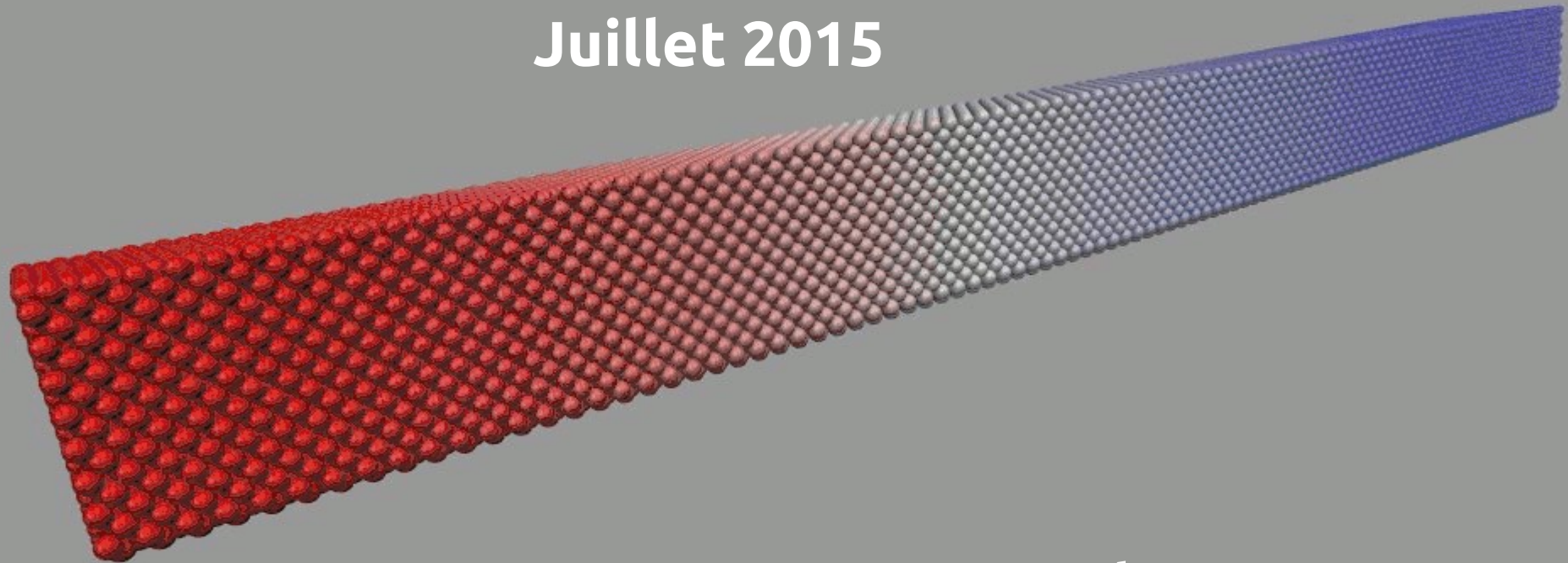


Atelier « Simulation à l'échelle atomique de la conductivité thermique des nanomatériaux »

Ecole d'été du GDR MODMAT
Juillet 2015



Evelyne LAMPIN

Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie

Lille, FRANCE

L'EMN, Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie



Activités : des nanosciences fondamentales aux micro / nanotechnologies, télécommunications et acoustique



Centre de caractérisation RF



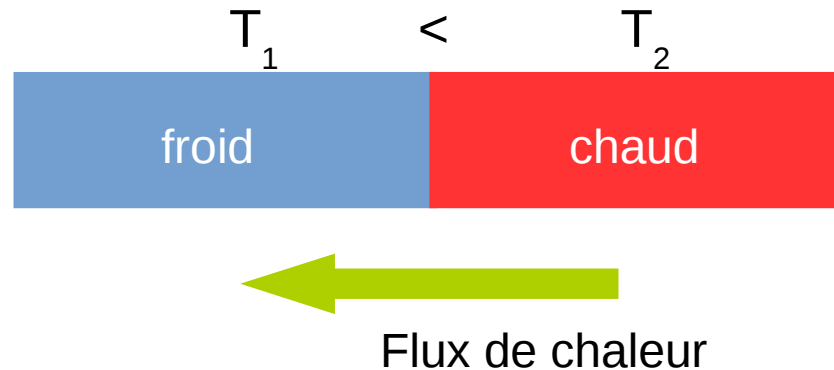
Plateforme champ proche

Définition

La conductivité thermique :

En présence d'un gradient de température, un flux de chaleur s'établit pour revenir à l'équilibre :

$$\vec{j} = -\kappa.\text{grad}(T)$$



C'est la **loi de Fourier...**

On appelle **conductivité thermique κ** le coefficient de proportionnalité qui intervient dans la loi
Unités : W/(K.m)

La résistance thermique d'interface :

Elle quantifie le transfert thermique à l'interface entre 2 matériaux :

$$R_{int} = \Delta T / j \quad (\text{illustration verre/métal})$$

ΔT est le saut de température à l'interface, j est le flux à travers l'interface
Unité : K.m²/W

Pourquoi étudier les propriétés
thermiques des nanomatériaux ???

1^{ère} motivation : échauffement des transistors

...les laboratoires sur puce

Les processeurs sont dans ...



...nos PCs



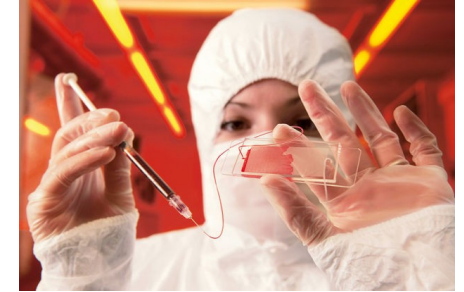
... nos téléphones



...l'électronique embarquée



...la domotique



Cette évolution est possible grâce à la miniaturisation...

→ de + en + de transistors par puce

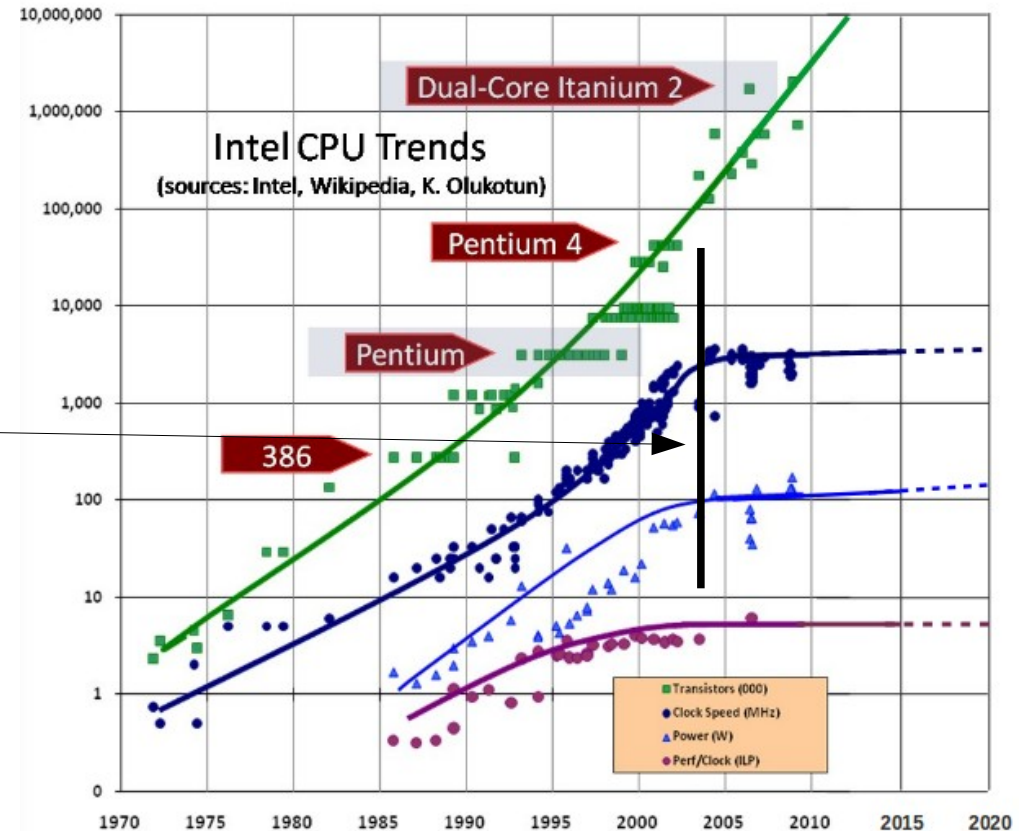
MAIS

Saturation de la fréquence d'horloge...

Pour une puissance de 100 W/cm²

→ **Auto-échauffement !!!**

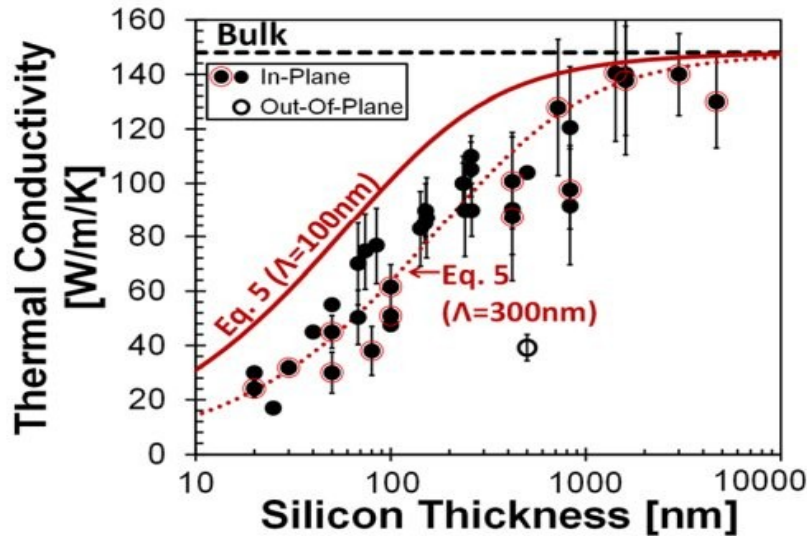
Pourquoi augmente-t'il ?



