



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Rapport de stage
Etude des propriétés thermiques de nanofils de silicium
amorphes/cristallins

Etienne BLANDRE

Février - Août 2013

Master Mécanique Energétique Procédés et Produits, spécialité
Mécanique Fluide Energie, parcours Recherche

Stage effectué au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique
Théorique et Appliquée, à Nancy

Encadré par K.Termentzidis et D.Lacroix

Soutenance le 5 Septembre 2013



Table des matières

I	Introduction	3
II	Transferts thermiques par conduction à l'échelle nanométrique	4
1	Vibrations du réseau cristallin, phonons	4
1.1	Cas d'un cristal 1D[11]	5
1.1.1	Mise en équation du problème	5
1.1.2	Nombre de modes	7
1.2	Généralisation à un cristal 3D	7
1.3	Quantification de l'énergie	8
2	Propriétés thermiques en relation avec les phonons	9
2.1	Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye	9
2.1.1	Energie totale des phonons, densité d'état	9
2.1.2	Modèle de Debye	10
2.2	Interactions anharmoniques, conductivité thermique	12
2.2.1	Interactions phononiques	13
2.3	Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques	14
2.3.1	Résistance de Kapitza	17
2.4	Conclusions	17
III	Outils numériques	18
3	Dynamique moléculaire et transfert thermique	18
3.1	Potentiels d'interactions	18
3.2	Application aux transferts thermiques	19
3.3	Ensembles thermodynamiques, conditions aux limites et initiales	20
3.4	Conductivité thermique : approche de non-équilibre (NEMD)	20
4	Caractérisation de phases amorphes	23
4.1	Fonction de distribution radiale (RDF)	23
4.2	nombre de coordination	25
IV	Modélisation de structures amorphes/cristallines	25
V	Conductivités thermiques de nanofils a-Si/c-Si	45

Première partie

Introduction

La thermoélectricité connaît depuis quelques années un regain d'intérêt. En effet, même si les effets thermoélectriques qui permettent la conversion d'un gradient de température en une tension (effet Seebeck) et le contraire (effet Peltier) sont relativement anciens (début du 19^{me} siècle), les matériaux jusqu'à présent utilisés avaient un coût de fabrication relativement élevés et une faible efficacité.

Cependant, les procédés de structuration à l'échelle nanométrique permettent à présent de créer des matériaux à fort facteur de mérite ZT . En effet, à l'échelle nanométrique, les effets de tailles et d'interfaces permettent de diminuer grandement la conductivité thermique des matériaux, sans altérer la conductivité électrique de celui-ci

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\lambda} \quad (1)$$

Où S est le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, et λ la conductivité thermique du matériau. En effet, à l'échelle nanométrique, les effets de tailles et d'interfaces permettent de diminuer grandement la conductivité thermique des matériaux, sans altérer la conductivité électrique de celui-ci.

Les objets d'études de ce stage sont des matériaux à fort potentiel thermoélectrique : les nanofils de silicium. Ceux-ci ont largement été étudiés durant les années passées [1] [2] [3], mais de nouveaux procédés de fabrication permettent à présent de réduire la conductivité des nanofils de silicium en agissant sur plusieurs facteurs morphologiques des structures. Tout d'abord, la rugosité de la surface libre des nanofils : expérimentalement, il a déjà été prouvé que cette rugosité permet d'augmenter le facteur de mérite de ces structures [4] [5]. D'autre part, l'ajout d'une phase amorphe dans les nanofils de silicium permet de réduire significativement leur conductivité thermique. Dans la pratique, l'interaction des nanofils avec l'air et l'oxygène permet de produire des nanofils coeur cristallin-coquille amorphe (CC-AS, qui consiste en un coeur cristallin entouré d'une gaine amorphe). Un deuxième type, coeur amorphe-coquille cristalline (AC-CS, un coeur amorphe entouré d'une gaine cristalline) peut être obtenu par un bombardement rapide et spatialement localisé d'ions lourds [6]. Enfin, l'ajout de modulations en diamètre dans les nanofils permet de réduire encore leur conductivité thermique [7] [8]. Le but de ce stage est de caractériser les propriétés thermiques de nanofils de silicium amorphes/cristallins avec modulations en diamètre, en particulier leur conductivité thermique, en faisant varier plusieurs paramètres et en essayant de dégager des tendances visant à minimiser celles-ci.

À l'échelle nanométrique, les études expérimentales ne sont pas toujours judicieuses (ce

qui justifie le recours à des techniques numériques) et de plus, la loi classique qui décrit les transferts de chaleur en conduction (loi de Fourier) n'est plus valable à cause des effets de tailles et d'interface sur le transfert des phonons [9] [10] (vibration élémentaire du réseau cristallin, porteur de chaleur en conduction). Pour simuler les transferts de chaleur à cette échelle, il est nécessaire d'utiliser des méthodes à l'échelle atomique. Parmi les techniques existantes, la Dynamique Moléculaire est dans notre cas d'étude un outil performant : il permet de simuler des systèmes suffisamment grands, tout en limitant le temps de calcul, qui reste tout de même assez important.

Ce rapport est divisé en quatre parties :

- Tout d'abord, une partie théorique traitant des mécanismes influant sur les transferts de chaleur à l'échelle nanométrique.
- Ensuite, une partie purement numérique, qui présentera les différents outils et techniques de simulations utilisés pendant ce stage.

La partie pratique de ce stage est divisée en deux parties qui reprennent chronologiquement les travaux effectués.

