

Prédiction de la conductivité thermique de nanostructures

Konstantinos TERMENTZIDIS^{1,*}, Valentin JEAN¹, Carolina ABS DA CRUZ², Samy MERABIA³, Sébastien FUMERON¹, Patrice CHANTRENNE⁴, Sebastian VOLZ⁵ et David LACROIX¹

¹LEMETA UMR-7563, Un. Lorraine-CNRS, 54506 Vandœuvre Les Nancy

²LITEN, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble

³ILM UMR-5306, Un. Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne

⁴MATEIS UMR-5510, INSA Lyon-CNRS, 69621 Villeurbanne

⁵EM2C UPR-288, Ecole Centrale Paris-CNRS, 92295 Châtenay-Malabry

RESUME

Cet article propose un état de l'art des différentes méthodes de prédiction de la conductivité thermique (nm): La Dynamique Moléculaire en équilibre et hors équilibre, la Théorie Cinétique des Gaz et la résolution de l'Equation de Transport de Boltzmann avec la méthode de Monte-Carlo. Nous exposons quelques résultats de l'emploi de ces outils pour les super-réseaux, les nanofils et les nanofils. A l'échelle nm, les propriétés thermiques, changent énormément par rapport aux matériaux dits massifs, ce qui rend indispensable le développement d'une physique plus adaptée.

1. INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décennies, les progrès rapides réalisés dans le domaine des technologies de nano-fabrication ont permis la conception de nanostructures (nanofils, nano-objets et super-réseaux) susceptibles d'être intégrées dans des dispositifs micro-électroniques, thermoélectriques et photovoltaïques (figure-1). Avec cette course à la miniaturisation, le transport de la chaleur dans ces systèmes nanométriques est devenu un enjeu important sur les plans fondamental et appliqué. Pour les problèmes liés à l'énergie, l'ingénierie thermique détermine l'efficacité, la durée de vie et le coût de ces dispositifs. Des températures ou des gradients de température excessifs peuvent conduire à différents types de défaillances. Par conséquent, afin d'accroître la fiabilité et la durée de vie de ces dispositifs le contrôle des flux de chaleur¹ est devenu une nécessité. Un autre domaine concerné est la problématique émergente appelée « phononique », où l'on envisage la conception de composants fonctionnant non plus grâce aux électrons, mais aux phonons (diodes thermiques, portes logiques et mémoires thermiques). Indéniablement, en réduisant la taille de tous les composants, la dissipation de chaleur à l'échelle nanométrique est devenue un verrou technologique très important. L'aspect théorique est vital pour la conception et le design de nouveaux matériaux², pour des dispositifs thermoélectrique à haute efficacité³ et pour comprendre et contrôler la dissipation de chaleur à travers des dispositifs micro et nanoélectroniques⁴. La thermodynamique classique, qui permet de traiter des matériaux massifs à la température ambiante, n'est pas capable de décrire le comportement de phonons⁵ à l'échelle nanométrique⁶. Par exemple, les modèles classiques ne permettent pas d'estimer

correctement la conductance thermique des nanotubes de carbone^{7,8} et des nanofils à basse température⁹.

Du point de vue microscopique, les porteurs de chaleurs sont les électrons et les phonons. Les premiers prédominent dans les matériaux métalliques et les seconds dans des matériaux semi-conducteurs et isolants. Le couplage électrons-phonons peut jouer aussi un rôle important, mais l'intégration de ce type d'interaction dans les simulations est difficile et plusieurs équipes au niveau international travaillent sur ce sujet. Dans cet article, ne sont traités que des matériaux semi-conducteurs pour lesquels les phonons sont considérés comme les seuls porteurs de chaleur.