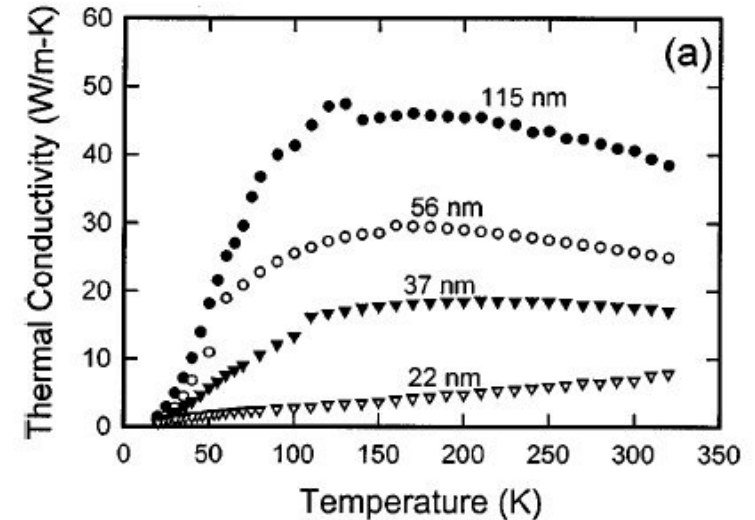
Origines de l'accroissement de l'échauffement

- Baisse de la **conductivité thermique κ**

2D : Film (c-Si)¹



1D : Nanofil de silicium²

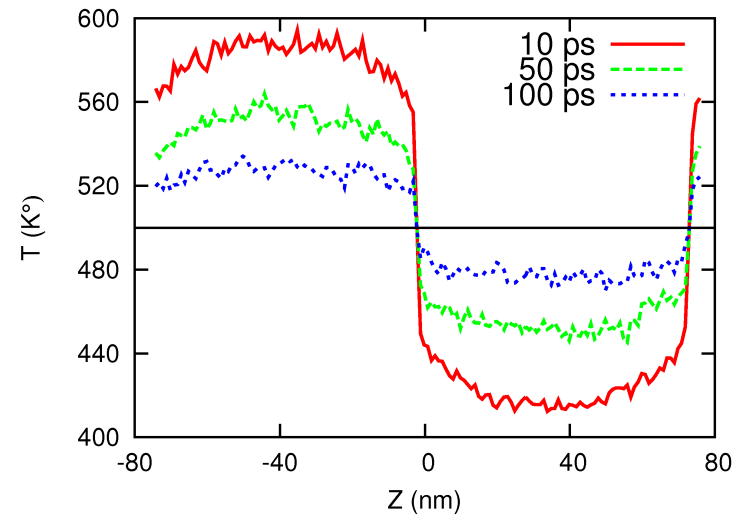


- Résistances thermiques aux interfaces R_{int}**
se traduit par un saut de température

Ex : joint de grain dans c-Si

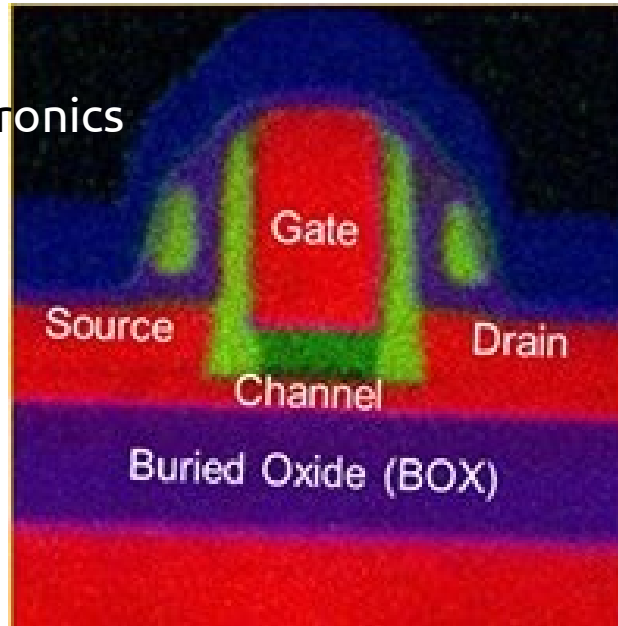
¹J. Heat Transfer **135**, 061601 (2013)

²APL **83**, 2934 (2003)

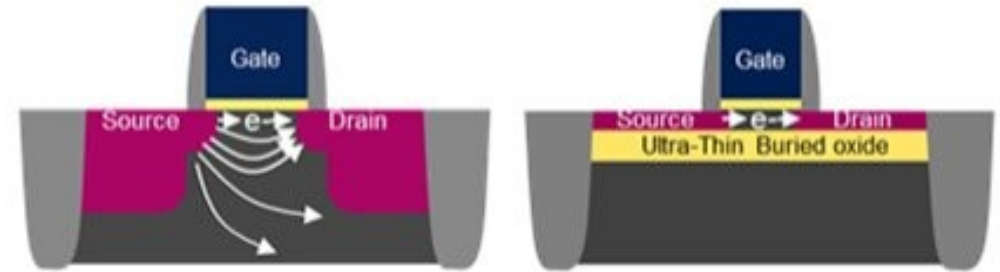


- **Barrières à la dissipation thermique : technologie SOI** (Silicon-On-Insulator) isolation électrique, immunité envers le *punchthrough* et fabrication de nanofils

FD-SOI
STMicroelectronics



Silice amorphe
 $a\text{-SiO}_2$
c-Si

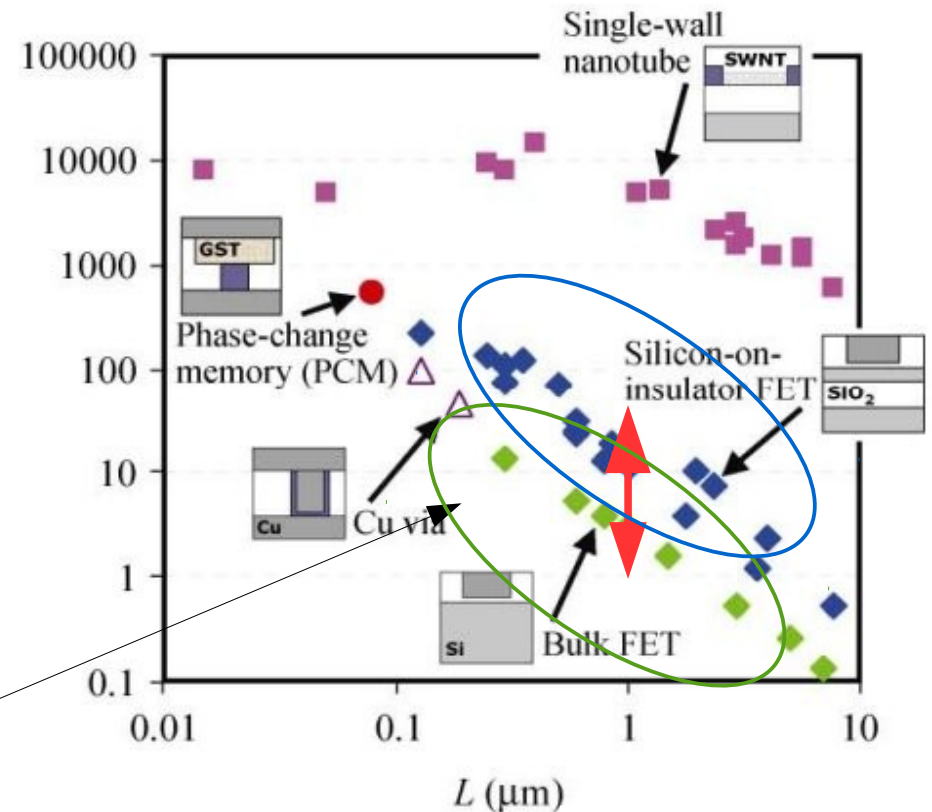


Mais $a\text{-SiO}_2$ est aussi un isolant thermique...

$\kappa \sim 1.5 \text{ W/K.m}$ pour $a\text{-SiO}_2$

$\kappa \sim 150 \text{ W/K.m}$ pour c-Si

R_{TH} (K/mW)



→ Résistance augmente d'un facteur 10 !!!

2^{ème} motivation : la thermoélectricité

... comme source d'énergie électrique, par conversion d'une différence de température en différence de potentiel.

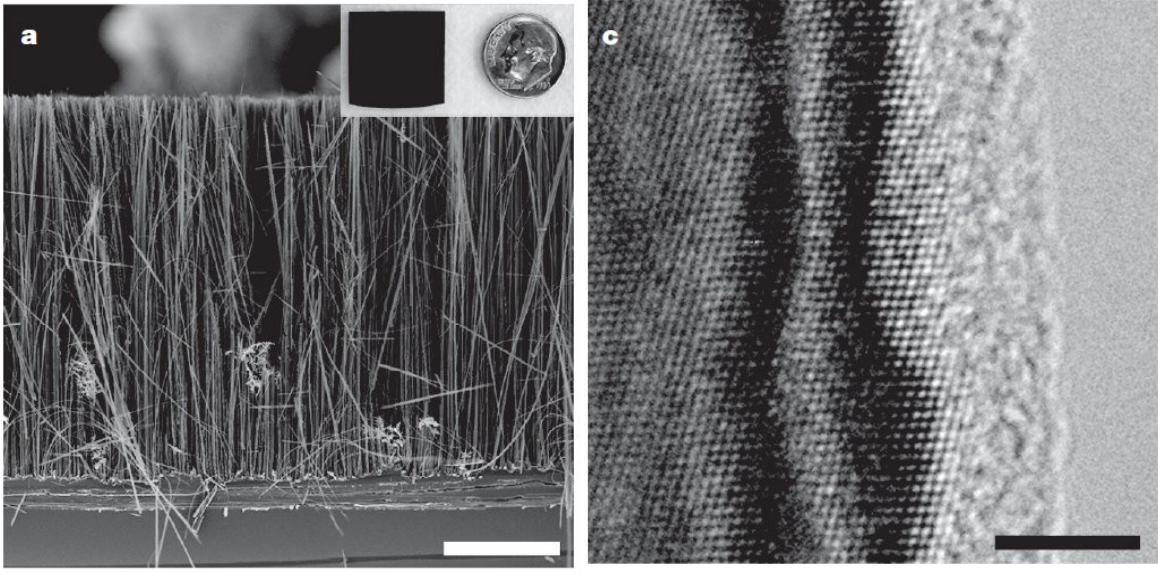
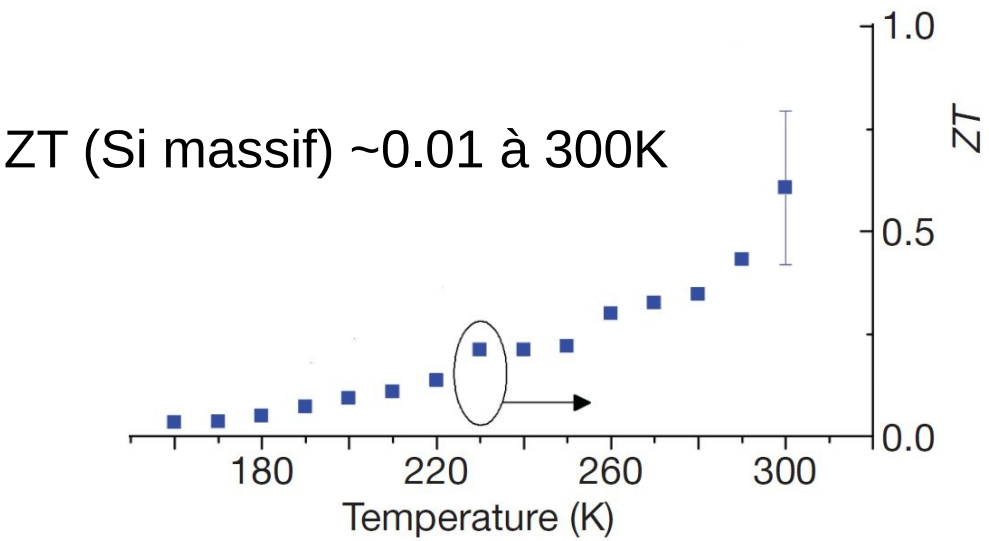
Facteur de mérite :
$$ZT = \frac{S^2 \times \sigma}{\kappa} T$$