- En premier lieu, la modélisation des structures que nous avons caractérisées, en particulier les phases amorphes et les interfaces amorphes/cristallines réalistes.
- Enfin, le calcul des propriétés thermiques des nanofils modélisés, en fonction de différents paramètres.

Les deux dernières parties seront présentées sous forme d'articles, soumis à des journaux scientifiques.

Deuxième partie

Transferts thermiques par conduction à l'échelle nanométrique

Dans cette partie, on va voir comment la structuration de la matière à l'échelle nanométrique modifie les propriétés de transport thermique par rapport à celles des matériaux massifs.

1 Vibrations du réseau cristallin, phonons

Dans un solide, le transfert d'énergie ne peut se faire que de deux manières différentes : de manière électronique, ou par vibration atomique. Dans un isolant ou dans un semi-conducteur, les électrons sont fortement liés au noyau. L'énergie ne peut alors se transmettre que par vibration du réseau cristallin.

À l'échelle macroscopique, le transfert de chaleur peut-être vu comme un problème classique de diffusion. À l'échelle atomique, on peut décrire le transfert de chaleur comme un phénomène acoustique : une vibration des atomes du réseau cristallin. Au zéro absolu, les atomes constitutifs d'un réseau cristallin sont figés, à leur position d'équilibre. Plus on s'éloignera de 0 K, plus les atomes vibreront autour de leur position d'équilibre. On quantifie l'énergie de vibration, et le quantum d'énergie est appelé *phonon* : au même titre que le quantum d'énergie rayonnante est appelé photon.

1.1 Cas d'un cristal 1D[11]

1.1.1 Mise en équation du problème

Soit un cristal à une dimension géométrique et ayant deux atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure 1.

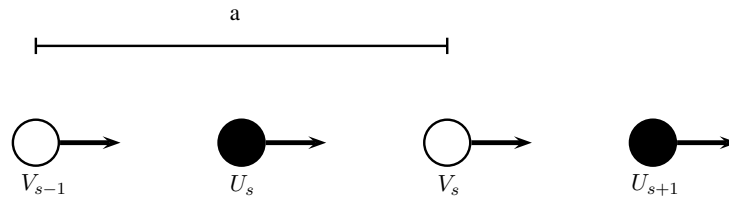


FIGURE 1 – Schéma du cristal 1D étudié

Il y a deux types d'atomes : les atomes noirs, de masse M_1 - Leurs déplacements sont notés u_s, u_{s+1} - et les atomes blancs, de masse M_2 . Respectivement, on notera leurs déplacements v_s, v_{s+1} ... Soit \vec{q} leur vecteur d'onde, et C la constante de rappel couplant les deux types d'atomes. En supposant que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et en utilisant la mécanique classique, on montre facilement que résoudre le système d'équations de la position des atomes amène à deux valeurs possibles pour la pulsation ω (équation 1).

$$\omega^2 = C \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos qa)} \right) \quad (2)$$

On présente par la suite cette relation¹ dans une demi-zone de Brillouin², la relation

1. Relation de dispersion : relation entre la pulsation d'une onde et son vecteur d'onde.

2. Première zone de Brillouin : maille primitive du réseau cristallin dans l'espace réciproque. En raisonnant en terme de fréquence, la première zone de Brillouin serait ici grande de a . Cependant, on raisonne en pulsation : $\omega = 2\pi f$, sur la figure 2. La première demi-zone de Brillouin est donc grande de $\frac{\pi}{a}$.

étant paire et $\frac{2\pi}{a}$ -périodique :

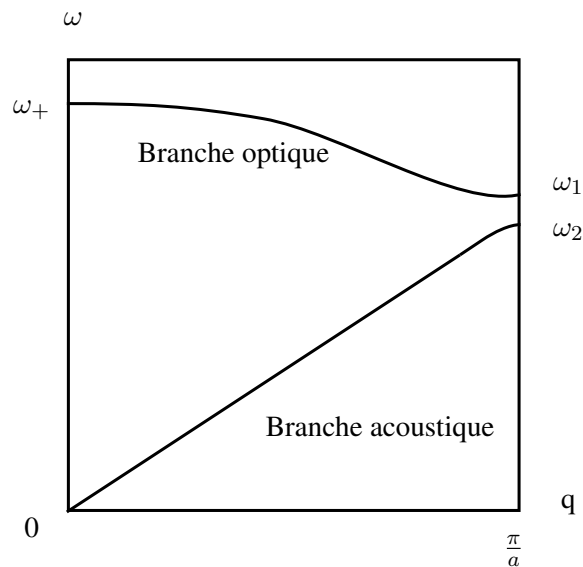


FIGURE 2 – Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de deux atomes par maille primitive

Sur le graphique, on observe deux branches distinctes, avec entre les deux une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe +, tandis que la branche inférieure correspond au signe -.

En reportant les deux solutions dans le système d'équations du mouvement, on constate que pour la branche acoustique les atomes vibrent en phase, alors que pour la branche optique ils vibrent en opposition de phase, comme présenté sur la figure 3.