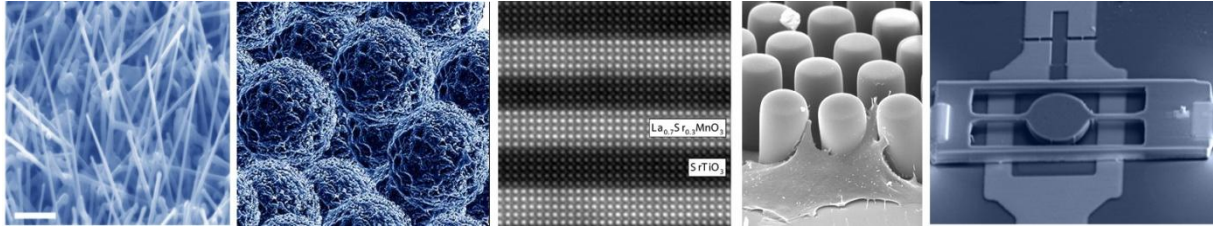


Figure-1 : Exemples de nanostructures et de matériaux nanostructurés. De gauche à droite : nanofils, nanoparticules, super-réseaux, intégration de nano-objets, Nano-Systèmes-Electronique-Mécanique

Les études expérimentales à ces échelles ne sont pas toujours disponibles ou appropriées. Cela rend la modélisation et la simulation numérique indispensables pour l'exploration de nouveaux phénomènes observés à l'échelle atomique. Il existe différentes méthodes pour la prédiction des propriétés thermiques à l'échelle submicronique. En commençant par les plus petites dimensions temporelles et spatiales les différentes méthodes identifiées sont : la simulation à l'échelle atomique, les méthodes mésoscopiques et finalement les méthodes de type milieu continu. En ce qui concerne l'utilisation, ou non, de paramètres externes (ou ajustables), il existe deux classes de techniques :

- Les approches ab-initio ; il s'agit de méthodes qui n'utilisent que des constantes fondamentales de la physique et qui sont donc supposée « exactes »,
- Les approches semi-empiriques ; ce sont des techniques reposant sur un formalisme physique fin mais où certains paramètres ne sont accessibles que par l'expérimentation ou les calculs ab-initio. Il s'agit notamment de la Dynamique Moléculaire, la Dynamique de Réseaux, la résolution de l'Equation de Transport de Boltzmann par la méthode de Monte-Carlo ou les fonctions de Green et la Théorie Cinétique des Gaz.

2. CALCULS DES PROPRIETES THERMIQUES

Parmi les différentes méthodes mentionnées auparavant, nous allons détailler la Dynamique Moléculaire (DM), la Théorie Cinétique des Gaz (TCG) et la méthode de Monte-Carlo (MC). Toutes ces techniques sont semi-empiriques. La DM est adéquate pour décrire les nanostructures de très petites dimensions, car elle ne requiert que la connaissance du potentiel interatomique. Ce dernier est facilement accessible par des calculs ab-initio. Les autres méthodes ont besoin de relations de dispersions du temps de relaxation pour les phonons (décrivant les mécanismes collisionnels), un paramètre qu'il n'est pas toujours facile

à déterminer. En revanche, elles sont adaptées à des structures de tailles mésoscopiques qui ne peuvent être simulées que avec la DM compte tenu de la durée des calculs.

2.1. Dynamique moléculaire

La DM est une technique numérique, qui permet de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique¹⁰. Le développement de cette méthode date des années 50¹¹. L'évolution temporelle de la position des atomes est résolue avec l'intégration numérique de l'équation du mouvement de Newton. Son intégration est souvent faite avec l'algorithme de Verlet¹², qui prédit la position des atomes au temps. Le système étudié est modélisé par un ensemble de masses ponctuelles qui représentent des atomes. A chaque atome est associée une masse, une position, une vitesse et une accélération. La connaissance des potentiels d'interaction entre atomes est indispensable à la simulation. Il existe deux techniques principales pour prédire la conductivité thermique avec la DM : l'approche à l'Equilibre (EMD) qui est basée sur la méthode Green-Kubo et l'approche Hors-Equilibre (NEMD)¹³ qui est basée sur la loi de Fourier.

Dynamique moléculaire en équilibre (EMD) : Suivant les relations de Green-Kubo, la conductivité thermique peut être reliée à l'intégrale temporelle de l'autocorrélation du vecteur flux thermique¹⁴.

Dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) : La méthode NEMD, ou méthode directe, est similaire, dans le principe, à l'expérience des « plaques-chaudes gardées » souvent utilisée pour la mesure de la conductivité thermique. Un gradient de température est imposé à travers la structure à étudier qui induit un flux de chaleur constant en régime permanent. La conductivité thermique est calculée en utilisant la loi de Fourier à partir du profil de température et du flux de chaleur.¹⁵ Shelling a propose une méthode pour corriger les effets de taille induits par la modélisation d'un domaine atomique limité¹⁶.