S est le pouvoir thermoélectrique,
 σ la résistivité électrique
 κ la conductivité thermique

- Recherche de matériau à conductivité électrique élevée et conductivité thermique faible
- Parmi diverses pistes, il y a la **nanostucturation** :
réduction de dimensionnalité (film, fil, ...)
réalisation d'un matériau composite avec grains
inclusions de nanodots
lacunes, vides...

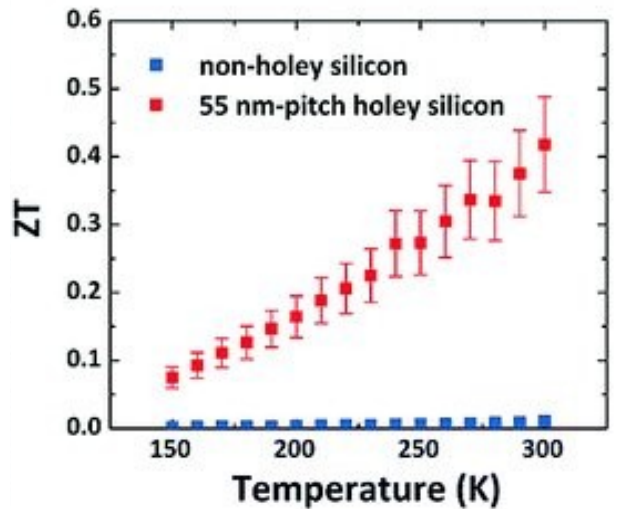
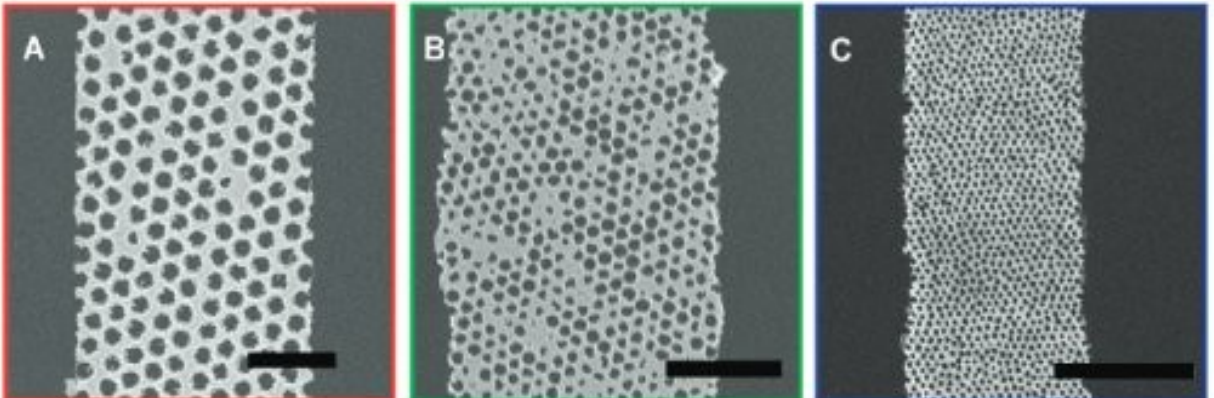
Exemple de **nanofils de Si** à surface rugueuse

Hochbaum et al., Nature **451** (2008) 163



Exemple de **membranes de Si** évidées

Tang et al., Nanolett. **10** (2010) 4279

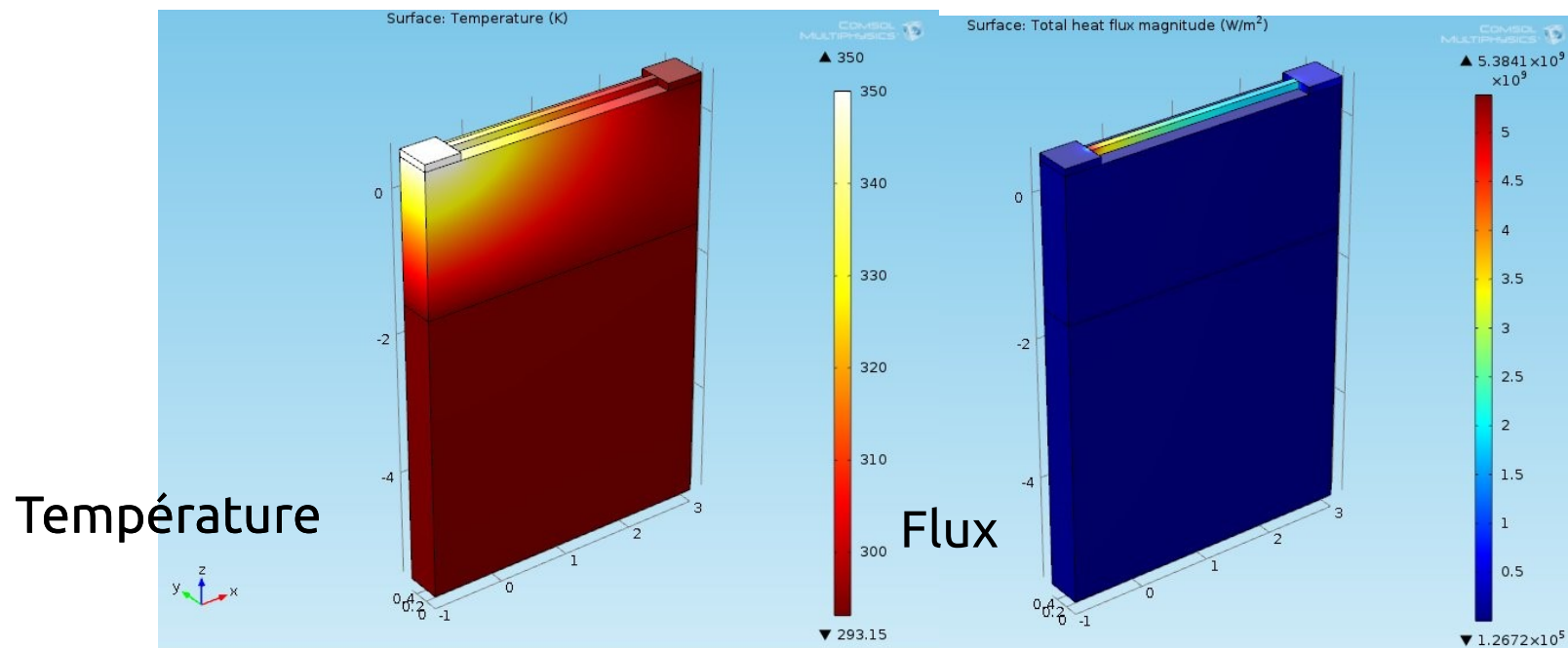


Pourquoi mettre en œuvre
des simulations
à l'échelle atomique ???

Autrement dit, qu'est-ce que des simulations par éléments finis type COMSOL ne contiennent pas ?

Exemple de résolution par éléments finis avec COMSOL

Nanoruban entre 2 plots avec ΔT , sur SOI

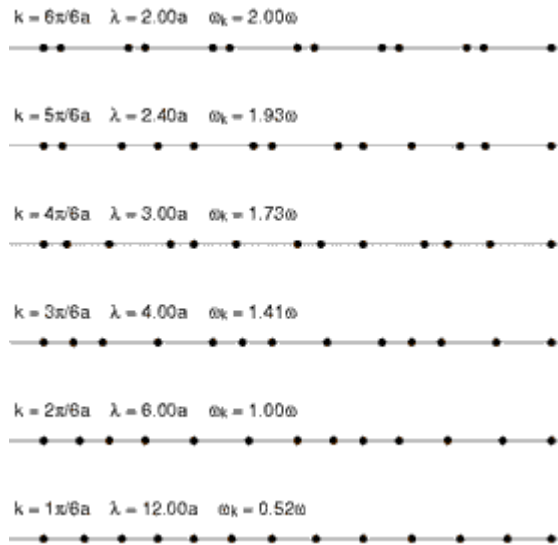


Dans ces simulations, κ est un paramètre entré par l'utilisateur.
Pas de résistance thermique d'interface au sens microscopique.

Le phénomène de conduction thermique repose sur la notion de phonons, qui se recombinent par collisions ou à des surfaces et interfaces.

