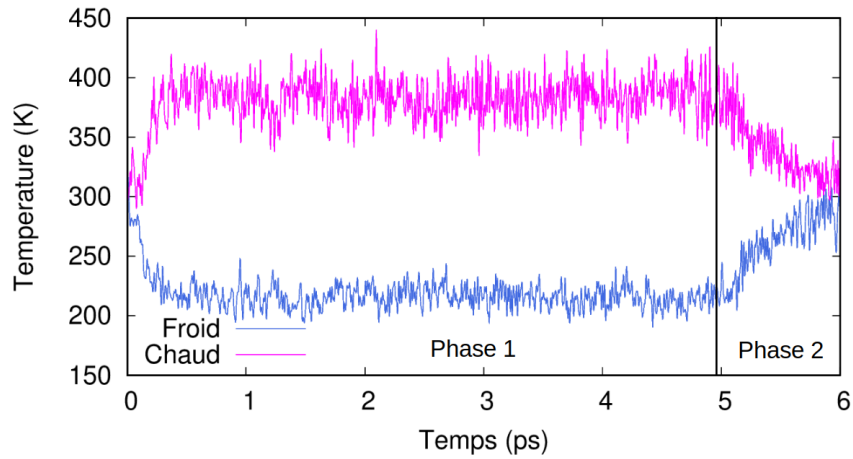


FIGURE 4.5 – Trajectoires des blocs chaud et froid dans la boîte de aSiO₂ de 558 atomes.

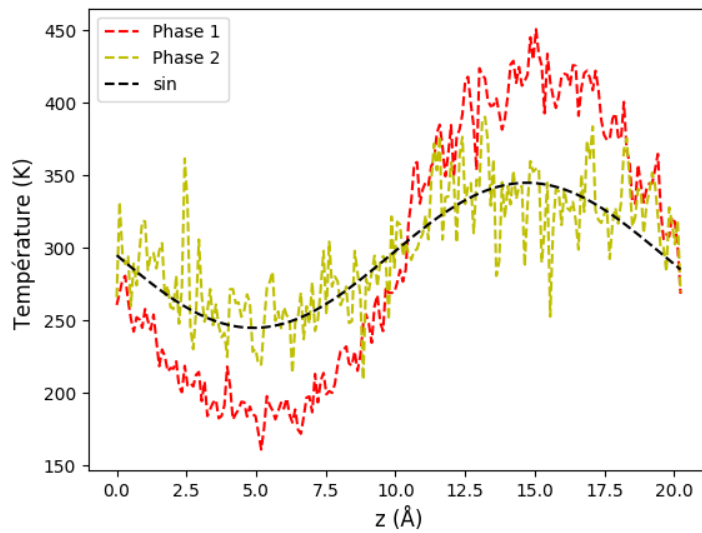


FIGURE 4.6 – Profil de température des phases 1 et 2 dans la boîte de aSiO₂ de 558 atomes. La courbe en rouge (jaune) est moyennée pendant la phase 1 (2). Le profil est sinusoidal pendant la phase 2 (courbe en noir).

4.4 Calcul de la conductivité thermique

La différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 de l'AEMD est tracée sur la figure 4.7. Elle suit l'équation $\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ comme illustré par le fit qui apparaît linéaire sur le graphique semi-log, avec $\Delta T_0 = 163$ K et $\tau = 0.50$ ps.

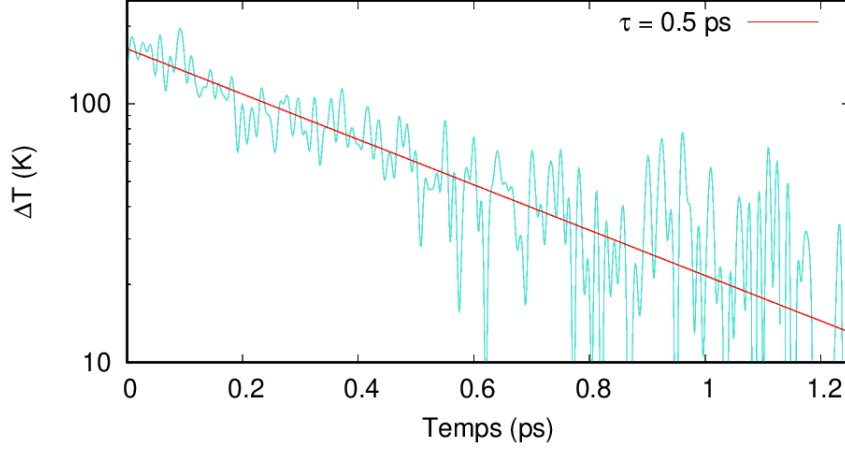


FIGURE 4.7 – Différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 dans la boîte de aSiO₂ de 558 atomes.

Pour estimer l'erreur statistique, nous avons prolongé la phase 1 pendant 3 ps et réalisé une seconde phase 2 comme la figure 3.7 du chapitre 3. Le temps de décroissance obtenu cette deuxième fois est alors égal à 0.48 ps. Cela servira pour en déduire l'intervalle d'erreur de la conductivité thermique. Nous exploitons la relation entre le temps de décroissance et la conductivité thermique dérivée de l'équation de la chaleur qui a été présentée dans la partie 2.2.1.

$$\kappa = \frac{L^2 C_v \rho}{4\pi^2 \tau}$$

Cela donne une conductivité thermique égale à $\kappa = 0.61 \pm 0.01$ W m⁻¹K⁻¹ avec C_v la capacité thermique est obtenue par la variation de l'énergie totale en fonction de la température et elle est égale à $C_v = \gamma 3Nk_B$ où $\gamma = 1.052$ est facteur correctif à la loi de Dulong et Petit.

A titre de comparaison, les conductivités thermiques de deux autres systèmes de

aSiO₂ de longueur ou de nombre d'atomes similaires sont présentés dans le tableau 4.2 et la figure 4.8 [47].

Nombre d'atomes	Section (Å ²)	L (Å)	κ (W m ⁻¹ K ⁻¹)
279	10.2 × 20.3	20.3	0.58
558	10.2 × 20.3	40.6	0.90
558	20.3 × 20.3	20.3	0.61

TABLE 4.2 – Conductivités thermiques de trois supercellules de aSiO₂.

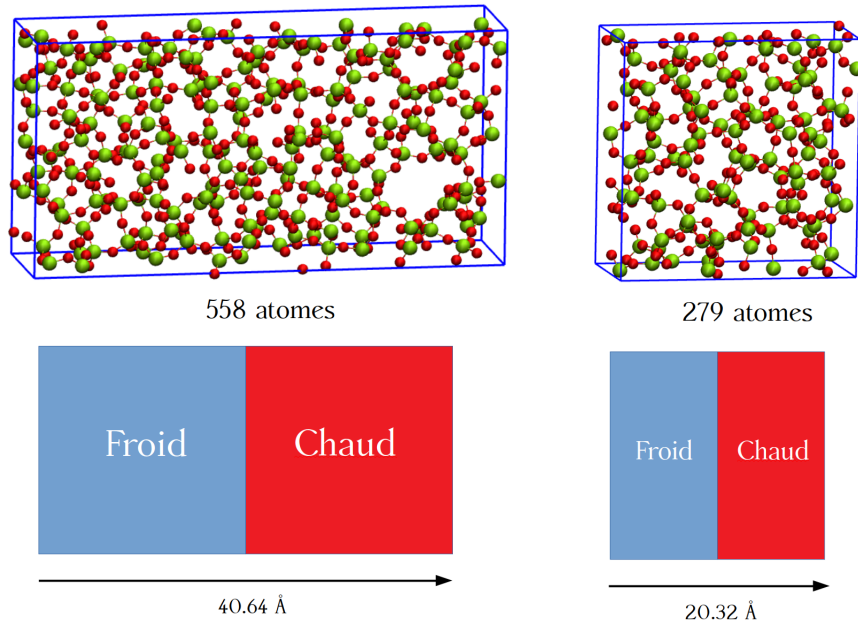


FIGURE 4.8 – Boîtes de simulation de aSiO₂ à section rectangulaire contenant 558 atomes (gauche) et 279 atomes (droite).