2.2. Théorie Cinétique des Gaz pour les phonons

La TCG appliquée aux phonons est une méthode numériquement très efficace, basée sur la résolution l'Equation de Transport de Boltzmann. Avec la TCG on peut obtenir, avec une bonne précision, la description de phénomènes hors équilibre comme le transport de la chaleur. On peut étudier des micro et nano-systèmes de tailles réelles. Les paramètres d'entrée sont les relations de dispersion de phonons et leur temps de relaxation¹⁷. La conductivité thermique est calculée à partir des phonons appartenant à toutes les branches de polarisation et de vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin.

En considérant les phonons comme un gaz de particules la théorie cinétique des gaz peut être utilisée pour calculer la conductivité thermique. Les phonons sont caractérisés par un libre parcours moyen, Λ , et un temps de relaxation, τ , un vecteur d'onde, une vitesse de propagation et une énergie (dérivés des courbes de dispersion $v=d\omega/dK$ et $E = \hbar\omega$). Le nombre de phonons est donné par la fonction de distribution de Planck. La conductivité thermique est la somme de la contribution au transfert de chaleur de chaque phonon :

La méthode permet un calcul très rapide de la conductivité thermique pour des géométries simples (fils, films, lisses ou rugueux, particules mais aussi matériaux nanoporeux) pour des dimensions variant de quelques nanomètres au matériau massif, des basses aux hautes températures.

2.3. Méthode de Monte-Carlo

Les méthodes de MC résolvent l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons sur la base d'échantillonnage aléatoires à différentes étapes de la modélisation¹⁸. Dans la plupart des systèmes utilisés, un suivi des phonons est réalisé dans une structure à géométrie choisie. Les phonons sont échantillonnés de plusieurs manières: en fréquence (ou pulsation), en nombre d'onde ou encore en libre parcours moyen. Dans la plupart de ces études, seuls les phonons acoustiques (vibrations en phase) sont considérés, les phonons optiques ne participant pas (ou faiblement) au transport. Néanmoins, des études récentes montrent qu'aux petites échelles il serait indispensable de modéliser également les phonons optiques¹⁹, notamment pour traiter le problème du couplage électron-phonon particulièrement important en micro-électronique. La technique de MC peut s'avérer utile pour estimer la résistance thermique de contact, dite de Kapitza²⁰. Celle-ci traduit la « difficulté » de la chaleur à passer d'un milieu à un autre. Les probabilités pour un phonon de passer d'un milieu à un autre sont alors évaluées à partir des densités d'état accessibles de part et d'autres en prenant en compte les courbes de dispersion.

3. Exemples

3.1. Super-réseaux (Si/Ge)

Les super-réseaux (SR) sont des structures composées d'une alternance périodique de deux couches minces. Ils ont des propriétés physiques assez particulières par rapport l'état massif des matériaux qui les composent (ex. faible conductivité thermique²¹), ce qui en fait de bons candidats pour des applications thermoélectriques²² et optiques. Les paramètres qui peuvent affecter la conductivité thermique sont la température, la rugosité des interfaces, le désaccord de deux mailles cristallines, la périodicité du SR. Ce dernier paramètre peut changer les relations de dispersion de phonons du fait du repliement de la zone de Brillouin²³. Les résultats concernant la conductivité thermique calculée par DM de super-réseaux avec des interfaces lisses et rugueuses sont présentés ci-dessous.

Conductivité thermique en fonction de la périodicité (DM) : Chen et al (2005)²⁴, avec la méthode NEMD, ont simulé la conductivité thermique de SR avec des interfaces lisses en changeant le rapport de masse des deux matériaux qui le constituent (Figure 2). Ils ont montré qu'il existe un minimum de la conductivité thermique pour de périodes très faibles (quelques couches atomiques) quand le libre parcours moyen des phonons est du même ordre de grandeur que la période de SR.