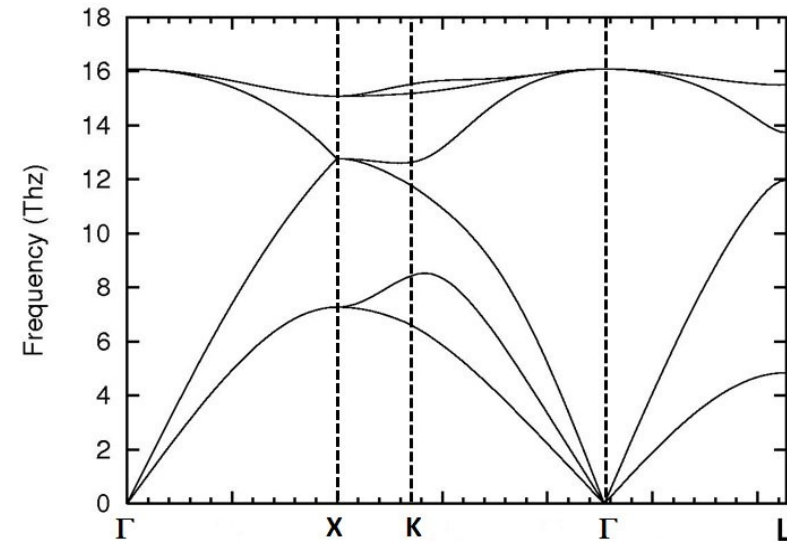
1. Vibration d'une chaîne linéaire dans un potentiel harmonique
2. Anharmonicité/collisions et conductivité thermique finie

Modes de vibration de la chaîne linéaire atomique



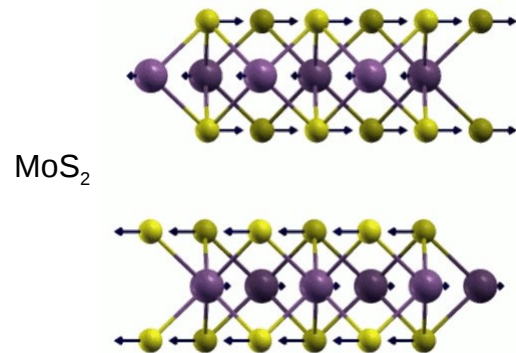
http://en.wikipedia.org/wiki/Image:1D_normal_modes_%282820_kB%29.gif

Diagramme de dispersion du silicium



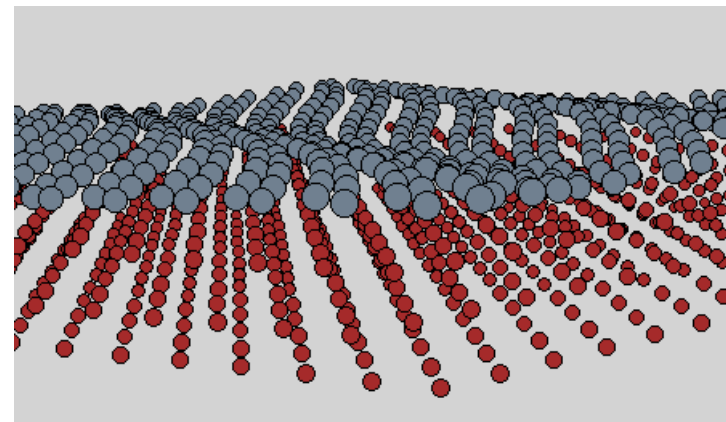
Calcul avec GULP, potentiel de Tersoff

Modes de vibrations dans les solides



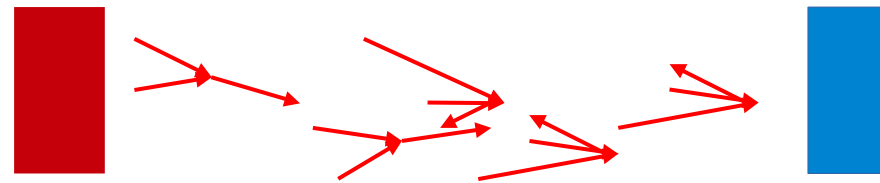
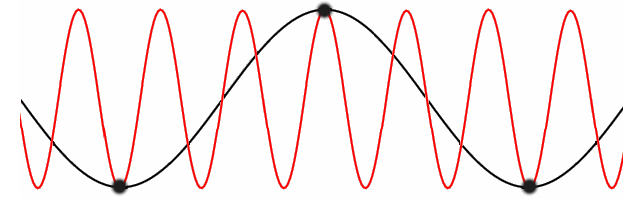
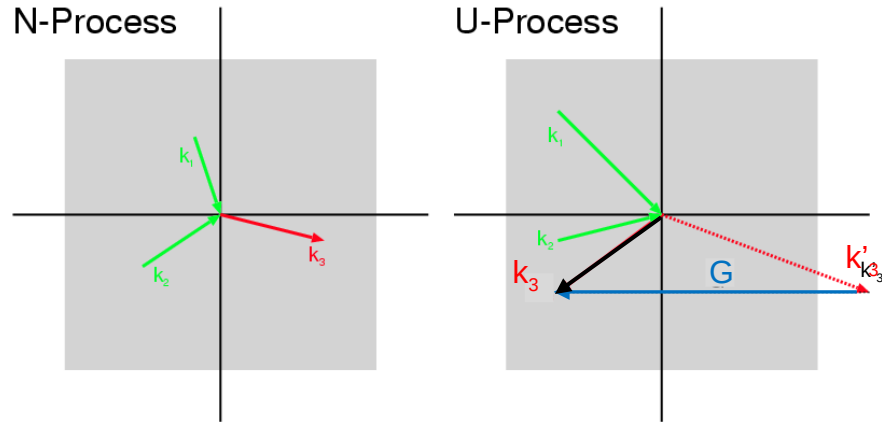
Graphène sur Nickel

A. Molina-Sanchez,
<http://www.uv.es/amosan3/>



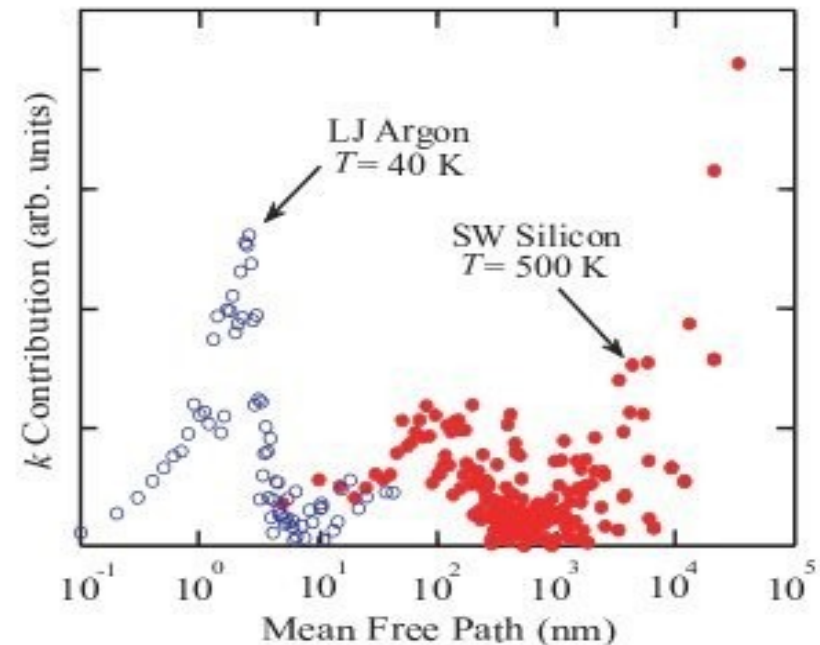
Voir aussi : <http://wolf.ifj.edu.pl/~parlinsk/phonon/animation/>

Processus normaux et umklapp



Libres parcours moyens des phonons et leur contribution à la conductivité thermique à 500K

(calcul *lattice dynamics* avec potentiel de Stillinger-Weber par Sellan et al, PRB 81 (2010) 214305)



Les simulations à l'échelle atomique permettent de :

- Décrire les effets du changement d'échelle, de macroscopique vers micro/nanométrique
- Distinguer les effets d'*impureté* (défauts structurels, atomes étrangers, distribution isotopique, ...) des effets du matériau proprement dit
- Décrire la structure fine des interfaces
- Décrire différentes phases : cristal, amorphe, ...

Simulations de dynamique moléculaire

1. Principe de la dynamique moléculaire

+ illustrations

2. Théorème de l'équipartition

Définition de la température

Loi de Dulong et Petit

3. Dynamique moléculaire et ensembles thermodynamiques

Velocity rescaling

Thermostats

4. Choix du potentiel interatomique dans le cas du silicium

La dynamique moléculaire consiste à simuler l'évolution au cours du temps d'un système d'atomes en interaction en intégrant leur équation du mouvement :

$$L(\{\mathbf{R}_I\}, \{\dot{\mathbf{R}}_I\}) = K - V = \sum_{I=1}^K \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - V(\{\mathbf{R}_I\})$$

The atoms move from a **position** $\mathbf{R}_I(t)$ to a **new position** $\mathbf{R}_I(t+dt)$ via standard dynamics:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} = 0$$

or, more explicitly, the *old good* Newton equation

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla V(\{\mathbf{R}_I\}) = \mathbf{f}_I$$

where M_I is the mass of the I^{th} particle of our system moving in the force field \mathbf{f}_I

Par un algorithme itératif, on suit la trajectoire atomique pas de temps par pas de temps en intégrant l'équation du mouvement par exemple grâce à un algorithme de Verlet :

An easy but successful integrator in MD is the **Verlet algorithm**; if we make a Taylor expansion of $\mathbf{R}_I(t+\delta t)$ and $\mathbf{R}_I(t-\delta t)$ we get

$$\mathbf{R}_I(t+\delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \delta t \cdot \mathbf{v}_I(t) + \frac{\delta t^2}{2M_I} \mathbf{f}_I(t) + \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{b}_I(t) + O(\delta t^4)$$

$$\mathbf{R}_I(t-\delta t) = \mathbf{R}_I(t) - \delta t \cdot \mathbf{v}_I(t) + \frac{\delta t^2}{2M_I} \mathbf{f}_I(t) - \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{b}_I(t) + O(\delta t^4)$$