Pour le système contenant $N = 279$ atomes, $\kappa = 0.58$ W m⁻¹K⁻¹. Il faut noter que ce système a la même longueur dans la direction du transport thermique que la boîte cubique, i.e. 20.3 Å. Nous trouvons donc que les deux conductivités thermiques sont similaires. On peut donc en conclure qu'il n'y a pas d'effet de la section transversale sur la valeur de la conductivité thermique. Le système contenant 558 atomes à section rectangulaire a une longueur double dans la direction du transport thermique, et sa conductivité thermique est égale à $\kappa = 0.90$ W m⁻¹K⁻¹. Par conséquent, la conductivité thermique présente une dépendance en fonction de la longueur et augmente d'un facteur 1.5 de $L = 20.3$ à 40.6 Å.

4.5 Comparaison avec d'autres résultats sur les amorphes

La dépendance en fonction de la longueur a été également obtenue en AEMD non seulement dans des cristaux et des nanostructures [40, 43, 44, 46] mais aussi pour d'autres tailles du a-SiO₂ [47] et dans d'autres matériaux désordonnés, comme le Ge₂Sb₂Te₅ [41] et le GeTe₄ [45].

Pour Ge₂Sb₂Te₅ amorphe [41], on a étudié le transport thermique dans quatre systèmes de différentes tailles présentés sur le tableau 4.3. Le modèle a été obtenu en collaboration avec l'IPCMS afin d'obtenir un modèle du matériau le plus réaliste possible [42].

Name	N	S (Å ²)	L (Å)
B	144	16.9 × 16.9	16.9
D	252	20.3 × 20.3	20.3
D2	504	20.3 × 20.3	40.6
D4	1008	20.3 × 20.3	81.3

TABLE 4.3 – Quatre modèles de GST amorphe. L est la longueur de la supercellule dans la direction du transport de chaleur et S est sa section transversale [41].

La figure 4.9 montre les facteurs de structure obtenus dans ces 4 boîtes, et la comparaison avec les mesures [100]. Les intensités et positions des pics sont bien reproduites. $S_T(k)$ présente une bosse proéminente à $k \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant un ordre de portée intermédiaire s'étendant jusqu'à des distances dans la gamme 6-8 Å.

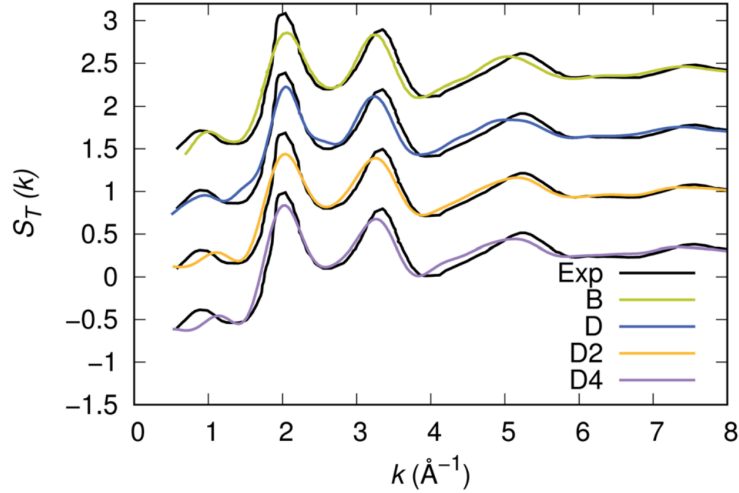


FIGURE 4.9 – Facteur de structure des neutrons $S_T(k)$ expérimental [100] et calculé du GST amorphe. La quantité calculée a été obtenue par intégration dans l’espace réel de la fonction de corrélation de paires totales. [41]

Name	N	S (Å ²)	L (Å)
B	215	19.2 x 19.2	19.2
B2	430	19.2 x 19.2	38.5
B3	645	19.2 x 19.2	57.7
B2r	430	19.2 x 38.5	19.2

TABLE 4.4 – Quatre modèles de GeTe₄ amorphe. L est la longueur de la supercellule dans la direction du transport de chaleur et S est sa section transversale [45].

Pour le GeTe₄, l’équipe a calculé la conductivité thermique des 4 systèmes de différentes tailles (voir la tableau 4.4) [45].

Les conductivités thermiques de ces systèmes sont reportées sur la figure 4.10. Elles présentent une dépendance à la dimension de la cellule de simulation le long de la direction du transport thermique (L). Ce comportement a été observé dans plusieurs autres matériaux et nanostructures, et est lié à des effets à l’échelle nanométrique et non-locaux. Cela peut être rationalisé en termes de comportement des porteurs de chaleur. Les porteurs de chaleur avec des parcours libres moyens inférieurs à L sont ceux qui subissent des événements de diffusion, tandis que le transport est ballistique pour les porteurs de chaleur avec un libre parcours moyen plus élevé. Pour les tailles supérieures au libre parcours moyen maximum, la conductivité thermique devient indépendante de la longueur du système.

Cette dépendance suit la loi proposée par Alvarez et Jou [106] pour décrire le régime mixte diffusif-ballistique aux échelles de longueurs inférieures aux libres parcours maximum des porteurs de chaleur :

$$\kappa_{AJ}(L) = \kappa_{bulk} \frac{L^2}{2\pi^2 l^2} \left[\sqrt{1 + 4 \left(\frac{\pi l}{L} \right)^2} - 1 \right] \quad (4.1)$$

où κ_{bulk} est la conductivité thermique apparente et l est un paramètre ayant la dimension d'une longueur.

La conductivité thermique de GeTe₄ amorphe a été mesurée par Zhang et al. [107]. Ils ont obtenu une valeur de 0.14 WK⁻¹m⁻¹ à 130 K. Nous concluons que l'extrapolation à des tailles macroscopiques de nos calculs est en excellent accord avec cette mesure. Ensuite, la conductivité thermique de Ge₂Sb₂Te₅ amorphe a été mesurée dans ces références : [108–110]. Nous avons obtenu un accord quantitatif avec les données expérimentales.

Pour le SiO₂ amorphe, la conductivité thermique mesurée est dans l'intervalle [1.1 – 1.5] W m⁻¹K⁻¹ [95]. Nos calculs sont donc en accord avec ces valeurs.

Les modes propagatifs avec une distribution de libres parcours moyens pourraient exister aussi dans les matériaux désordonnés. Les phonons ne sont définis que dans les cristaux, mais des modes vibrationnels similaires contribuent au transport de chaleur dans les matériaux désordonnés. Nous remarquons que la variation de κ en fonction de la longueur correspond à des libres parcours maximum allant de 50 nm pour GST et GeTe₄ alors qu'ils sont égaux à 6 nm dans le SiO₂ amorphe.

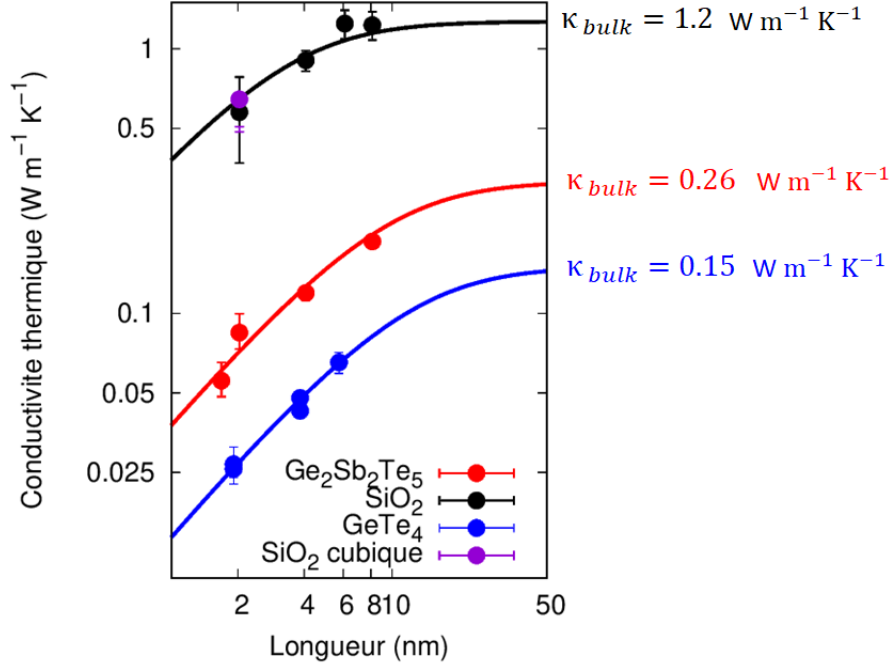


FIGURE 4.10 – Conductivité thermique de la boîte cubique de aSiO₂ comparée aux autres tailles ainsi qu’à deux autres matériaux [41,44,45,47]. Les points sont les résultats de calculs AEMD. Les lignes sont des ajustements par la loi de Alvarez et Jou [106].