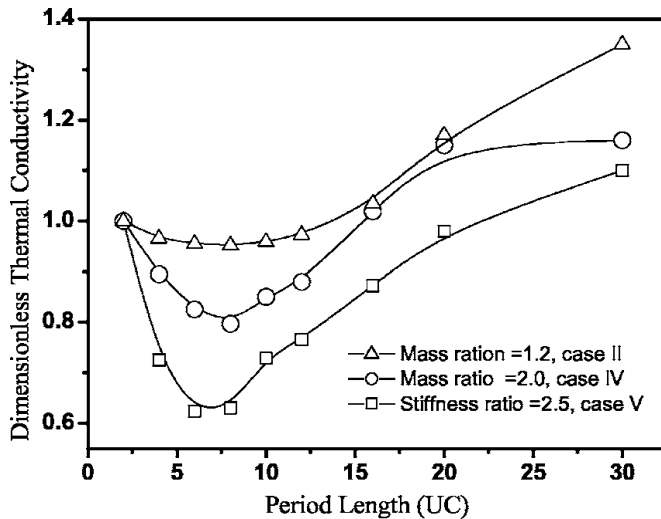


Figure 2. Conductivité thermique de super-réseaux pour différents rapport de masse. Le rapport de masse 2 correspond aux super-réseaux de type Si/Ge. Figure tirée de l'article de Y.Chen et al 2005.

Conductivité thermique en fonction de la rugosité de l'interface (DM) : Le même type de SR (Si/Ge) a été simulé avec de potentiel Lennard-Jones. L'effet de la hauteur des rugosités sur la conductivité thermique a été obtenu par les méthodes NEMD et EMD. Les interfaces ont été modélisées par des triangles isocèles périodiques, et la conductivité thermique parallèle et perpendiculaire aux interfaces est donnée figure 3. Les auteurs ont montré que la différence de conductivité thermique dans chacune des deux directions diminue lorsque la hauteur des rugosités augmente. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces rugueuses et à l'augmentation de la résistance de Kapitza. Ce résultat est important pour les dispositifs thermoélectriques.

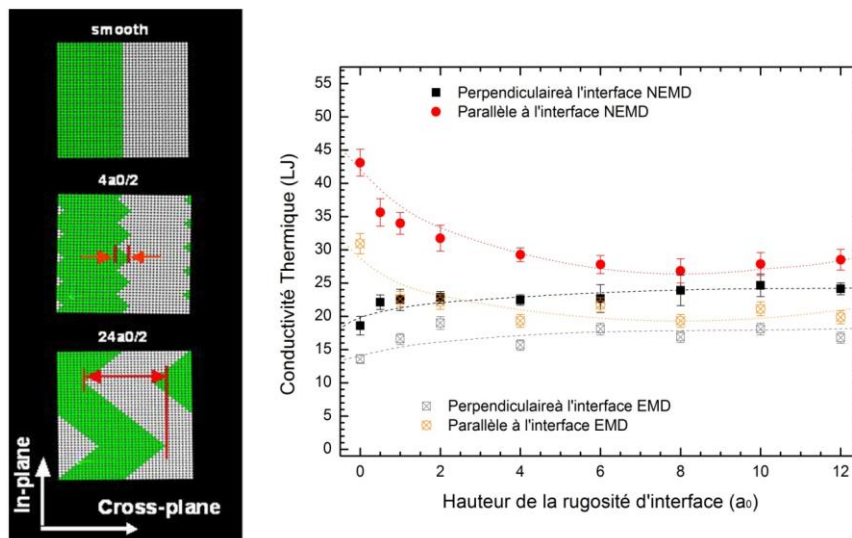


Figure 3 : Modélisation d'interfaces lisses et rugueuses (gauche) et conductivité thermique parallèle et perpendiculaire aux interfaces du SR en fonction de la hauteur des interfaces. Calculs obtenus par les méthodes EMD et NEMD (droite). Figure tirée de Termentzidis^{25,26}

Rajabpour et al (2011)²⁷ ont également étudié l'effet des aspérités d'interface sur la conductivité thermique parallèlement aux interfaces (avec le potentiel Lennard-Jones et la méthode EMD). La figure 4 donne la conductivité thermique en fonction la rugosité pour trois

angles différents. On observe que la conductivité thermique diminue quand la hauteur des interfaces augmente.