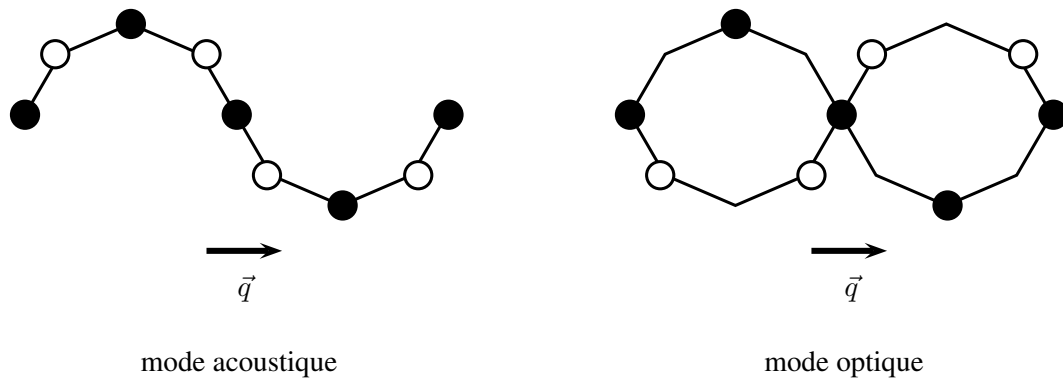


FIGURE 3 – Vibrations 1D transverse selon les branches acoustiques et optiques

Une vibration en opposition de phase pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, d'où le nom de branche *optique*. Une vibration en phase correspond à une excitation acoustique, d'où le nom de branche *acoustique*.

1.1.2 Nombre de modes

Puisque la chaîne d'atomes constituant le cristal 1D est finie ($2N$ atomes), cela entraîne une condition aux limites périodique aux extrémités : on boucle par l'esprit la chaîne, en supposant que les solutions u_s et v_s sont identiques aux extrémités. Il existe donc la condition $u_N = u_1$, appelée condition aux limites périodiques de Born-von Karman :

$$u_N = u_1 \Rightarrow e^{iqL} = 1 \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L}, n \in \mathbb{N} \quad (3)$$

Le nombre de modes de vibration par zone de Brillouin est donc fini, et la distance entre deux modes successifs - dans l'espace réciproque - vaut $\frac{2\pi}{L}$. On peut ainsi écrire le nombre de modes par zone et par branche :

$$N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N - 1 \quad (4)$$

De plus, $q = 0$ ne correspond pas à un mode, et $q = \frac{\pi}{a}$ et $q = \frac{-\pi}{a}$ amènent au même mode. On peut donc corriger le nombre de modes de vibration : $N_m = N - 2$. À noter que pour un cristal massif, on peut dire qu'il y a autant de modes qu'il y a d'atome, étant donné que N est très grand.

1.2 Généralisation à un cristal 3D

Dans un cristal tridimensionnel, l'espace réciproque prend également deux dimensions supplémentaires. Ainsi, on a deux types de modes supplémentaires polarisés selon les nouvelles dimensions, comme présenté sur la figure suivante (figure 4).

Les courbes de dispersion seront constituées de $3p$ branches[12] - dont $3p$ branches acoustiques et $3p - 3$ branches optiques - si la maille élémentaire contient p atomes.

La direction de propagation influe dorénavant sur les courbes de direction ; on montre par exemple sur la figure 5 une allure typique dans la direction [100].

Les modes transverses sont dégénérés, à cause de la symétrie cristalline dans cette direction précise. On ne voit donc que quatre branches : longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA), et transverse acoustique (TA).

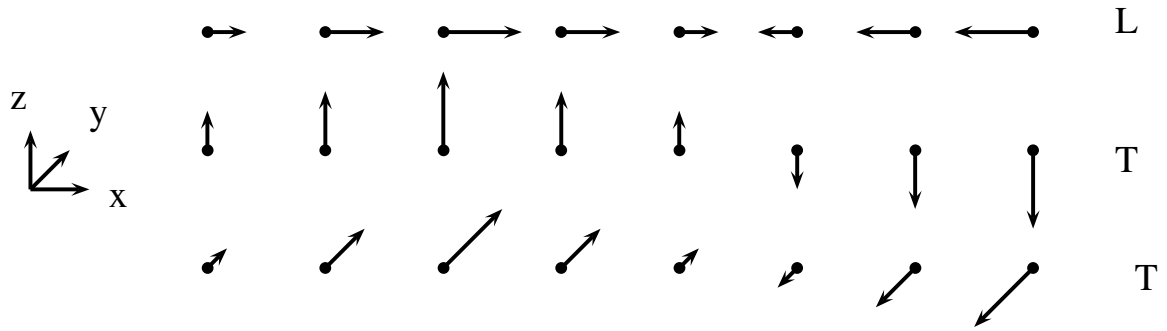


FIGURE 4 – Le mode de vibration longitudinal (L), et les deux modes de vibration transverses (T) d'un réseau tridimensionnel

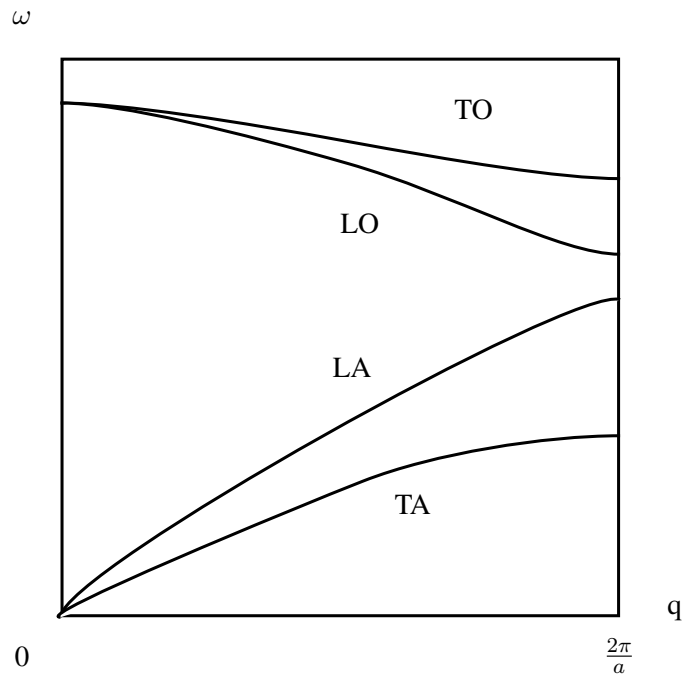


FIGURE 5 – Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100]