4.6 Conclusion

La conductivité thermique d’une boîte cubique de SiO₂ amorphe contenant 558 atomes a été obtenue en exploitant la méthodologie de la dynamique moléculaire d’approche à l’équilibre (AEMD) combinée avec la dynamique moléculaire de Car-Parrinello. Cette conductivité thermique se positionne parfaitement sur le graphe $k(L)$ obtenu pour d’autres dimensions de boîte de simulation, ce qui permet de conclure qu’il n’y a pas d’effet de la taille de la section perpendiculaire à la direction du transport thermique. Ce calcul va par ailleurs nous permettre d’extraire la valeur de la résistance thermique d’interface dans un système formé de ce système accolé à une boîte de Ge₂Sb₂Te₅ (voir le chapitre suivant).

Résistance thermique à l'interface de GST – SiO₂ amorphes

5.1 Introduction

Parmi les diverses technologies de stockage d'information, les matériaux à changement de phase (PCM) sont utilisés comme dispositifs de stockage de nouvelle génération [111, 112].

Cette technologie exploite le contraste important de résistance électrique entre les phases amorphe et cristalline pour stocker l'information.

Dans ces dispositifs, le transport thermique joue un rôle central et la gestion thermique des PCM permet d'optimiser l'énergie fournie nécessaire pour commuter entre les états cristallin et amorphe.

Parmi les différents matériaux à changement de phase, les chalcogénures à base de tellures d'antimoine et de germanium ($\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$) se positionnent en leadership en raison de leurs vitesses d'écriture et de lecture élevées, de leur faible consommation en énergie et des capacités de stockage [113].

Ces dernières années, les chercheurs ont réalisé de nombreuses étapes importantes dans l'étude des propriétés thermiques de GST [98, 99, 114–119]. Parmi ces recherches, Battaglia et ses collaborateurs [99] ont réalisé la caractérisation thermique de l'interface entre le GST cristallin et amorphe et le SiO₂ amorphe (Figure 5.1).

En ce qui concerne le GST amorphe, l'équipe a étudié le transport thermique et



FIGURE 5.1 – Image en coupe SEM (Scanning Electron Microscopy) d’une multi-couche utilisée dans la Réf. [99] pour mesurer la résistance thermique à l’interface GST/SiO₂.

calculé sa conductivité par AEMD avec des trajectoires atomiques obtenues par dynamique moléculaire *ab initio* [41]. Nous avons obtenu un accord quantitatif avec les données expérimentales, étayé par une extrapolation analytique robuste aux tailles macroscopiques. Nous avons démontré qu’une réduction importante de la conductivité thermique peut survenir dans les PCM à petite taille.

Dans la lignée de ces travaux, il s’agit maintenant d’étudier un autre aspect important du transport thermique dans les cellules mémoires, c’est-à-dire la résistance thermique d’interface entre le GST et les matériaux voisins. Pour y parvenir, nous allons tenter d’utiliser l’extension de la méthode AEMD à des interfaces abruptes mise au point pour le joint de grain de Si [46] en l’appliquant à des calculs réalisés en dynamique moléculaire *ab initio*. Le système que nous avons choisi pour cela est l’interface entre le Ge₂Sb₂Te₅ amorphe et le SiO₂ amorphe. Ce choix est justifié par : i) l’existence dans la littérature d’une mesure de sa résistance thermique d’interface [99], ce qui nous permettra de valider le résultat de nos calculs, ii) le fait que les deux matériaux soient amorphes, ce qui limite a priori les effets de taille (Figure 4.10), iii) l’existence au sein de l’équipe (et de ses collaborateurs) de modèles pour ces deux amorphes, iv) la caractérisation thermique qui a été faite par AEMD pour les deux amorphes qui seront accolés (voir Réf. [41] et le chapitre précédent).

Dans ce chapitre, je vais commencer par la présentation du modèle atomique de l’interface entre le GST amorphe (aGST) et le SiO₂ amorphe (aSiO₂). Ensuite, je

présenterai les étapes de simulation. A partir des résultats obtenus, je calculerai la résistance thermique d'interface entre les deux matériaux avant de comparer le résultat avec la mesure. Enfin, je conclurerais.

5.2 Modèle atomique de l'interface GST - SiO₂

La première boîte du modèle de l'interface aGST - aSiO₂ est celle de aGST et contient $N_1 = 252$ atomes, soit 56 atomes de germanium, 56 atomes d'antimoine et 140 atomes de tellure (Fig. 5.2). Ce modèle du GST a été formé et sa conductivité thermique a été calculée par le consortium du projet SIRENA dans la Réf. [41] et elle est présentée dans la partie 4.5 (système D) du chapitre précédent. La structure de ce modèle a été faite en utilisant un cycle thermique dans l'ensemble canonique. Nous avons donc une structure similaire à l'expérience.

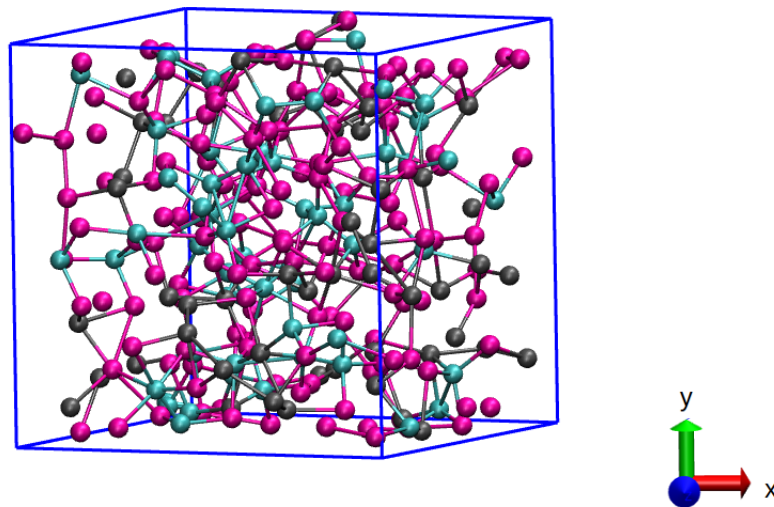


FIGURE 5.2 – Boîte de simulation du aGST contenant 252 atomes. Le germanium est représenté en cyan, l'antimoine en gris, le tellure en magenta.

La deuxième boîte est celle du aSiO₂ et contient $N_2 = 558$ atomes, soit 186 atomes de silicium et 372 atomes d'oxygène. C'est la boîte que j'ai créée et qui a été présentée dans le chapitre 4.

La structure de l'interface entre le Ge₂Sb₂Te₅ amorphe et le SiO₂ amorphe (aGST-aSiO₂) est une boîte parallélépipède rectangle obtenue à partir de deux boîtes cubiques, de 810 atomes en total (voir la figure 5.2). Nous avons formé un système

d'interface entre ces deux amorphes à 300 K. Les dimensions de la boîte de simulation sont donc : $40.6 \times 20.3 \times 20.3 \text{ \AA}^3$, et elle est périodisée dans les trois directions de l'espace.