By simply summing up the two Taylor expansions, we get

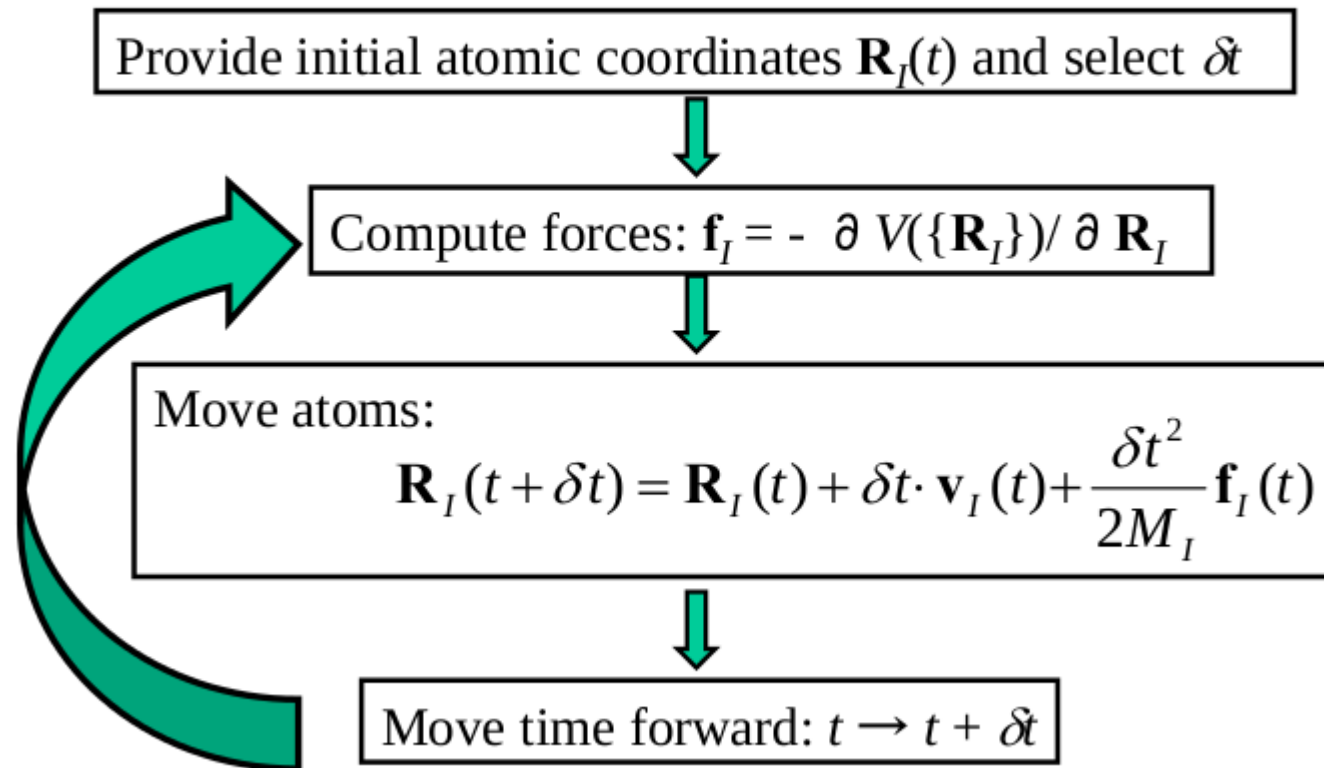
$$\mathbf{R}_I(t+\delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t-\delta t) + \frac{\delta t^2}{M_I} \mathbf{f}_I(t) + O(\delta t^4)$$

and this has an **accuracy** which is **third order** in time.

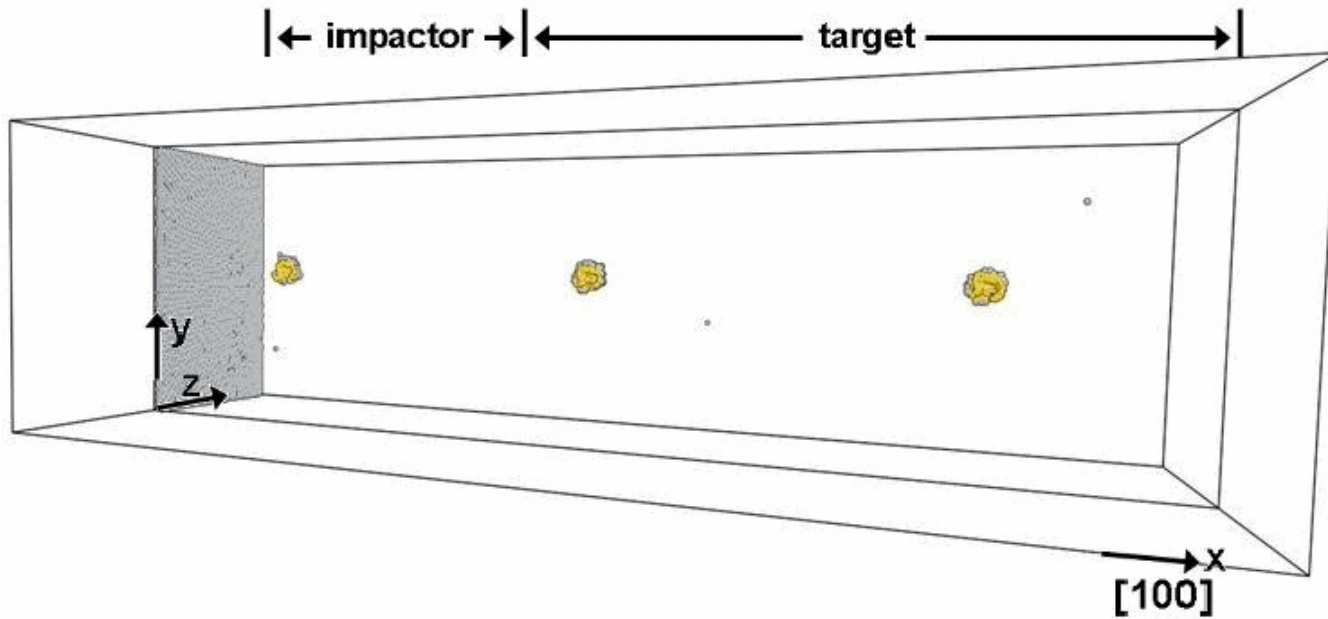
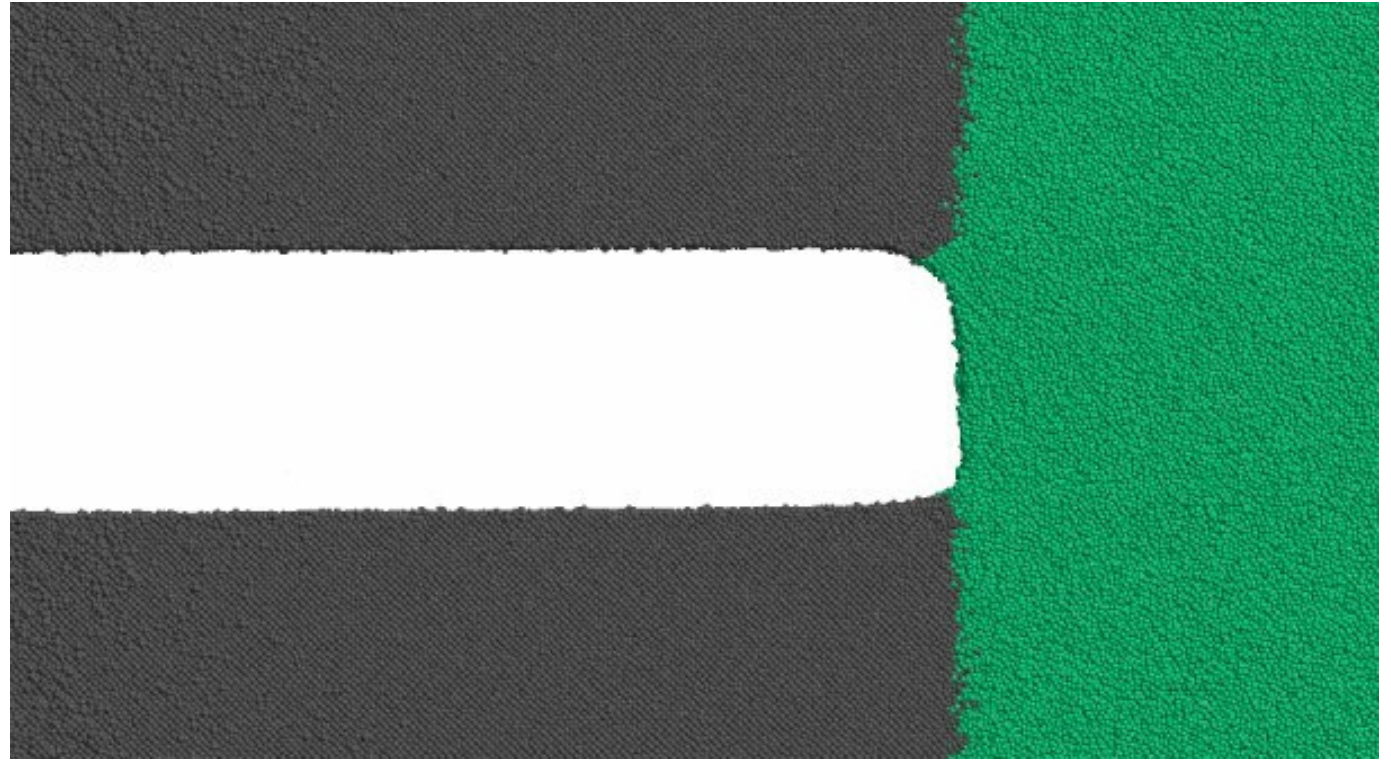
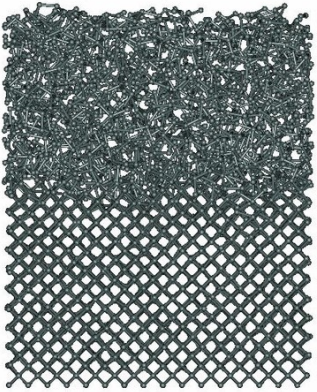
The velocity results, in a similar way, as

$$\mathbf{v}_I(t) = \frac{1}{2\delta t} [\mathbf{R}_I(t+\delta t) - \mathbf{R}_I(t-\delta t)] + O(\delta t^4)$$

General scheme of a computer code for MD:



Exemples de simulations de dynamique moléculaire



L'équipartition de l'énergie est un théorème de la physique statistique qui dit que l'énergie totale d'un système à l'équilibre thermodynamique est répartie en moyenne en parts égales entre ses différentes composantes :

$$\left\langle x_m \frac{\partial H}{\partial x_n} \right\rangle = \delta_{mn} k_B T.$$

Où H est le hamiltonien du système

Si on l'applique à $x_m = v_i^x$, on obtient

$$\left\langle \sum_{I=1}^N \frac{M_I v_I^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} N \cdot k_B T$$

Cette expression nous permet donc d'exprimer la température du système en fonction de l'énergie cinétique moyenne.