1.3 Quantification de l'énergie

Le traitement quantique du réseau d'oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin[13] permet de calculer l'énergie associée aux modes de vibration. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν gagne ou cède de l'énergie, il ne peut le faire

que par paquets d'énergie $\hbar\nu$. Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, c'est-à-dire une particule fictive appelée *phonon*, terme introduit pour la première fois par Frenkel[14] en 1932.

Les phonons sont décrits comme des bosons, ils obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein[15]. La fonction d'occupation du niveau $\hbar\nu$ est donc, avec \hbar la constante de Dirac :

$$f(\hbar\nu) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\nu}{k_B T}} - 1} \quad (5)$$

2 Propriétés thermiques en relation avec les phonons

Dans cette partie, on commencera par démontrer l'expression de la capacité calorifique associée aux phonons, selon le modèle de Debye. On s'intéressera ensuite aux interactions anharmoniques, responsables de la dilatation et de la conductivité thermique. Finalement, on se concentrera sur l'étude de ces propriétés thermiques dans les nanomatériaux.

2.1 Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye

Historiquement, deux modèles ont été développés au début du XX^{me} siècle pour expliquer le comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température en étudiant les vibrations réseau cristallin : le modèle d'Einstein, en 1907[16], et celui de Debye, en 1912[17]. Le modèle d'Einstein est basé sur deux suppositions :

- chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique tridimensionnel
- les atomes vibrent tous à la même fréquence

Cette dernière hypothèse fait qu'on préfère utiliser le modèle de Debye, qui ne comporte pas cette supposition : de ce fait, à basse température, les résultats expérimentaux concordent moins bien en utilisant le modèle d'Einstein. À haute température cependant, les deux modèles concordent avec la loi de Dulong et Petit³.

2.1.1 Énergie totale des phonons, densité d'état

On appelle *capacité du réseau* la capacité calorifique auxquels les phonons contribuent, notée C_{rs} . À noter que l'on parlera de capacité calorifique à volume constant. Cette capacité calorifique est définie par :

³. loi thermodynamique empirique stipulant que la capacité calorifique molaire C_p des éléments solides est voisine de $3R = 25JK^{-1}mol^{-1}$

$$C_{rs} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

Avec U l'énergie totale des phonons, et T la température.

En calculant l'énergie totale liée aux phonons dans un cristal et en utilisant la statistique de Bose-Einstein, on peut exprimer la capacité du réseau en fonction de la constante de Boltzmann k_B , la densité d'états par unité de fréquence $\mathcal{D}_p(\omega)$, la température et la constante de Dirac, \hbar .

Pour trouver l'expression de la densité d'états - communément appelée *densité de modes* pour un cristal tridimensionnel, on impose des conditions de périodicité aux limites du solide. Ainsi, il vient :

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2 d\omega} \quad (7)$$

Avec V le volume du cristal et N le nombre total de modes dont le vecteur d'onde est inférieur à k , qui s'écrit :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3 \quad (8)$$

2.1.2 Modèle de Debye

L'approximation de Debye consiste à fixer comme constante la vitesse du son, pour chaque type de polarisation. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \quad (9)$$

Avec v la vitesse du son. On peut donc réécrire la densité d'état, selon l'équation 7 :

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (10)$$

Pour un cristal contenant N mailles, on a N modes de phonons acoustiques. On peut donc définir une pulsation maximale qu'on appellera ici fréquence de coupure ω_D . Celle-ci se calcule facilement, en intégrant la densité de mode depuis la fréquence nulle, jusqu'à ω_D . À noter qu'on choisit ces bornes non pas arbitrairement, mais parce que les modes de basses fréquences sont également ceux de basse énergie, et sont occupés de façon préférentielle. Après quelques calculs sur l'énergie totale des phonons en incluant le modèle de fréquence de coupure, on peut écrire l'expression de la capacité calorifique par rapport à une variable appelée température de Debye, notée θ .

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}}{e^x - 1} d\omega = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (11)$$

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \quad (12)$$

Avec $x = e^{\hbar\omega/\tau}$.

Sur la figure suivante (figure 6) est tracée la capacité calorifique d'un solide quelconque selon deux modèles : celui de Debye et celui d'Einstein. Pour pouvoir réaliser ce graphique, il faut d'abord calculer le ratio entre les deux modèles : la figure n'aurait pas de sens dans le cas contraire. On a donc calculé le rapport entre la *température d'Einstein*, c'est-à-dire la constante de Dirac divisée par le nombre d'onde k du solide d'Einstein, et la température de Debye. On obtient

$$\frac{T_E}{T_D} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

La ligne rouge horizontale correspond à la loi de Dulong et Petit : on constate que pour une température élevée, les deux modèles rejoignent la loi empirique. Cette approximation est utilisée en dynamique moléculaire, c'est la raison pour laquelle on ne peut pas utiliser correctement cette méthode de modélisation aux basses températures. On remarque également que pour de basses températures, les deux modèles diffèrent. Ceci est dû aux hypothèses différentes des deux modèles : Einstein suppose que tous les atomes du réseau cristallin vibrent à la même fréquence, ce qui éloigne le modèle de la réalité aux basses températures.