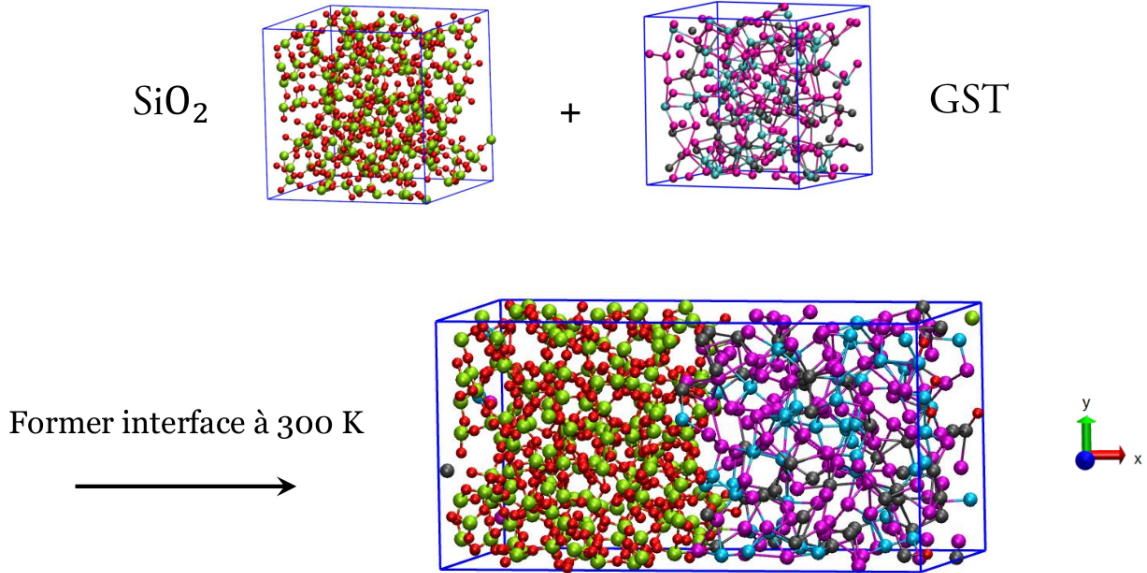


FIGURE 5.3 – Boîte de simulation du aGST-aSiO₂ contenant 810 atomes. Le germanium est représenté en cyan, l’antimoine en gris, le tellure en magenta, le silicium en vert et l’oxygène en rouge.

5.3 Procédure

La procédure décrite dans la section 2.3 est appliquée au système (voir la figure 5.4). Après avoir calculé les fonctions d’onde électroniques, nous avons relaxé la structure atomique du système pendant 20 ps pour arriver à l’état d’énergie minimale (1^{ère} courbe en rouge). Ensuite, un thermostat de Nosé-Hoover à 100 K a été appliqué pendant 9 ps (courbe en vert). Puis nous avons continué en utilisant un thermostat à 300 K pendant 8.5 ps (courbe en violet). À 300 K, il a été nécessaire pour bien contrôler l’énergie électronique fictive d’utiliser un thermostat sur les degrés de liberté électroniques fictifs en suivant les directives de Blöchl et Parrinello [120]. Un thermostat à 0.1 a.u. été appliqué (étape 300 K “avec 2 thermostats” sur la figure 5.4 - courbe en bleu). La méthodologie AEMD est ensuite appliquée pour établir un transitoire thermique. La boîte de simulation est divisée en deux sous-parties le long de la direction x , qui vont former les parties froide pour GST et chaude pour SiO₂.

À cet effet, deux thermostats de Nosé - Hoover [36,37] distincts sont appliqués aux blocs, à respectivement 200 K et 400 K.

La figure 5.5 présente l'évolution temporelle de la température des blocs chauds et froids dans cette phase 1 de l'AEMD pour $\Delta T_0 = 200$ K. L'écart de température s'établit en quelques picosecondes et il est stabilisé par l'application des deux thermostats pendant 5 ps. Ensuite, les thermostats sont éteints pour permettre le début de la phase 2 de l'AEMD. En conséquence, la température du bloc chaud (froid) diminue (augmente). Une température d'équilibre de 330 K est atteinte (Figure 5.5). Nous remarquons que cette température est différente de 300 K parce que les deux blocs chaud et froid ont différents nombre d'atomes, avec deux thermostats à 400 K pour le bloc chaud de 558 d'atomes (aSiO₂) et à 200 K pour le bloc froid de 252 d'atomes (aGST), ce qui donne :

$$T^{éq} = \frac{252 * T_1 + 558 * T_2}{810} \quad (5.1)$$

En remplaçant $T_1 = 200$ K, $T_2 = 400$ K, nous retrouvons la température d'équilibre ci-dessus. Le profil de la température moyennée dans l'intervalle [1-5] ps de la phase 2 de l'AEMD montre que la température est uniforme dans le bloc de aSiO₂, à une valeur de 379 K tandis qu'il est de forme sinusoïdale dans le aGST (voir la figure 5.6). Cela vient du contraste entre les conductivités thermiques, qui est de $\kappa = 0.6$ W m⁻¹K⁻¹ dans aSiO₂ pour la taille considérée, et de $\kappa = 0.085$ W m⁻¹K⁻¹ dans aGST pour la taille considérée.

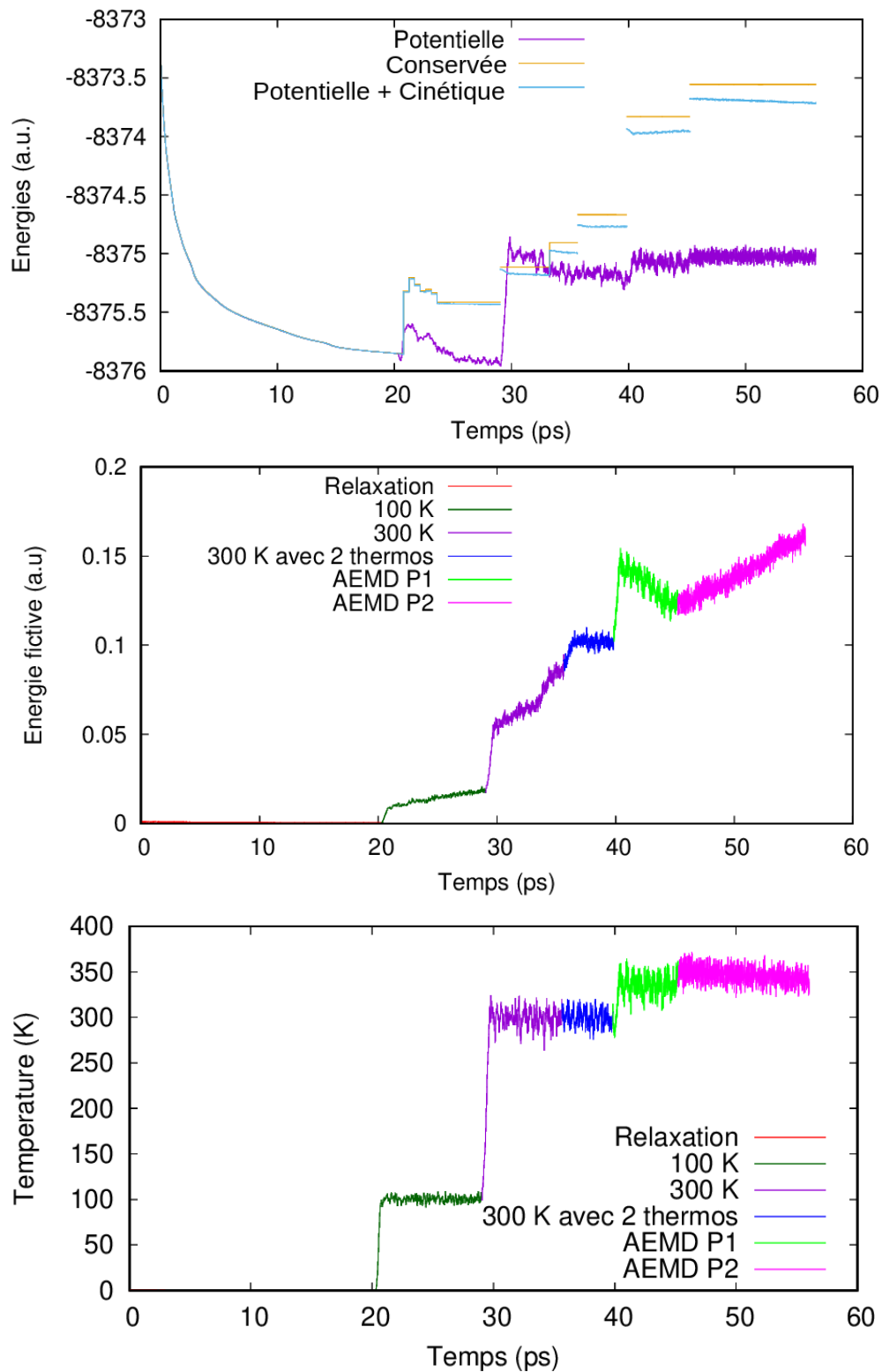


FIGURE 5.4 – Energies et température du système lors des différentes étapes de simulation.