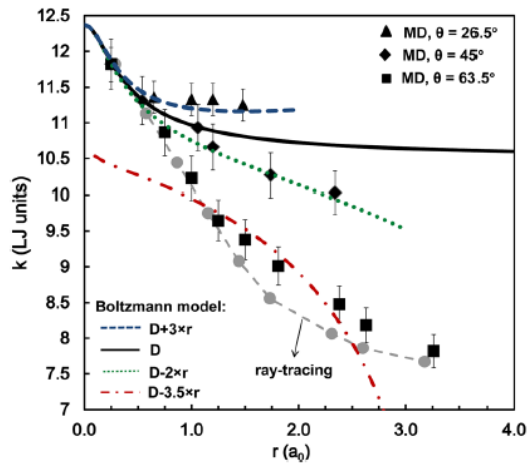


Figure-4 : Conductivité thermique de super-réseaux en fonction de la hauteur des rugosités pour trois angles différents. Les résultats par dynamique moléculaire (points noir) sont comparés avec ceux d'un modèle de Boltzmann. Figure tirée de Rajabpour et al 2011.

Conductivité Thermique en fonction de la température (MC) : La détermination numérique de la conductivité thermique d'un super-réseau Si/Ge peut également être envisagée à l'aide de la méthode de Monte Carlo utilisée pour la résolution de l'ETB. Pour cela, il est nécessaire de modéliser les interfaces Si/Ge et Ge/Si et en particulier la probabilité de passage d'un phonon de fréquence et polarisation donnée d'un matériau à l'autre. En utilisant cette approche, du silicium est implémenté sur une partie de l'épaisseur de nanofilms, le reste est complété par du germanium et vice-versa. La figure 5 (V. Jean SFT 2013) donne les profils de température et du flux obtenus une fois le régime stationnaire atteint dans un film d'épaisseur $1\mu\text{m}$, divisé en deux parties égales de Ge et Si. Cette étude préliminaire, montre que la MC utilisée jusqu'à présent pour des nanostructures constituées d'un seul matériau peut également simuler le comportement de nanostructures composites, en prenant en compte la quantification de l'énergie. Cette dernière n'est en revanche pas prise en compte par DM.

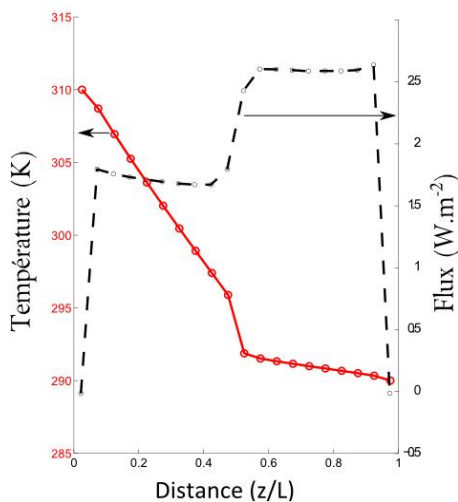


Figure-5. Profil de température (rouge) et du flux (noir) pour une interface Ge/Si obtenu avec MC

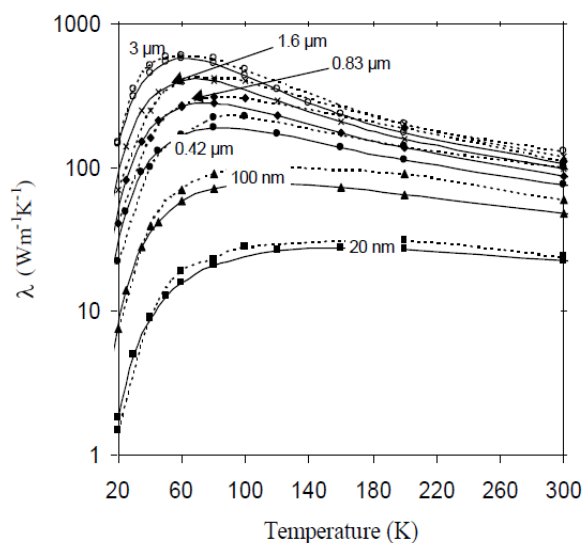


Figure-6. Conductivité thermique parallèle aux interfaces de nanofilms de Si en fonction la température. Lignes avec des points : résultats expérimentaux [Ashghi 2002], Ligne continue : prédiction avec le modèle TCG (figure tirée de Chantrenne2005).