Il faut aussi noter que pour $\frac{T}{T_D} < 0.1$, la capacité calorifique varie comme une température élevée au cube. Cela peut se prouver en modifiant l'expression de l'énergie totale calculée avec le modèle de Debye : il faut faire tendre la borne d'intégration vers l'infini. Après quelques calculs, on obtient ainsi une relation simple entre la capacité calorifique et la température : il s'agit de *l'approximation en T^3 de Debye*.

$$C_v \cong 234Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad (14)$$

La température de Debye est donc caractéristique du comportement de la capacité calorifique du solide : si $T_{solide} > \theta$, sa capacité calorifique est à peu près constante, et tend vers une valeur asymptotique.

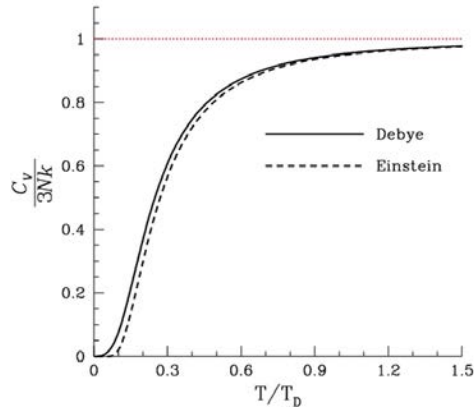


FIGURE 6 – Capacité calorifique selon les modèles de Debye et D’Einstein, par rapport à la température pondérée par la température de Debye

2.2 Interactions anharmoniques, conductivité thermique

La théorie harmonique que nous avons appliqué dans la partie précédente entraîne un certain nombre de décrochages avec le cas d’un cristal réel, avec entre autres :

- pas de dilatation thermique
- capacité calorifique constante au delà de $T_{solide} > \theta$
- conductivité thermique infinie
- deux ondes élastiques n’interagissent pas, une onde unique ne s’amortit pas et ne change pas de forme en fonction du temps.

En négligeant les termes anharmoniques, on a donc modélisé des objets éloignés par certains aspects de la réalité : c’est le cas de tout modèle, cependant on souhaite ici s’intéresser à certaines propriétés thermiques explicitement dépendantes des interactions anharmoniques. Il faut donc détailler leur action.

Classiquement, on définit la conductivité thermique d’un cristal en considérant les phonons comme un gaz, et en appliquant l’équation de Debye de transfert thermique dans les gaz :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot l_{pm} \quad (15)$$

Avec \mathcal{K} la conductivité thermique, v la vitesse moyenne de groupe des phonons, C_v la capacité thermique et l_{pm} le libre parcours moyen des phonons entre les collisions.

Les phonons peuvent interagir de plusieurs manières différentes avec l’environnement. Deux phonons peuvent se rencontrer, un phonon peut interagir avec la frontière d’un matériau, ou un phonon peut encore avoir une collision avec un défaut cristallin. Il existe évidemment d’autres interactions que nous ne prendrons pas en compte, comme

l'interaction électron-phonon. Dans un isolant ou dans un semi-conducteur, ces interactions sont minimales et n'influencent pas sur la conductivité thermique.

Le libre parcours moyen des phonons entre les collisions s'écrit

$$l_{pm} = v \cdot \tau \quad (16)$$

Avec τ le temps de relaxation. Étant donné qu'il y a différents types de collisions, il y aura forcément différentes valeurs pour τ .

Matthiessen[18] émet l'hypothèse que la résistivité thermique liée à un mécanisme est indépendante de la présence d'un autre. On peut alors sommer l'inverse des différents temps de relaxation. Grâce à cette hypothèse, on peut exprimer un temps de relaxation combiné τ_q , pour i différentes interactions :

$$\tau_q^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (17)$$

Plusieurs auteurs ont défini des temps de relaxation propre à chaque type d'interaction, nous en citerons quelques-uns par la suite.

2.2.1 Interactions phononiques

Il vient en premier à l'esprit qu'une collision entre deux phonons peut se produire. Il existe deux types différents d'interactions phonon-phonon :

- les processus normaux, appelés par la suite *N-process*
- les processus Umklapp, appelés par la suite *U-process*

La figure 7 présente les deux types de processus.

La somme des deux vecteurs d'onde des phonons qui entrent en collision en produit un troisième. Si ce vecteur d'onde ne sort pas de la première zone de Brillouin (grisée sur la figure), le processus est dit *normal* (N-process). Il y a conservation du moment total des phonons. En augmentant le moment des phonons - et donc la longueur des vecteurs d'onde k_1 et k_2 - leur somme peut pointer en dehors de la première zone de Brillouin. Les vecteurs d'onde en dehors de la première zone de Brillouin sont physiquement équivalents à ceux qui sont contenus dedans - ils contiennent autant d'information.

On peut passer de l'un à l'autre par l'addition d'un vecteur réciproque \vec{G} , tel que $\vec{k}_3 + \vec{G} = \vec{k}_3$. Le processus est dit *Umklapp* (allemand pour "plier"), et il ne conserve pas le moment total des phonons.