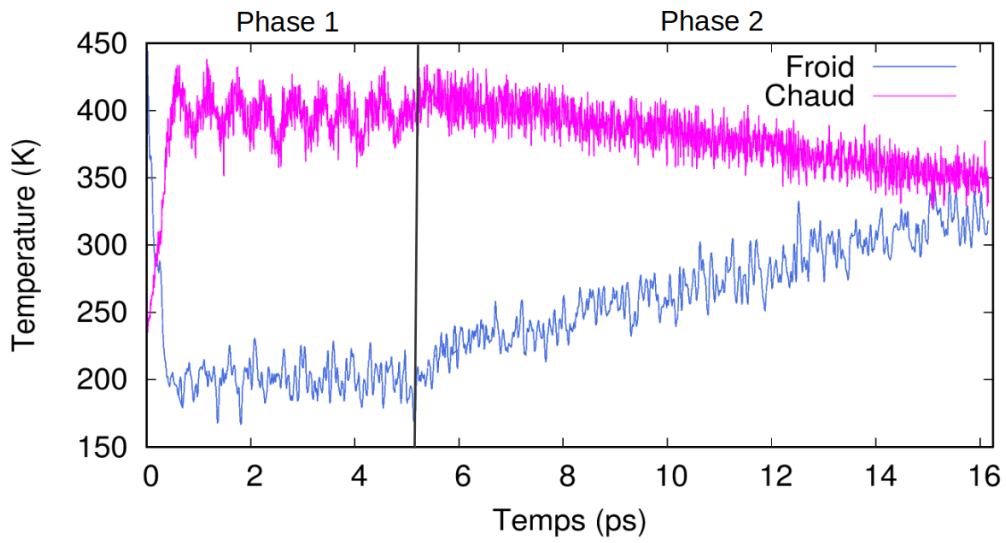


FIGURE 5.5 – Trajectoire des blocs chaud et froid dans la boîte aGST-aSiO₂.

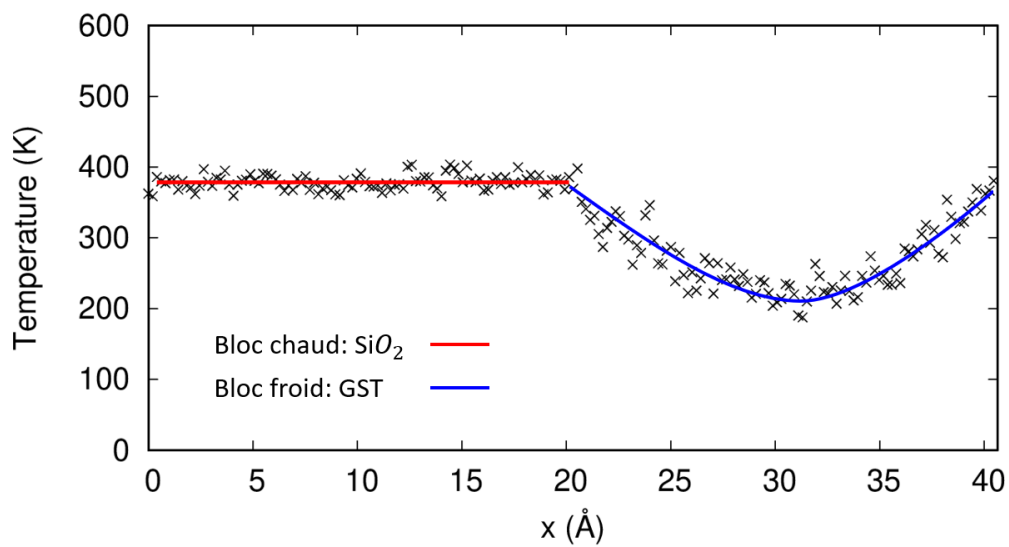


FIGURE 5.6 – Profil de température moyennée sur l'intervalle [1-5] ps de la phase 2 de la boîte aGST-aSiO₂ (points noirs). Ligne rouge : fit uniforme pour le bloc chaud, courbe bleu : fit sinusoïdal aux données pour le bloc froid.

5.4 Calcul de la résistance thermique d'interface et discussion

La différence de température entre les deux blocs au cours de la phase 2 de l'AEMD suit une décroissance exponentielle illustrée par la variation linéaire sur le graphique semi-logarithmique (Fig. 5.7). Le temps de décroissance τ est extrait par ajustement, ce qui donne $\tau = 7.1$ ps.

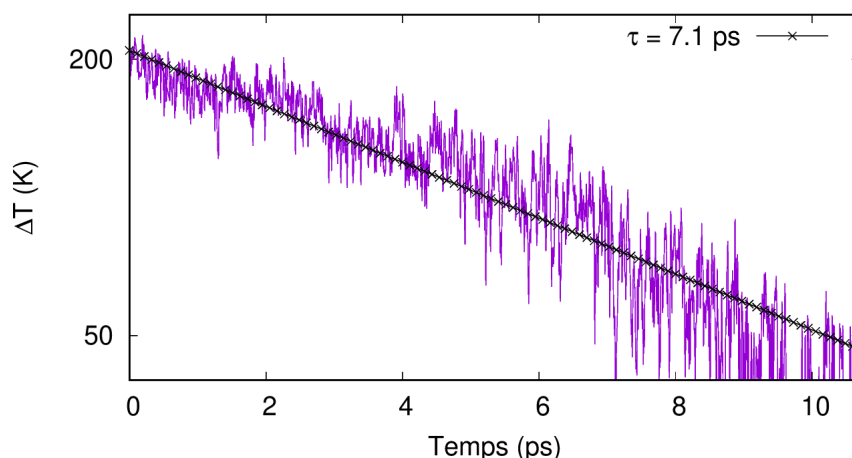


FIGURE 5.7 – Évolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid au cours de la phase 2 de l'AEMD avec un ajustement à une décroissance exponentielle (ligne noire). Boîte aGST-aSiO₂.

Pour calculer la résistance thermique d'interface, nous utilisons les valeurs de la conductivité thermique ci-dessus : $\kappa_1 = 0.085$ W m⁻¹K⁻¹ pour aGST et $\kappa_2 = 0.6$ W m⁻¹K⁻¹ pour aSiO₂, et les capacités thermiques de $C_1 = 1.7 \times 10^6$ JK⁻¹ pour aGST et $C_2 = 2.9 \times 10^6$ JK⁻¹ pour aSiO₂ où $C = 3NK_B\gamma_i/V$ ou γ_i est un facteur correctif à la loi de Dulong et Petit pour chaque matériau : $\gamma_{GST} = 1.365$ et $\gamma_{SiO_2} = 1.052$.

Ensuite, nous exploitons la relation entre la résistance thermique R_{Int} , la conductivité thermique et le temps de décroissance de l'équation 2.32 de la section 2.2.2.2.