3.2. Nanofilms (Si et SiC)

Avec la TCG Chantrenne et al (2005)²⁸ ont étudié la conductivité thermique de nanofilms de silicium (in-plane), en fonction la température, pour plusieurs épaisseurs. La figure 6 décrit l'évolution de la conductivité thermique calculée et comparée aux données expérimentales d'Ashegi et al²⁹. La conductivité thermique évolue logiquement avec la température comme pour le matériau massif. Elle est également affectée par la diminution de l'épaisseur des films, le confinement des phonons entraine la diminution de la conductivité thermique lorsque la taille de nanofilms décroît.

A ce stade, il est intéressant de comparer les résultats obtenus par différentes méthodes pour une même structure. Il s'agit de la conductivité thermique de nanofilms de silicium d'épaisseur de 20nm avec la TCG et la MC (Figure 7). Cette figure illustre que les différentes méthodes sont en accord.

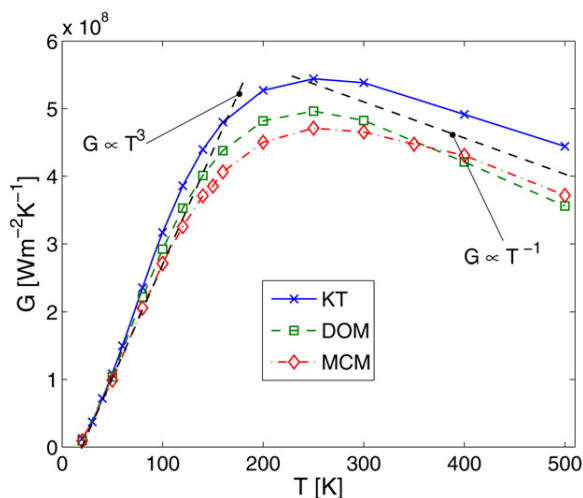


Figure-7. Conductance thermique perpendiculaire aux interfaces (cross-plane) de films minces de silicium d'épaisseur de 20nm en fonction la température obtenue par TCG (bleu), et MC (rouge). (Figure tirée de Terris et al 2009).

3.3. Nanofils (Si et SiC)

C. Abs-Da-Cruz et al³⁰ a récemment étudié l'effet de différents potentiels et de conditions périodiques sur la conductivité thermique de nanofils de silicium avec la NEMD. On observe que la conductivité thermique augmente avec la longueur et l'épaisseur de nanofils pour toutes les configurations et presque pour tous les potentiels (Figure 8). Les potentiels 2NN-MEAM et Tersoff III reproduisent au mieux les propriétés vibrationnelles et anharmonique du Si et donc la conductivité thermique du Si massif. Les configurations de mur de potentiel et celles de conditions libres dans les directions x et y donnent des résultats proches.

Enfin, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température obtenue avec TCG et comparée avec des résultats de DM pour de nanofils de SiC³¹ est présentée figure 9. L'effet de la rugosité des nanofils est pris en compte avec le paramètre F dans le modèle TCG. Ici encore l'accord entre les deux techniques est globalement satisfaisant.