Dans l'approximation harmonique, on obtient la loi de Dulong et Petit :

$$C_V = 3Nk_B$$

Potentiel de Stillinger-Weber

Phys. Rev. B 31, 5262 (1985)

$$\Phi(1, \dots, N) = \sum_i v_1(i) + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} v_2(i,j) + \sum_{\substack{i,j,k \\ i < j < k}} v_3(i,j,k) \\ + \dots + v_N(1, \dots, N). \quad (2.1)$$

$$v_2(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma),$$

$$v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \epsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma)$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q}) \exp[(r-a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases}$$
$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) \\ + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}),$$
$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij}-a)^{-1} + \gamma(r_{ik}-a)^{-1}] \\ \times (\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3})^2;$$

Paramétrisation / points forts / points faibles

Potentiel de Tersoff :

Phys. Rev. B 37, 6991 (1988)

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} ,$$

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

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) ,$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} ,$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] ,$$

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2] ,$$

Paramétrisation / points forts / points faibles

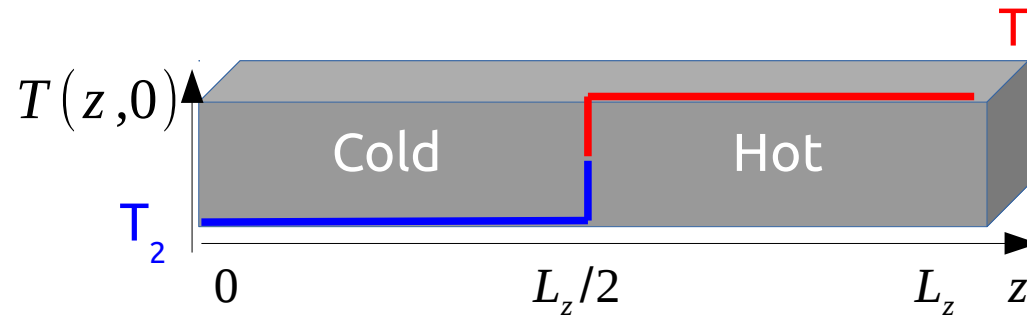
Simulations de transitoires de température (AEMD)

Principe de l'AEMD (approach-to-equilibrium MD)*

* E. Lampin, Q.-H. Nguyen, P.-A. Francioso and F. Cleri, APL **100** 131906 (2012).

1. On crée une zone chaude et une zone froide

T_1 for $z > L_z/2$
 T_2 for $z < L_z/2$



→ On équilibre tout le système à la température « chaude » (600K)

→ Couper / coller des positions/vitesses pour obtenir le profil hors-équilibre

→ Conditions aux limites périodiques suivant 1, 2 ou 3 directions selon que l'on veut étudier un fil, un film ou un matériau massif

Fichier CONTROL de DLPOLY :

temperature 400
ensemble nvt hoover 0.5
seed 17123 48753

equilibration steps 1000
scale 10
steps 10000
timestep 0.001

print every 500 steps

cut 6.1
no elec
no vdw

dump 5000 #sauvegarde intermediaire en cas de plantage

job time 86000.0
close time 1200.0

finish

Fichier FIELD de DLPOLY :

Bloc Si cristallin Tersoff

UNITS ev

MOLECULES 1

Simassif

NUMMOL 143360

ATOMS 1

Si 28.0855 0.00 1

FINISH

TERSOFF 1

Si ters 1830.8 2.4799 471.18 1.7322 2.70

3.00 1.1000e-6 0.78734 100390.0 16.217 -0.59825

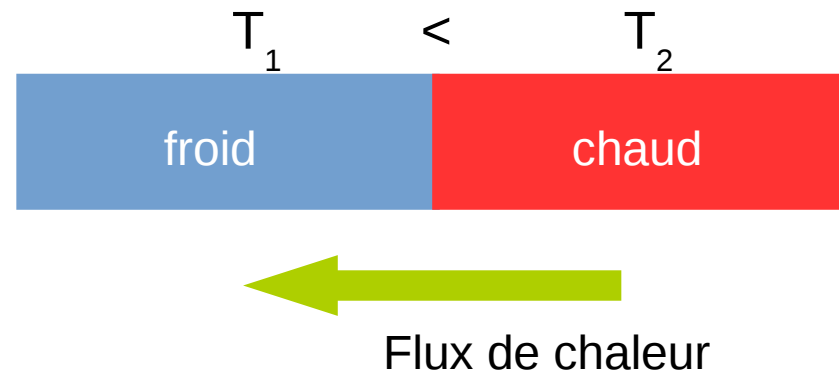
Si Si 1.0 1.0 0.0

CLOSE

2. On passe dans l'ensemble NVE

Un flux de chaleur s'établit

Le profil de température revient progressivement à l'équilibre



Pendant le transitoire d'approche à l'équilibre, on sort tous les 50 pas de temps la température des blocs chaud et froid