C'est l'équation de second ordre suivante :

$$\begin{aligned}
& 2R_{\text{Int}}(\alpha_1\kappa_1 + \alpha_2\kappa_2)\sin(\alpha_1l_1 + \alpha_2l_2) + 2R_{\text{Int}}(\alpha_1\kappa_1 - \alpha_2\kappa_2)\sin(\alpha_1l_1 - \alpha_2l_2) \\
& + \left(\alpha_2\kappa_2R_{\text{Int}} + \frac{\alpha_2\kappa_2}{\alpha_1\kappa_1} + 1\right)\left(\alpha_1\kappa_1R_{\text{Int}} - \frac{\alpha_1\kappa_1}{\alpha_2\kappa_2} - 1\right)\cos(\alpha_1l_1 + \alpha_2l_2) \\
& + \left(-\alpha_2\kappa_2R_{\text{Int}} + \frac{\alpha_2\kappa_2}{\alpha_1\kappa_1} - 1\right)\left(\alpha_1\kappa_1R_{\text{Int}} - \frac{\alpha_1\kappa_1}{\alpha_2\kappa_2} + 1\right)\cos(\alpha_1l_1 - \alpha_2l_2) + 4 = 0 \quad (5.2)
\end{aligned}$$

où : $l_1 = l_2 = 20.32 \text{ \AA}$ et

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \sqrt{\frac{C_1}{\kappa_1\tau}} \\
\alpha_2 &= \sqrt{\frac{C_2}{\kappa_2\tau}}
\end{aligned}$$

En résolvant de manière numérique l'équation 5.2, nous obtenons une résistance d'interface R_{Int} égale à $5.2 \times 10^{-8} \text{ Km}^{-2}\text{W}^{-1}$. Une erreur statistique peut être estimée en prolongeant la phase 1 qui est suivie de sa phase 2 correspondante comme la figure 3.7 du chapitre 4, conduisant à une deuxième évaluation pour τ et R_{Int} . Nous avons prolongé la phase 1 pendant 2.5 ps et réalisé une seconde phase 2 (voir la figure 5.8). Pour cette deuxième fois, nous obtenons : $\tau = 8.0 \text{ ps}$ puis R_{Int} égale à $5.6 \times 10^{-8} \text{ Km}^{-2}\text{W}^{-1}$. Cela nous permet de calculer la valeur de la résistance thermique d'interface R_{Int} moyenne égale $(5.4 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ Km}^{-2}\text{W}^{-1}$.

La valeur obtenue est ensuite comparée aux mesures de Battaglia et al. [99], qui sont reportées sur la figure 5.9. En ce qui concerne l'amorphe, les auteurs donnent une valeur de $R_{\text{Int}}^{\text{exp}} = 5 \times 10^{-8} \text{ Km}^{-2}\text{W}^{-1}$ à une température similaire à celle de nos simulations. La valeur obtenue par dynamique moléculaire est donc en excellent accord avec cette valeur mesurée.

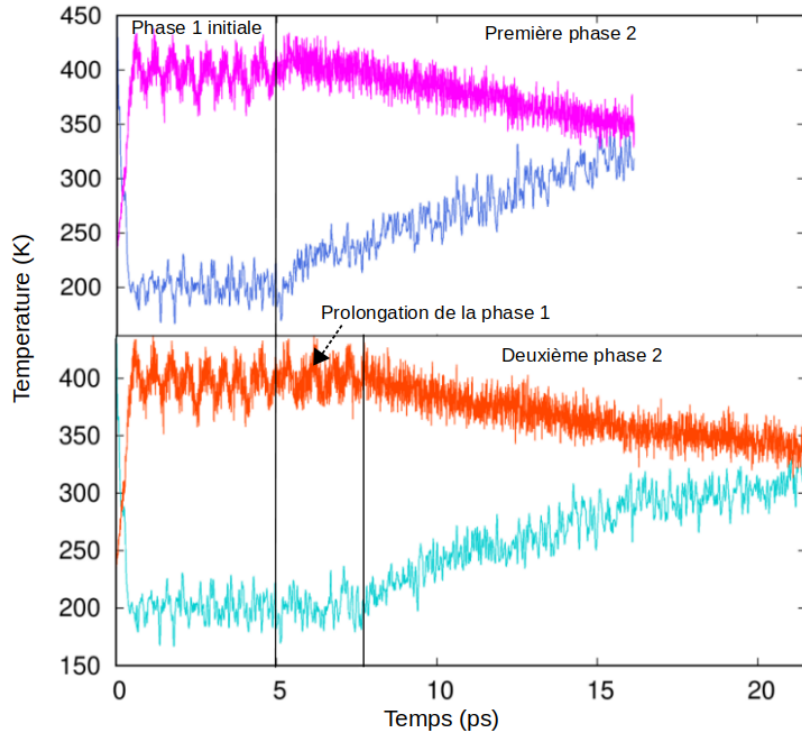


FIGURE 5.8 – Trajectoires des blocs chaud (rouge/orange) et froid (bleu/turquoise) dans la première/deuxième de l’AEMD (en haut/en bas).

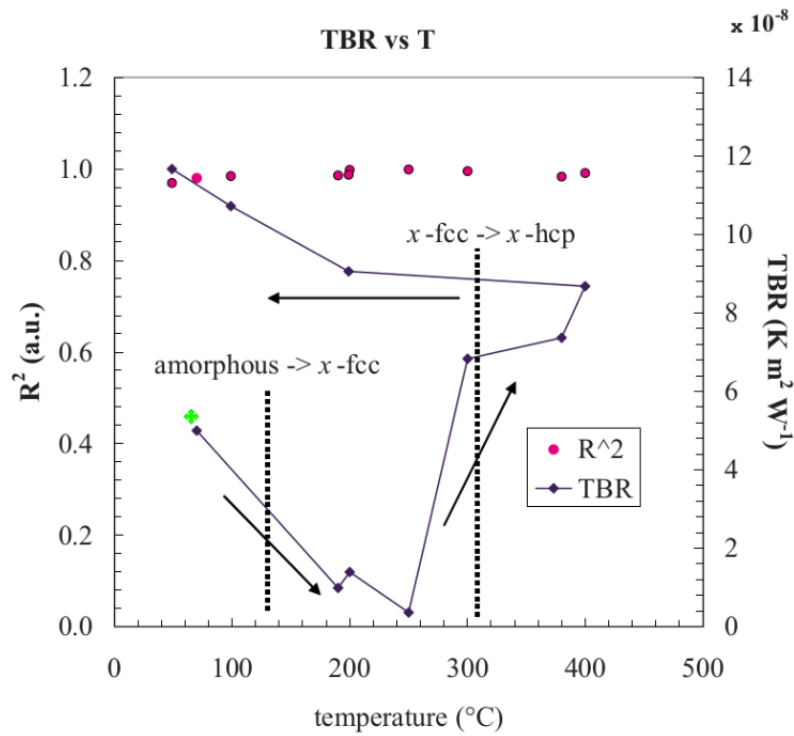


FIGURE 5.9 – Résistances thermiques à l’interface GST-SiO₂ mesurées en fonction de la température de la Réf. [99]. Le point vert est le résultat calculé en AEMD.

5.5 Conclusion

En conclusion, l'AEMD a été utilisée pour déterminer la résistances thermique à l'interface entre aGST et aSiO₂. La valeur obtenue est en excellent accord avec la mesure. Cela valide donc l'approche permettant d'exploiter l'AEMD pour le cas d'interface abrupte [46]. Par ailleurs, l'approche est étendue à une interface entre deux matériaux différents. Enfin, la comparaison est faite avec une valeur expérimentale de la littérature publiée sur le même système. Cet accord quantitatif peut être attribué à l'utilisation de trajectoires obtenues en dynamique moléculaire ab initio, une approche qui avait jusqu'à présent montré une très bonne prédictivité en ce qui concerne la détermination des conductivités thermiques, et qui montre avec ce résultat que la prédictivité s'étend au cas des résistances thermiques d'interface.

Ce résultat permet de quantifier le transport thermique au niveau de l'interface GST-SiO₂, ce qui est très utile pour optimiser les performances des mémoires à changement de phase. Concernant les perspectives, on peut inverser des blocs chaud et froid pour consolider des calculs.

Conclusion et perspectives

Pendant ma thèse, j'ai calculé des résistances thermiques d'interface et la conductivité thermique de différents nanosystèmes. J'ai démontré que le principe de l'AEMD peut être appliqué à des matériaux décrits par dynamique moléculaire *ab initio* dans les nanosystèmes bien que ces méthodes soient demandeuses en temps de calcul.

Les chapitres 1 et 2 ont servi à poser les éléments théoriques de la dynamique moléculaire *ab initio* et de l'étude du transport thermique avec l'AEMD. Dans le chapitre 2, j'ai donné les généralités de théorie de la fonctionnelle de la densité, de la dynamique moléculaire *ab initio* ainsi que les détails de l'approche de Car-Parrinello qui est utilisée dans ma thèse.