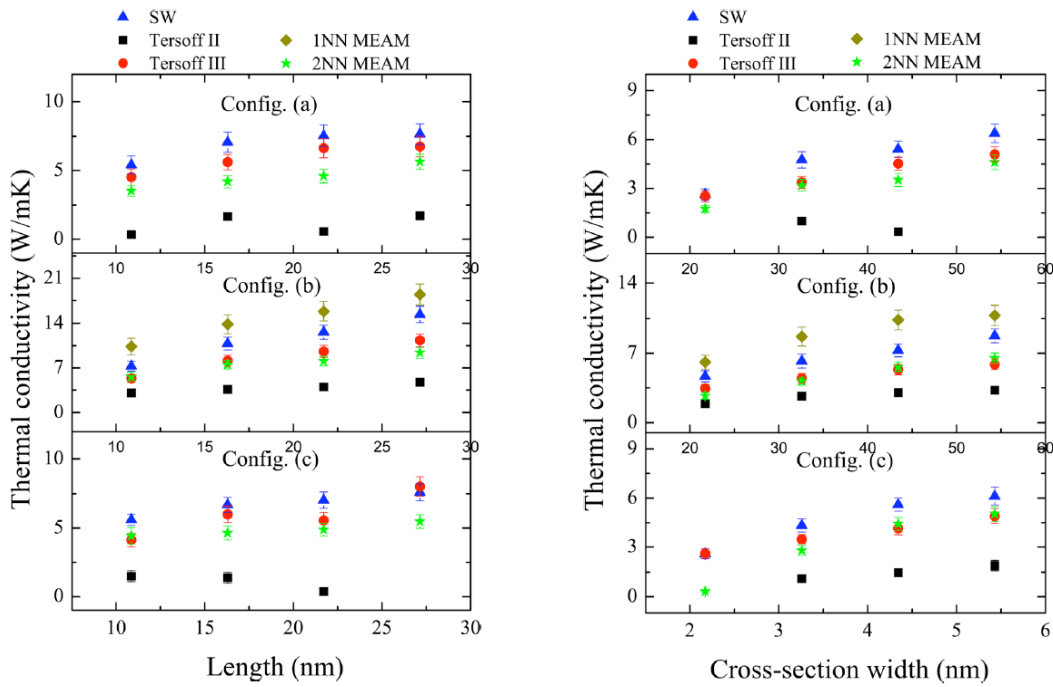


Figure-8. Conductivité thermique de nanofils de Si à 300K, en fonction de la longueur (gauche) et la section (droite) obtenue avec différents potentiels et différentes configurations. Potentiel SW - bleu, Tersoff II en noir, Tersoff III en rouge, MEAM avec 1 voisin proche (INN) et avec 2 voisins proches (2NN) sont en vert foncé et vert clair. Figure tirée de C.Abs-Da-Cruz 2011.

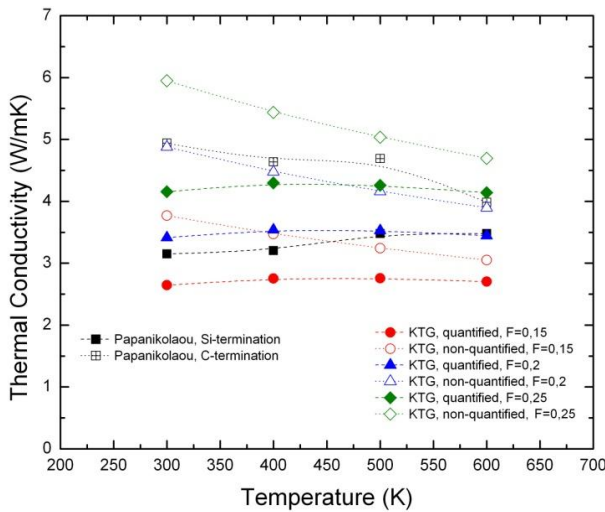


Figure-9. Conductivité thermique en fonction la température pour des nanofils de SiC. Calculs avec la DM (noir) et la TCG (rouge, bleu, vert) avec différents états de rugosité des interfaces (paramètre F). Figure tirée de Chantrenne 2012

4. CONCLUSIONS

Le but de cet état de l'art est de montrer l'importance des études théoriques et numériques lors de l'estimation de la conductivité thermique à l'échelle nanométrique. Les méthodes expérimentales à cette échelle manquent encore aujourd'hui de fiabilité et plusieurs paramètres doit être parfaitement maîtrisés pour assurer leur reproductibilité. Dès lors, la simulation numérique est outil précieux pour envisager de nouveaux nanomatériaux avec de propriétés physiques souhaitées et tester de nouvelles pistes de fabrication. Par ailleurs, les simulations expliquent la physique à ces petites échelles. Elles

apportent des réponses susceptibles de décrire des phénomènes observés expérimentalement et qui mettent en défaut les lois macroscopiques.

Le deuxième but de cette communication était de proposer une synthèse des différentes méthodes existantes pour la prédiction de propriétés thermiques aux échelles micro et nano. Parmi celles-ci, la Dynamique Moléculaire, la Théorie Cinétique des Gaz et la résolution de l'Equation de Transfert de Boltzmann par méthode de Monte-Carlo sont présentées. L'utilisation de ces méthodes pour différentes nanostructures a été faite. Les trois techniques donnent des résultats satisfaisants pour les semi-conducteurs nanostructurés et s'avèrent être complémentaires. Le fait que ces méthodes soient semi-empiriques est un verrou scientifique important. Le calcul ab-initio est sans doute une réponse à cette problématique.