Fichier CONTROL de DLPOLY

temperature 500

ensemble nve

restart noscale

steps 100000

timestep 0.001

print every 500 steps

cut 6.1

no elec

no vdw

dump 5000 #sauvegarde intermediaire en cas de plantage

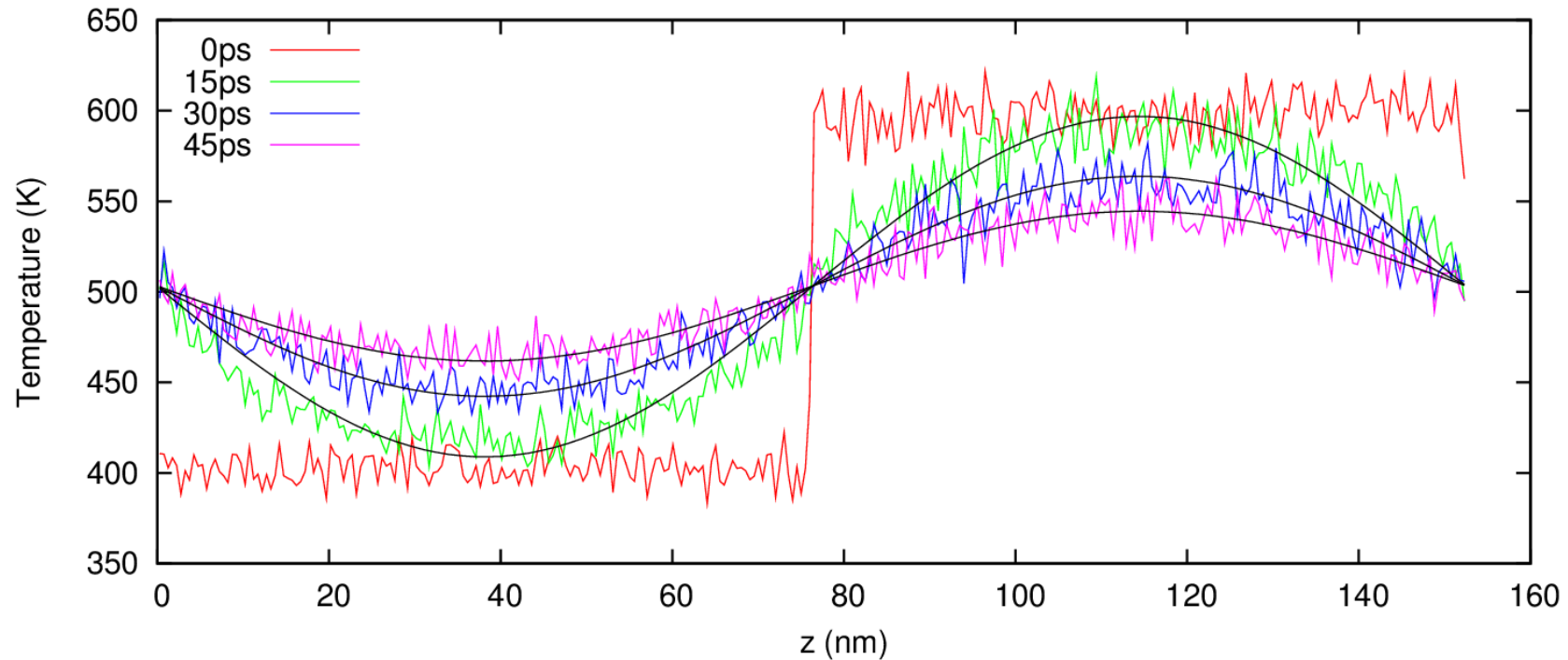
job time 86000.0

close time 1200.0

finish

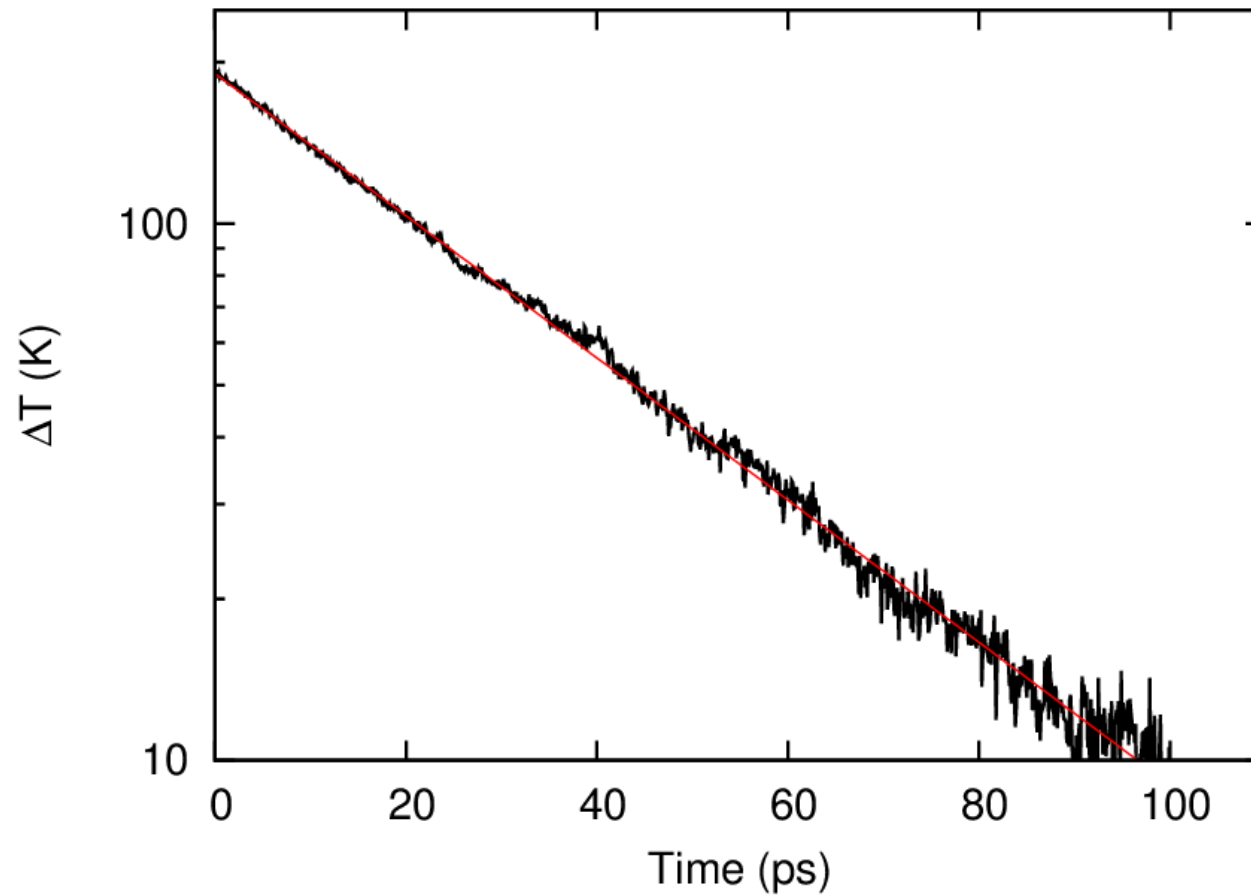
Résultat pour une supercellule de silicium périodisée 3D, $8 \times 8 \times 280$, $a_0 = 5.45 \text{ \AA}$

Profil spatial de température



Forme du profil de température $T(z)$?

Différence de température entre le bloc chaud et le bloc froid



Forme de $\Delta T(t)$? Valeur du temps de décroissance ?

Comparaison avec l'équation de la
chaleur

3.3 Heat equation

We consider an homogeneous and isotropic solid of number density ρ (m^{-3}) and heat capacity C_V (J.K^{-1}). The first thermodynamics law states that the infinitesimal change of enthalpy dH in the constant volume V of mass $M = \iiint_V \rho dv$ delimited by the surface S between t and $t + dt$ is given by the infinitesimal amount of heat

δQ supplied to the volume element :

$$dH = \delta Q \quad (3.2)$$

The change in enthalpy is equal to

$$dH = H(t + dt) - H(t) = \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (3.3)$$

Introducing C_V and ρ to obtain H in the volume V , we obtain :

$$dH = \frac{\partial}{\partial t} \left(\iiint_V \rho C_V T dv \right) dt = \left(\iiint_V \rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} dv \right) dt \quad (3.4)$$

Without internal heat source, the incoming heat δQ is given by the heat flux across S :

$$\delta Q = \left(- \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} \right) dt = \left(- \iiint_V \text{div}(\vec{j}) dv \right) dt \quad (3.5)$$

using the divergence theorem. The Fourier law states a relation between the heat flux and the temperature gradient with a proportionality coefficient which is the thermal conductivity κ ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

$$\vec{j} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}T} \quad (3.6)$$

The equality between the received heat and enthalpy variation (Equation 3.2) combined with the Fourier law therefore results in the heat equation:

$$\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T \quad (3.7)$$

Extrait du chapitre

« Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics »

E. Lampin, P. L. Palla, H. Zaoui and F. Cleri

dans le livre

« Amorphisation and thermal properties of semiconductors »

éd. K. Termentzidis, à paraître

The equation becomes in 1D :

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}. \quad (3.8)$$

with the thermal diffusion coefficient $D = \kappa/(C_V \rho)$. The equation can be solved analytically by separating spatial and temporal dependencies :

$$T(t, z) = \Theta(t) \cdot \zeta(z) \quad (3.9)$$

We substitute $T(t, z)$ into Equ. 3.8 and obtain :

$$\frac{1}{D} \frac{\Theta'(t)}{\Theta(t)} = \frac{\zeta''(z)}{\zeta(z)} \quad (3.10)$$

Since the right hand side depends only on t and the left hand side depends only on z , both sides are equal to a constant value λ and we have to solve :

$$\Theta'(t) = \lambda D \Theta(t) \quad (3.11)$$

and

$$\zeta''(z) = \lambda \zeta(z) \quad (3.12)$$

The solution of the first equation is

$$\Theta(T) = \Theta_0 \exp(-\lambda D t) \quad (3.13)$$

It can be shown that a non-zero solution for the second equation only exists if $\lambda < 0$, i.e.

$$\zeta(z) = A \cos(\alpha z) + B \sin(\alpha z) \quad (3.14)$$

with $\lambda = -\alpha^2$. Since we use periodic boundary conditions, the temperature and its derivative, i.e. the flux, are equal in $z = 0$ and $z = L_Z$.

$$\zeta(0) = \zeta(L_Z) \quad (3.15)$$

$$\zeta'(0) = \zeta'(L_Z)$$

Substituing 3.14 into 3.15 results in the systems of 2 equations :

$$A[1 - \cos(\alpha L_Z)] - B \sin(\alpha L_Z) = 0 \quad (3.16)$$

$$A \sin(\alpha L_Z) + B[1 - \cos(\alpha L_Z)] = 0$$

This imposes that the determinant $(1 - \cos(\alpha L_Z))^2 + \sin^2(\alpha L_Z) = 0$, i.e. $1 - \cos(\alpha L_Z) = 0$. The periodicity therefore results in a quantification of α :

$$\alpha = \frac{2\pi}{L_z} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.17)$$

and consequently of λ :

$$\lambda = -\frac{4\pi^2}{L_z^2} n^2 \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

The total solution is therefore a Fourier series :

$$T(t, z) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \cos\left(\frac{2\pi}{L_z} n z\right) + B_n \sin\left(\frac{2\pi}{L_z} n z\right) \right] e^{-n^2 t/\tau} \quad (3.19)$$

with

$$\tau = \frac{1}{4\pi^2} \frac{L_z C_V}{S \kappa} \quad (3.20)$$

S is the section of the supercell. The coefficient of the Fourier series are :

$$A_0 = \frac{1}{L_z} \int_0^{L_z} T(0, z) dz, \quad (3.21)$$

$$A_n = \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z} T(0, z) \cos\left(\frac{2\pi}{L_z} n z\right) dz \quad (3.22)$$

and

$$B_n = \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z} T(0, z) \sin\left(\frac{2\pi}{L_z} n z\right) dz \quad (3.23)$$

In the AEMD simulation, the initial temperature profile is :

$$\begin{aligned} T(0, z) &= T_1, & L_z/2 < z < L_z \\ T(0, z) &= T_2, & 0 < z < L_z/2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

The integrals in the expressions of A_n are equal to 0 for this particular initial profile, while the B_n are non null for odd values of n only :

$$B_n = \frac{2(T_2 - T_1)}{n\pi} \quad (3.25)$$

and A_0 is equal to $(T_1 + T_2)/2$.

The temperature profile corresponding to AEMD is therefore a Fourier series:

$$T(t, z) = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2(T_2 - T_1)}{(2m+1)\pi} \sin\left(\frac{2\pi(2m+1)}{L_z}z\right) \times e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \quad (3.26)$$

The dominant contribution to the series for $m = 0$ is a sinusoid :

$$T(t, z) = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) + \frac{2}{\pi}(T_2 - T_1) \sin\left(\frac{2\pi}{L_z}z\right) \times e^{-t/\tau} \quad (3.27)$$

The sine form of the temperature profile obtained during AEMD (Fig. 3.2.) is therefore in agreement with the solution of the heat equation. The equivalent of the temperature difference monitored during AEMD can also be obtained from the solution of the heat equation :

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{2}{L_z} \int_{L_z/2}^{L_z} T(t, z) dz - \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z/2} T(t, z) dz \quad (3.28) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{8(T_2 - T_1)}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-(2m+1)^2 t/\tau} \end{aligned}$$

The dominant contribution for $m = 0$ is an exponential decay :