Ensuite, dans le chapitre 2, la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre a été présentée. J'ai donné la dérivation de l'équation de la chaleur et sa solution analytique en régime transitoire, qui me sert pour analyser les résultats de simulation, pour extraire des conductivités thermiques et résistances thermiques dans l'approximation "Lumped capacitance" et dans le cas générale. Puis j'ai présenté la mise en oeuvre de l'AEMD en dynamique moléculaire CP et détaillé les étapes principales de simulation pour obtenir les propriétés thermiques des nanosystèmes étudiés.

Dans le chapitre 3, j'ai appliqué la méthodologie des chapitres 1 et 2 pour calculer des résistances thermiques de couches moléculaires interfaciales. J'ai étudié la dépendance de la résistance thermique de l'interface moléculaire en fonction de la longueur des molécules faisant des liaisons covalentes avec les réservoirs. Ensuite, j'ai étudié le système avec liaison hydrogène.

Je me suis aussi intéressée à la conductivité thermique du SiO₂ amorphe, et en particulier d'une boîte cubique de côté égal à 20.3 Å dans le chapitre 4. La conductivité

thermique a été comparée avec d'autres calculs. J'ai montré que la conductivité thermique du SiO_2 amorphe ne dépend pas de la section perpendiculaire à la direction du transport thermique. Ce calcul est une étape intermédiaire pour que je puisse calculer la résistance thermique d'interface entre deux matériaux différents aGST et a SiO_2 dans le dernier chapitre. Le résultat obtenu est en très bon d'accord avec la littérature et permet de quantifier le transport thermique au niveau de l'interface GST- SiO_2 . Ce résultat permet de valider la méthode.

Nous nous rendons compte que la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre permet généralement d'étendre les investigations à la dynamique moléculaire *ab initio* et aussi de caractériser de manière quantitative les propriétés thermiques de matériaux. Les perspectives de ces travaux sont tout d'abord l'étude d'autres nanostructures. Dans le cas du calcul de la résistance thermique d'une couche moléculaire interfaciale avec liaison hydrogène, on peut étudier les semi-conducteurs organiques en utilisant des paires de polymères d'un système 3D. Pour l'interface entre aGST - a SiO_2 , après avoir inversé les blocs chaud et froid pour consolider les calculs, on peut développer le calcul des systèmes des différentes tailles ainsi que rendre le modèle plus grand et plus proche de l'expérience.

Bibliographie

- [1] P. Carloni, U. Rothlisberger, and M. Parrinello, *Acc. Chem. Res.* **6**, 455–464 (2002).
- [2] R. Iftimie, P. Minary, and M. E. Tuckerman, *PNAS* **102**, 6654–6659 (2005).
- [3] D. Marx and J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics - Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, First published in print format 2009.
- [4] M.A. Pasquinelli and Y. G. Yingling, *Molecular Dynamics Simulations of Nano-Bio Materials*, Bhushan B. (eds) Encyclopedia of Nanotechnology. Springer, Dordrecht, 2012.
- [5] E. Paquet and H. L. Viktor, *Hindawi Advances in Chemistry Advances in Chemistry*, 9839641 (2018).
- [6] Yoshiyuki Kawazoe, *Bull Mater Sci* **22**, 735–739 (1999).
- [7] Y. Ikeda, B. Grabowski and F. Körmann, *Materials Characterization* **47**, 464–511 (2019).
- [8] A. A. L. Michalchuk, M. Trestman, S. Rudić, P. Portius, P. T. Fincham, C. R. Pulham and C. A. Morrison, *J. Mater. Chem. A* **7**, 19539 (2019).
- [9] S. Amokrane, A. Ayadim, and L. Levrel, *Journal of Applied Physics* **118**, 194903 (2015).
- [10] A. F. Harper, M. L. Evans, J. P. Darby, B. Karasulu and C. P. Koçer, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **64**, 103–118 (2020).
- [11] Y.G. Kang, I-H. Lee, M.J Han, and K. J. Chang, *Phys. Rev. Materials* **5**, 104802 (2021).

- [12] J.P. Gwinn, R.L. Webb, *Microelectronics Journal* **34**, 215-222 (2003).
- [13] A. Bar-Cohen, K. Matin, S. Narumanchi, *J. Electron. Packag.* **137**, 040803 (2015).
- [14] R.J. Warzoha, D. Zhang, G. Feng, A. SFleischer, *Carbon* **61**, 441-457 (2013).
- [15] A. N. Smith, N. R. Jankowski, L. M. Boteler, *J. Heat Transfer.* **138**, 041301 (2016).
- [16] M. Samarasa and M. Victoria, *materialstoday* **11**, 54-62 (2008).
- [17] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [18] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6**, 602-607, 1927.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, (3B): B864–B871 (1964).
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, (4A):A1133–A1138 (1965).
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [23] Renato Colle and Oriano Salvetti,
- [24] James C. Phillips, *Phys. Rev.* **112**, 685 (1958).
- [25] James C. Phillips and Leonard Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [26] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [27] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [28] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [29] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [30] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Physik*, 4 Folge (1927).
- [31] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [32] See <http://www.cpmd.org>, copyright 2000-2019 conjointement par IBM Corp. et par Max Planck Institute, Stuttgart.
- [33] Seminaire de Mauro Boero, First Principle Molecular Dynamics : A short, incomplete and quick introduction, 19/3/2021.

- [34] Sébastien Le Roux, Basic tutorial to CPMD calculations, IPCMS, March 23, 2016.
- [35] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, *Phys. Rev. A* **44**, 6334–6347 (1991).
- [36] S. Nosé, *Molecular Phys.* **52**, 255 (1984).
- [37] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [38] E. Lampin, P. L. Palla, P. A. Francioso, and F. Cleri, *J. Appl. Phys.* **114**, 033525 (2013).
- [39] K. Termentzidis, Nanostructured Semiconductors : Amorphisation and Thermal Properties , Chapter 8, PanStanford, 1st edition, 2017.
- [40] H. Zaoui, P.L. Palla, F. Cleri, and E. Lampin, *Phys. Rev. B* **94**, 054304 (2016).
- [41] T. Q. Duong, A. Bouzid, C. Massobrio, G. Ori, M. Boero and E. Martin, *RSC Adv.* **11**, 10747-10752 (2021).
- [42] A. Bouzid, H. Zaoui, P-L. Palla, G-Ori, M. Boero, C. Massobrio, F. Clerib and E. Lampin, *Phys. Chem. Chem. Phys* **19**, 9729 (2017).
- [43] A. Bouzid, H. Zaoui, P. L. Palla, G. Ori, M. Boero, C. Massobrio, F. Cleri, and E. Lampin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9729 (2017).
- [44] E. Martin, P-L. Palla, F. Cleri, A. Bouzid, G. Ori, S. Le Roux, M. Boero, C. Massobrio, *Journal of Non-Crystalline Solids* **498**, 190-193 (2018).
- [45] T-Q. Duong, C. Massobrio, G. Ori, M. Boero, and E. Martin, *Phys. Rev. Materials* **3**, 105401 (2019).
- [46] P. L. Palla, S. Zampa, E. Martin, F. Cleri, *Int. J. Heat Mass Transf.* **131**, 932–943 (2019).
- [47] E. Martin, G. Ori, T-Q. Duong, M. Boero and C. Massobrio, *J. Non-Cryst. Solids* **581**, 121434 (2022).
- [48] A. J. H. McGaughey and M. Kaviani, *Phys. Rev. B* **69**, 094303 (2004).
- [49] W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, N. Mingo, *Comput. Phys. Commun.*, **185** (6), pp. 1747-1758 (2014)
- [50] A. J. H. Frijns, S. V. Nedeia, A. J. Markvoort, A. A. van Steenhoven and P. A. J. Hilbers, *Computational Science-ICCS 2004*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 661-666.