Pour un N-process, on peut écrire le temps de relaxation comme

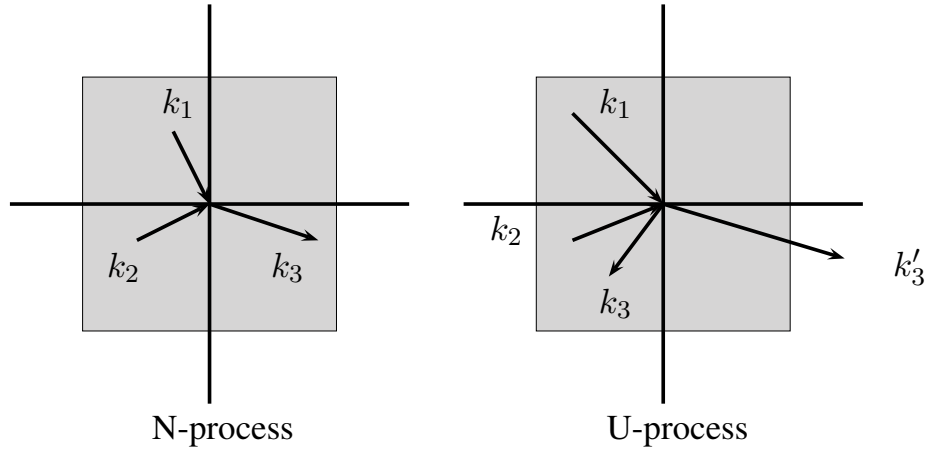


FIGURE 7 – Processus d'interaction phonon-phonon

$$\tau_n^{-1} = B\omega^a T^b \quad (18)$$

Avec B une constante indépendante de ω et T , et a, b des constantes propres au matériau. Peierls[19] suggère l'expression

$$\tau_u^{-1} \propto T^m e^{\theta_D/mT} \quad (19)$$

pour un U-process, avec θ_D la température de Debye, n et m des constantes de l'ordre de 1. Les phonons peuvent également entrer en collision avec la frontière du cristal ou avec un défaut cristallin, par exemple. Sur la figure suivante (figure 8), issue de [20], on a représenté la conductivité thermique en fonction de la température. L'évolution de la température est liée aux interactions phononiques : à basse température, son évolution est commandée par les effets de frontière. À moyenne température, les interactions phonons-défauts cristallins ont de l'influence. À haute température, la conductivité thermique est dirigée par les U-process, qui ont tendance à la diminuer fortement.

2.3 Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques

L'échelle du nanomètre représente la frontière entre la physique classique (échelle macroscopique, gouvernée par les lois de Newton), et la physique quantique (échelle microscopique). À cette échelle, certaines lois de la physique classique ne sont plus valables, et d'autres lois de la physique quantique ne s'appliquent pas encore. Il s'agit d'une échelle de transition, où des règles particulières peuvent s'appliquer. De plus, les distinctions

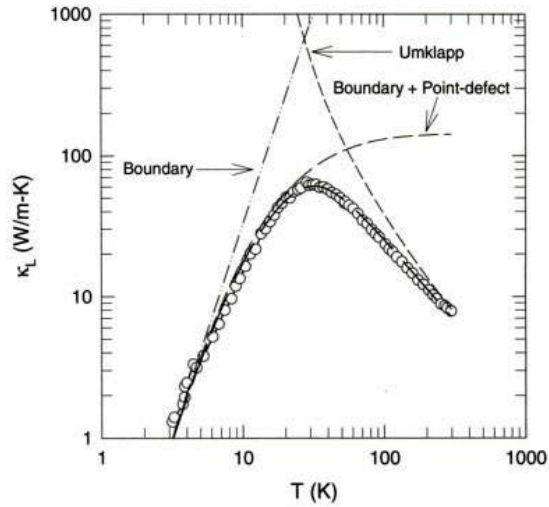


FIGURE 8 – Conductivité thermique du réseau par rapport à la température, pour un échantillon de $CoSb_3$. Les points représentent les données expérimentales, la ligne qui les relie représente le fit théorique. Les courbes pointillées sont les limites théoriques imposées sur le transport de chaleur phononique par les interactions phonons-frontières, phonons-défauts cristallins, et phonons-phonons de type Umklapp.

faites à l'échelle classique entre la physique et la chimie, ou l'électronique et la physique du solide ne s'appliquent plus. L'échelle nanométrique est également l'échelle de la convergence des sciences.

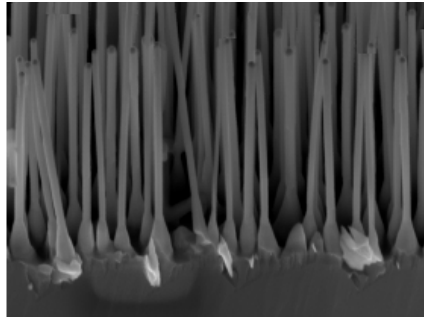


FIGURE 9 – Images MEB de nanofils de Silicium obtenus par croissance VLS à l'aide de catalyseurs d'or[21]

À l'échelle nanométrique, les grandeurs caractéristiques sont du même ordre de grandeur que les dimensions physiques. Les phonons possèdent deux grandeurs caractéristiques : le libre parcours moyen l_{pm} , et le temps de relaxation τ , également appelé temps moyen entre deux collisions. En dessous de ces deux échelles caractéristiques, la loi de Fourier n'est plus valable. Dans un nanomatériau, comme un nanofil de Silicium par exemple,

deux des trois dimensions spatiales sont du même ordre de grandeur ou inférieures au libre parcours moyen des phonons.