-
- ¹ E. Toberer, A. Zevalkink et G. J. Snyder, *J. Mater. Chem* **21**, p. 15843, (2011)
 - ² G. Fugalo, M. Lazzeri, L. Paulatto et F. Mauri, *J. Phys: Cond. Matter* in press (2012)
 - ³ G. Chen, T. Zheng, T. Borca-Tasciuc et D. Song, *Materials Science and Engineering* **292**, 155, (2000)
 - ⁴ G. Chen, *Int. J. Thermal Sciences* **39**, 471 (2000)
 - ⁵ Phonon : Vibration d'atomes dans un réseau cristallin.
 - ⁶ J-S. Heron, Thèse: « Transport des phonons à l'échelle du nanomètre », Inst. Néel, Grenoble, (2009)
 - ⁷ S. Berber, Y-K. Kwon et D. Tamakek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4613 (2000)
 - ⁸ E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson et H. Dai, *Nano Lett.* **6**, 99 (2008)
 - ⁹ N. Mingo et D. Broido, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 246106 (2004)
 - ¹⁰ P. Chantrenne et S. Volz, *Techniques de l'Ingenieur*, **BE 8**, 290 ()
 - ¹¹ B. Alder and T. Wainwright, et J. Vhemi. *Phys.* **27**, 1208 (1957) et *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959)
 - ¹² L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967) et *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968)
 - ¹³ S. Kotake et S. Wakuri, *JSME Int. J. Ser. B* **37**, 103 (1994)
 - ¹⁴ J. Hansen et I. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 2006.
 - ¹⁵ P. Chantrenne et J. Barrat, *Superlatt. Micr.* **35**, 173 (2004) et *ASME J. Heat Tran.* **126**, 577 (2004)
 - ¹⁶ P. Shelling, S. Phillpot et P. Keblinski, *Phys. Rev. B* **65**, 144306 (2002)
 - ¹⁷ D. Terris, K. Joulain, D. Lemonnier, D. Lacroix et P. Chantrenne, *Int. J. Ther. Sci.* **48**, 1467 (2009)
 - ¹⁸ D. Lacroix, K. Joulain et D. Lemonnier. *Phys Rev. B.* **72**, 064305 (2005)
 - ¹⁹ A. Majumdar et P. Reedy, *App. Phys. Lett.* **84**, 23 (2004)
 - ²⁰ E. Swartz et R. Pohl, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989)
 - ²¹ D. Cahill et al, *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003)
 - ²² L. Hicks, T. Harmann et M. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3230 (1993)
 - ²³ S. Tamura, Y. Tanaka et H. Marris, *Phys. Rev. B* **60**, 2627 (1999)
 - ²⁴ Y. Chen, D. Li, J. Lukes, Z. Ni et M. Chen, *Phys. Rev. B* **72**, 174302 (2005)
 - ²⁵ K. Termentzidis, P. Chantrenne et P. Keblinski, *Phys. Rev. B* **79**, 214307 (2009)
 - ²⁶ K. Termentzidis, S. Merabia, P. Chantrenne et P. Keblinski, *Int. J. Heat Mass Tran.* **54**, 2014 (2011)
 - ²⁷ A. Rajabpour, S. Vaez-Allaei, Y. Chalopin, F. Kowsary et S. Volz, *J. Appl. Phys.* **110**, 113529 (2011)
 - ²⁸ P. Chantrenne, J.L. Barrat, X. Blase et J. Gale, *J. Appl. Phys.* **97**, 104318 (2005)
 - ²⁹ M. Asheghi, K. Kurabayashi, R. Kasnavi et K. Goodsoon, *J. Appl. Phys.* **91**, 5079 (2002)
 - ³⁰ C. Abs-Da-Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne et X. Kleber, *J. Appl. Phys.* **110**, 034309 (2011)
 - ³¹ P. Chantrenne et K. Termentzidis, *Phys. Stat. Solidi A* **209**, 2492 (2012)