- [51] Sebastian G. Volz and Gang Chen, *Phys. Rev. B* **61**, 2651 (2000).
- [52] E. Lampin and C. Krzeminski, *Journal of Applied Physics* **109**, 123509 (2011).
- [53] K. Termentzidis, T. Barreateau, Y. Ni et al., *Phys. Rev. B* **87**, 125410 (2013).
- [54] S. Merabia and K. Termentzidis, *Phys. Rev. B* **89**, 054309 (2014).
- [55] J. Kahlen, C. Peter and D. Donadio, *CrystEngComm* **17**, 6863-6867 (2015).
- [56] A. Marcolongo, P. Umari and S. Baroni, *Nature Physics* **12**, 80–84(2016).
- [57] P. C. Howell, *J. Chem. Phys.* **137**, 224111 (2012).
- [58] M. G. Pala and A. Cresti, *J. Appl. Phys.* **117**, 084313, (2015).
- [59] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965).
- [60] J. Tang, H.T. Wang, D.Y. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T P. Russell, and P. Yang, *NanoLetters* **10**, 4279-83 (2010).
- [61] Fundamentals of Heat and Mass Transfer (6th Edition), Frank P. Incropera, David P. DeWitt, Theodore L. Bergman and Adrienne S. Lavine, John Wiley et Sons, 2007 (ISBN : 978-0-471-45728-2).
- [62] L. Hu, L. Zhang, M. Hu, J.-S. Wang, B. Li and P. Keblinski, *Phys. Rev. B* **55**, 235427 (2010).
- [63] Z.Y. Ong and E. Pop, *J. Appl. Phys* **108**, 103502 (2010).
- [64] T. Luo and J. R. Lloyd, *J. Appl. Phys.* **109**, 034301 (2011).
- [65] Z. Liang, K. Sasikumar, and P. Keblinski, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 065901 (2014).
- [66] Y. Wang, Y. Cao, K. Zhou, and Z. Xu, *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 700355 (2017).
- [67] R. Y. Wang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173113 (2006).
- [68] L. Costelle, P. Jalkanen, Minna T. Raisanen, L. Lind, R. Nowak and J. Raisenen, *J. Appl. Phys.* **110**, 114301 (2011).
- [69] K. H. Baloch, N. Voskianian, M. Bronsgeest and J. Cumings, *Nature Nanotechnology* **7**, 316(2012).
- [70] M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill and P. V. Braun, *Nature Materials* **11**, 502 (2012).

- [71] P. J. O'Brien, S. Shenogin, J. Liu, et al., *Nature Materials* **12**, 118 (2013).
- [72] M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill and P. V. Braun, *Nature Materials* **11**, 502(2012).
- [73] T. Meier, F. Menges, P. Nirmalraj, H. Höscher, H. Riel and B. Gotsmann, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 060801 (2014).
- [74] I. Krupa, I. Novák, and I. Chodák, *Synth. Met.* **145**, 245–252 (2004).
- [75] J. Gu, Q. Zhang, J. Dang, J. Zhang, and Z. Yang, *Polym. Eng. Sci.* **49**, 1030–1034 (2009).
- [76] J. Yu, B. Sundqvist, B. Tonpheng, and O. Andersson, *Polymer* **55**, 195–200 (2014).
- [77] S. Grimme, *J. Comput. Chem* **27**, 1787 (2006).
- [78] K. E. Riley, M. Pitonak, P. Jurecka, and P. Hobza, *Chem. Rev.* **110**, 5023 (2010).
- [79] T. Bucko, J. Hafner, S. Lebegue, and J. G. Angyan, *J. Phys. Chem. A* **43**, 114:11814 (2010).
- [80] M. P. Andersson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19118-22 (2016).
- [81] Pier Luigi Silvestrelli, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 053002 (2008).
- [82] P.L. Silvestrelli, E. Martin, M. Boero, A. Bouzid, G. Ori, C. Massobrio, *J. Phys. Chem. B* **49**, 124 (2020).
- [83] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **B33**, 2615-2619 (1977).
- [84] J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 22, 5604 (1998).
- [85] G.H. Kim, D. Lee et al., *Nature Materials* **14**, 295–300 (2015).
- [86] Eduardo R. Cruz-Chu, Aleksei Aksimentiev, and Klaus Schulten, *J. Phys. Chem. B* **43**, 110, 21497–21508 (2006).
- [87] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **79**, 064202 (2009).
- [88] Q. Mei, C. J. Benmore, S. Sen, R. Sharma, and J. L. Yarger, *Phys. Rev. B* **78**, 144204 (2008).
- [89] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, *Nature* **399**, 758–761 (1999).

- [90] S. Eränen, Chapter 6 Thin Films on Silicon, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier 2015.
- [91] H. Zhang, G. Arutchelvan, J. Meersschaut, A. Gaur, T. Conard, H. Bender, D. Lin, I. Asselberghs, M. Heyns, I. Radu, et al., *Chemistry of Materials* **29**, 6772 (2017).
- [92] S.S Nekrashevich, V.A Gritsenko, *Phys. Solid State* **56**, 207–222 (2014).
- [93] S. W.Glunz, F. Feldmann, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **185**, 260-269, (2018).
- [94] L. Zur, L.T.N Tran, D. Massella, A. Vaccari, A. Chiappini, et al., *Proc. SPIE 10914, Optical Components and Materials XVI*, 1091411 (2019).
- [95] R. Anufriev, S. Tachikawa, S. Gluchko, Y. Nakayama, T. Kawamura, L. Jalabert, and M. Nomura, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 093103 (2020).
- [96] A. J. Griffin Jr. and F. R. Brotzen, *Journal of Applied Physics* **75**, 3761 (1994).
- [97] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. McGaughey, and J. A. Malen, *Nature Communications* **4**, 1640 (2013).
- [98] J.-L. Battaglia, I. De, A. Saci, A. Kusiak and V. Sousa, *J. Phys.: Conf. Ser.* **745**, 032098 (2016).
- [99] J.-L. Battaglia, A. Kusiak, V. Schick, A. Cappella, C. Wiemer, M. Longo, and E. Varesi, *Journal of Applied Physics* **107**, 044314 (2010).
- [100] P. Jónvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps and M. A. Webb, *Phys. Rev. B* **77**, 035202 (2008).
- [101] S.-N. Zhang, J. He, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, T.M. Tritt, *J. Non-Crystal. Solids* **355**, 79-83 (2009).
- [102] A. Pedone, G. Malavasi, M.C. Menziani, A.N. Cormack, U. Segre, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11780–11795 (2006).
- [103] M. Bertani, M.C. Menziani, A. Pedone, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 045602 (2021).
- [104] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, W. Kob, *Europhys. Lett.* **82**, 17001 (2008).
- [105] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, W. Kob, *Comput. Mater. Sci* **124**, 323–334 (2016).
- [106] F. X. Alvarez and D. Jou, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 083109 (2007).

- [107] S.-N. Zhang, J. He, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, and T. M. Tritt, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 79 (2009).
- [108] C. Peng, L. Cheng and M. Mansuripur, *J. Appl. Phys.* **82**, 4183–4191 (1997).
- [109] V. Giraud, J. Cluzel, V. Sousa, A. Jacquot, A. Dauscher, B. Lenoir, H. Scherrer and S. Romer, *J. Appl. Phys.* **98**, 013520 (2005).
- [110] J. L. Bosse, M. Timofeeva, P. D. Tovee, B. J. Robinson, B. D. Huey and O. V. Kolosov, *J. Appl. Phys.* **116**, 134904 (2014).
- [111] Geoffrey W. Burra, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **28**, 223 (2010).
- [112] J. Shen, S. Lv, X. Chen, T. Li, S. Zhang, Z. Song, and M. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5336–5343 (2019).
- [113] R. Simpson, P. Fons, A. Kolobov et al. *Nature Nanotech* **6**, 501–505 (2011).
- [114] J.L. Bosse, I. Grishin, B.D. Huey and O.V. Kolosov, *J. Appl. Phys* **121**, 135102 (2021)).
- [115] B. J. Kooi and M. Wuttig, *Adv. Mater.* **32**, 1908302 (2020)).
- [116] M. Baloi , D. Wamwangi, B. A. Mathe et al., *Applied Surface Science* **314**, 151-157 (2014)).
- [117] E.-K. Kim, S.-I. Kwun, S.-M. Lee, H. Seo, J.-G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3864 (2000).
- [118] T. Sun ; F. Liu, J. Guo, G. Han, Y.A Zhang, *Materials* **14**, 460 (2021).
- [119] P. Jónvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps and M. A. Webb, *Phys. Rev. B* **77**, 035202 (2008).
- [120] P. E. Blöchl and M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **45**, 9413 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.9413>