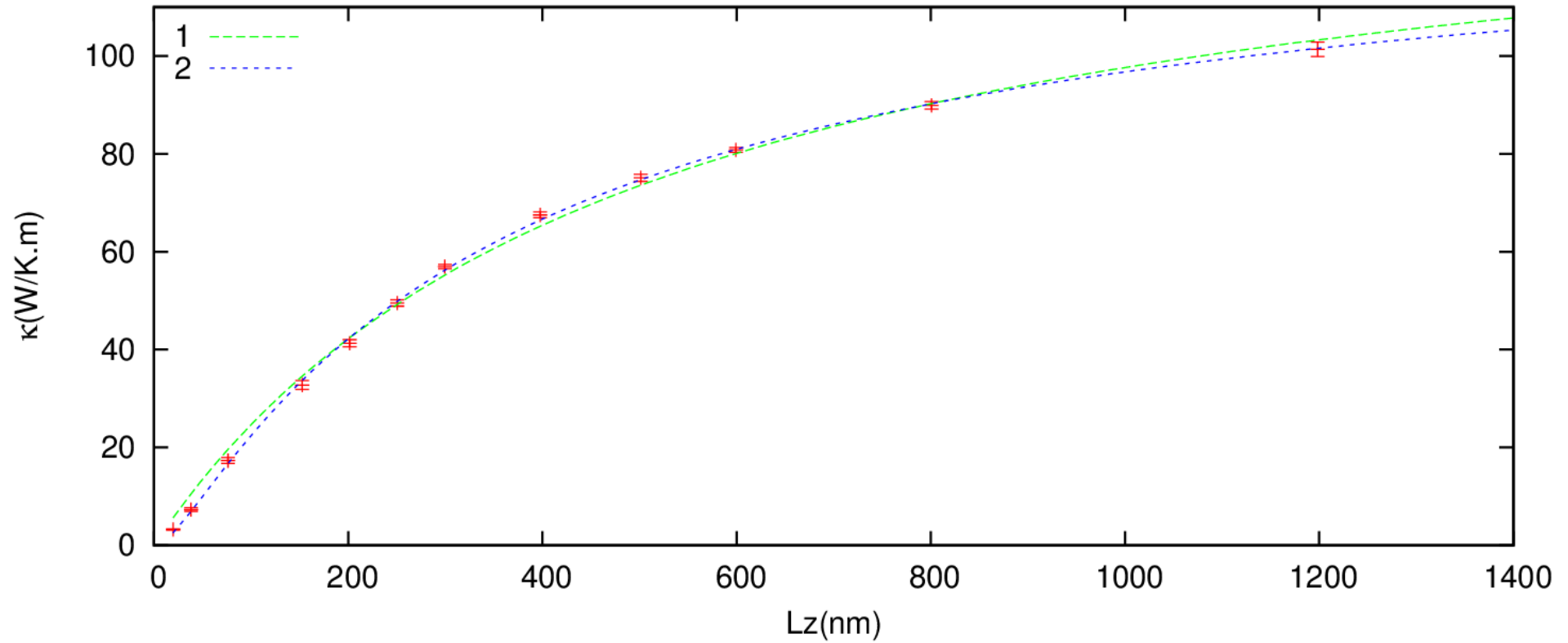
$$\Delta T(t) = \frac{8}{\pi^2}(T_2 - T_1)e^{-t/\tau} \quad (3.29)$$

The exponential decay of the temperature difference between the “Hot” and “Cold” block observed during the approach-to-equilibrium (Fig. 3.3.) is therefore also obtained by solving the heat equation.

Exploitation de la dynamique moléculaire

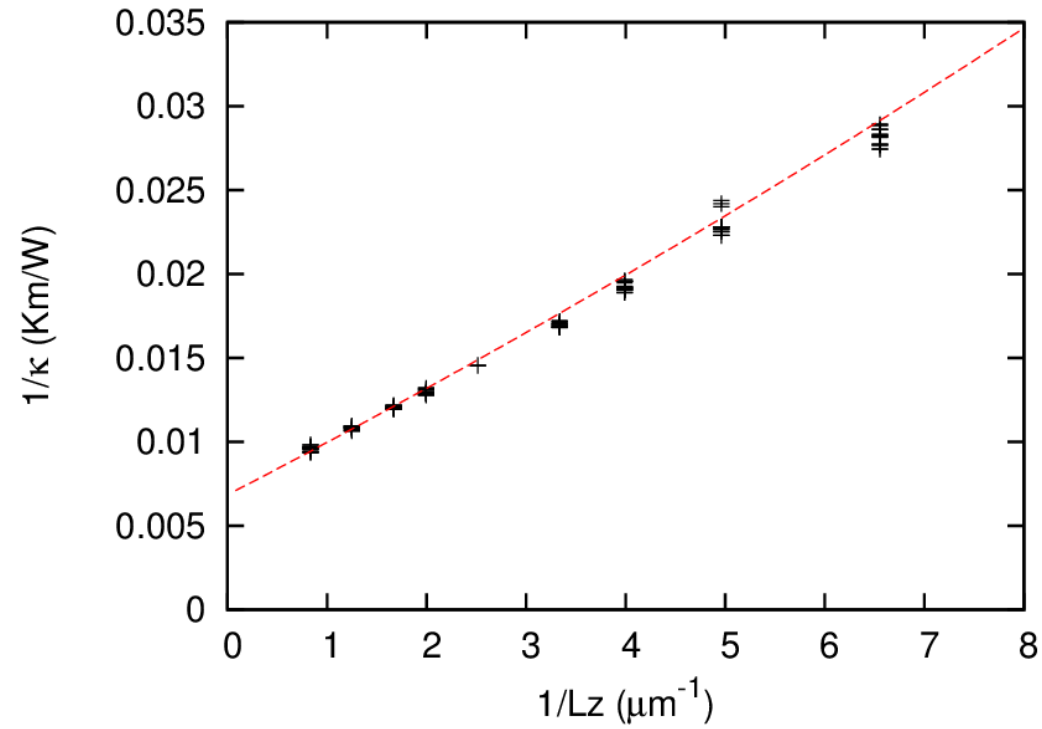
Quelle est la valeur de conductivité thermique que l'on obtient à partir de la simulation de dynamique moléculaire montrée précédemment ?

$$\kappa = \frac{L_z C_V}{4\pi^2 S} \frac{1}{\tau}$$

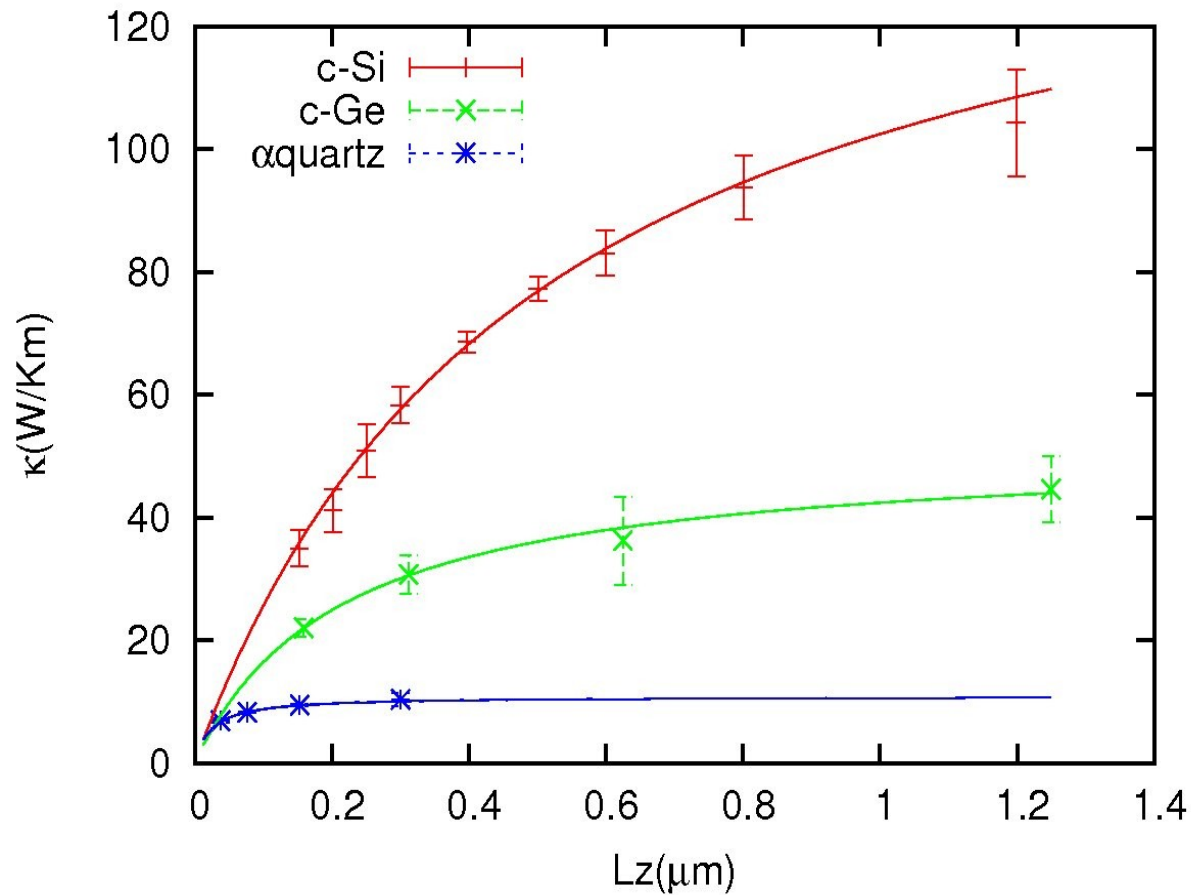


Nombre d'atomes dans la plus grande cellule ?

Extrapolation de la conductivité thermique à longueur infinie ?



Autres matériaux



Que remarque-t'on sur l'évolution de la dépendance en longueur pour des conductivités plus faibles ?

Comment expliquer cette dépendance en longueur ?

3.2 Conductibilité thermique

Nous supposons maintenant que nous avons établi un déséquilibre de température dans le gaz, nous allons montrer que c'est grâce aux chocs entre les molécules que la température s'égalise. Nous allons faire des bilans sur des tranches d'épaisseur dx .

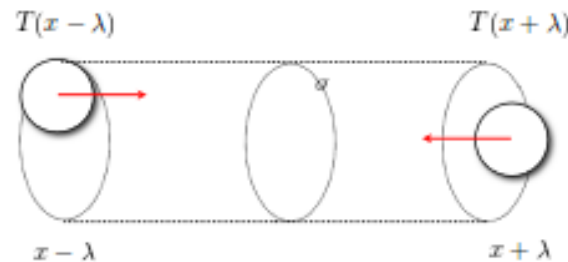


FIG. 6 – transport

L'énergie moyenne transportée par unité de temps et par unité de surface à travers le plan x de gauche à droite est

$$\frac{1}{6} n v k_B T(x - \lambda)$$

le $1/3$ vient du fait que le tiers des particules va vers x (et un tiers pour les deux autres directions), la division par 2 vient du fait que la moitié seulement va vers la droite.

L'énergie moyenne transportée par unité de temps et par unité de surface à travers le plan x de droite à gauche est

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x + \lambda)$$

Le flux complet d'énergie est donc :

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x - \lambda) - \frac{1}{6}nvk_B T(x + \lambda)$$

soit

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x) - \lambda \frac{1}{6}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x} + \dots - \frac{1}{6}nvk_B T(x) - \lambda \frac{1}{6}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x} + \dots = -\lambda \frac{1}{3}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x}$$

on note ce flux

$$q = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x}$$

avec k coefficient de Fourier (que l'on ne confondra pas avec k_B !!!)

$$k = \frac{\lambda nvk_B}{3}$$