Lorsqu'une des dimension spatiale (L) et la dimension temporelle sont inférieures au libre parcours moyen et au temps de relaxation, les interactions se raréfient. Un nouveau régime apparaît alors : le **régime balistique**.

Sur la figure 10, on a confronté les deux modèles. Afin de définir la transition entre les deux, on introduit le nombre de Knudsen, tel que

$$Kn = \frac{l_{pm}}{L} \quad (20)$$

Lorsque le nombre de Knudsen est petit devant un, on est dans le régime gouverné par la loi de Fourier : le régime diffusif. Lorsque la taille du système est petite devant le libre parcours moyen des phonons, ils traversent le système sans interagir entre eux.

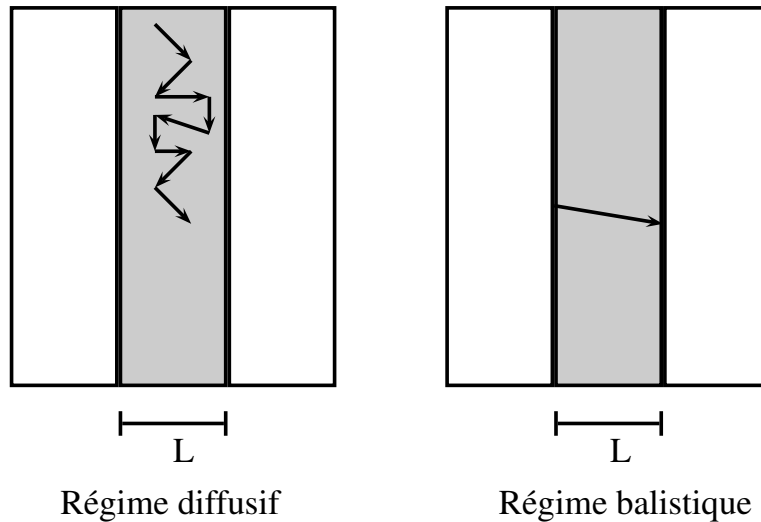


FIGURE 10 – Représentation schématique du transport de chaleur dans un gaz entre deux parois

Dans le régime balistique, les interactions phonon-phonon vont donc être réduites. Par contre, les collisions entre les phonons et les interfaces vont devenir prépondérantes. Le modèle de Matthiessen définit le libre parcours moyen résultant des deux mécanismes :

$$\frac{1}{l'_{pm}} = \frac{1}{l_{pm,int}} + \frac{1}{l_{pm}} \quad (21)$$

Avec $l_{pm,int}$ le libre parcours moyen des phonons lié aux collisions de type phonon-interface, et l'_{pm} le libre parcours moyen des phonons dans le matériau massif. Lorsqu'il y a beaucoup de collisions entre les phonons et les interfaces, l'_{pm} diminue. On constate bien que les effets de surface deviennent prépondérants, par rapport aux collisions entre phonons.

Il faut également préciser que si on considère un solide de l'ordre de quelques nanomètres, la longueur d'onde d'un phonon devient par extension du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du solide. La relation de dispersion est donc modifiée, ce qui a un effet sur la vitesse de groupe des phonons, et sur sa densité d'états.

2.3.1 Résistance de Kapitza

En 1941, Piotr Kapitza réalise une étude sur l'effet de résistance thermique entre une interface et de l'Hélium liquide. Il explique la discontinuité de température à l'interface avec les lois de la physique du solide énoncées plus haut. Lorsqu'un phonon ou un électron essaye de traverser une interface, il est diffusé à l'interface. Il y aura éventuellement franchissement de l'interface après diffusion, cela dépendant des états d'énergie disponibles des deux côtés de l'interface.

Cette résistance thermique de contact existe même lorsque les interfaces sont parfaites aux atomes près. Il ne faut pas la confondre avec une résistance de contact dépendant de la rugosité des surfaces.

Si un flux constant est appliqué à travers l'interface, il y aura une discontinuité de température liée à la résistance de Kapitza. En utilisant la loi de Fourier, on peut montrer que

$$J = \frac{\Delta T}{R_{Kapitza}} \quad (22)$$

Avec J le flux thermique appliqué, ΔT le saut de température observé, et $R_{Kapitza}$ la résistance thermique de contact, aussi appelée résistance de Kapitza. Il s'agit d'un phénomène extrêmement important à l'échelle nanométrique. En effet, les effets d'interface devenant primordiaux, la résistance de Kapitza joue un rôle majeur dans la conductivité thermique d'un super-réseau, par exemple. Un super-réseau consistant en un enchaînement périodique de couches de matériaux différents, il y a un très grand nombre d'interfaces, et donc une forte résistivité thermique liée aux résistances de Kapitza.

2.4 Conclusions

Aborder ces notions de physique du solide permet d'anticiper les notions qui seront importantes et pertinentes lors des simulations numériques, comme par exemple la résistance de Kapitza. En effet, le principe d'une simulation numérique est d'infirmes des

résultats théoriques, ou d'anticiper des résultats expérimentaux. On peut ainsi estimer l'importance d'un phénomène, et le maximiser ou le minimiser selon nos besoins, afin d'influer sur les propriétés du matériau modélisé.

Troisième partie

Outils numériques

3 Dynamique moléculaire et transfert thermique

Le principe de la dynamique moléculaire est d'appliquer la seconde loi de Newton (principe fondamental de la dynamique) à un ensemble de i particules représentant les atomes, et de récupérer les vitesses et positions des ces atomes en aval de la simulation.

$$\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i \quad (23)$$

Où \vec{f}_i est la somme des forces s'exerçant sur l'atome, m sa masse et \vec{a}_i son accélération.

Les forces exercées sur chaque particules dérivent des potentiels d'interactions interatomiques. Dans la Dynamique Moléculaire dite "classique", ces potentiels sont déterminés de manière semi-empirique.

Les équations du mouvement sont intégrées par discrétisation temporelle, en utilisant l'algorithme de Verlet :

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = \vec{a}(t) = \frac{\vec{F}(t)}{m} \quad (25)$$

La Dynamique moléculaire ne permet pas de prendre en compte les transferts électroniques dans le matériau étudié, et son utilisation pour simuler les transfert thermiques se restreint à des matériaux semi-conducteurs, comme le silicium, où les transferts électroniques sont négligeables.

3.1 Potentiels d'interactions

Le choix d'un potentiel est crucial dans la validité d'une simulation de Dynamique Moléculaire. Celui-ci doit représenter au mieux les propriétés physiques du système étudié.

Pour le Silicium, le potentiel de Stillinger-Weber (SW) [22] est particulièrement bien adapté. Son expression est :

$$E_p = \sum_i \sum_{j>i} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (26)$$

Avec :

$$V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \epsilon f_2 \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \quad (27)$$

Et :

$$V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \epsilon f_3 \left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma} \right) \quad (28)$$

f_2 et f_3 sont paramétrées de telle sorte que l'on obtient les bonnes valeurs de la distance interatomique et de l'énergie de cohésion.

V_2 correspond a un potentiel de paire, qui prend en compte les interactions entre plus proches voisins.

V_3 est le terme qui prend en compte les atomes environnants, corrigeant ainsi la valeur du potentiel total.

Le potentiel SW est paramétré avec une distance dite de "cut-off". Au-delà de cette distance, les interactions entre atomes ne sont plus prises en compte, réduisant ainsi considérablement le temps de calcul.

Pour le silicium amorphe, un autre potentiel est utilisé, le potentiel SW-VBM [23] : il s'agit du potentiel de Stillinger-Weber, dont certains des paramètres ont été modifiés.

paramètre	SW classique	SW-VBM
ϵ	2.16826	1.64833
A	7.049556277	7.049556277
B	0.6022245584	0.6022245584
σ	2.0951	2.0951
p	4	4
a	1.80	1.80
λ	21.0	31.5
γ	1.20	1.20

Les paramètres modifiés de ce potentiel ont été fittés de manière à mieux représenter les propriétés vibrationnelles du silicium amorphe.

3.2 Application aux transferts thermiques

Les données brutes résultant d'une simulation de dynamique moléculaire sont les positions et les vitesses des atomes. Pour définir des températures a partir de ces données,

il faut utiliser la définition cinétique de la température, en se basant sur la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann :

$$f(v) = (2\pi mT)^{-3/2} \exp\left(-m\frac{v^2}{2k_bT}\right) \quad (29)$$

On peut alors calculer la moyenne de l'énergie cinétique :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} Nk_bT \quad (30)$$

Ceci nous permet donc de remonter à une température à partir des vitesses d'un groupe d'atomes.

3.3 Ensembles thermodynamiques, conditions aux limites et initiales

Les données d'entrée d'un calcul de dynamique moléculaire sont donc :

- un ensemble d'atomes et leurs coordonnées, représentant dans notre cas le système à étudier
- un ou des potentiels interatomiques
- éventuellement, une série de contraintes imposées par le milieu extérieur (pression, température etc).

Ces contraintes imposées sont généralement simulés par des ensemble thermodynamiques. On utilisera principalement les ensembles suivants :

- NPT, pour nombre d'atomes, pression et température constante. On l'utilise principalement pour imposer un thermostat au système.
- NPH, pour nombre d'atomes, pression et enthalpie constante. On applique cet ensemble aux structures que l'on souhaite relaxer.
- NVE, pour nombre d'atome, volume et énergie constante. Cet ensemble sert à observer les transferts thermiques dans les structures.

Les conditions aux limites peuvent être périodiques, afin de simuler des structures semi-infinies. Par ailleurs, dans le cas des nanofils, on utilisera plutôt des conditions aux limites fixes.

Enfin, le champ de vitesse initial doit être en accord avec la température initiale que l'on souhaite appliquer au système.

3.4 Conductivité thermique : approche de non-équilibre (NEMD)

Pour calculer les conductivités thermiques des structures, on utilise des simulation NEMD (Non-Equilibrium Molecular Dynamics). Le principe de ces simulations est d'imposer un flux de chaleur au système par la présence de 2 thermostats, chaud et froid, de part et d'autre de la structure. Dans le cas des nanofils, on place aussi de part et d'autre

du système deux sections d'atomes fixes, afin d'éviter que le fil ne bouge à cause des vibrations des atomes au cours de la simulation.

A l'issue de ces simulations, on récupère 2 types de données :

- Le profil de température moyen au sein de la structure, qui permet de remonter au gradient de température moyen (figure 11) .
- Les énergies échangées par les thermostats chaud et froids au cours du temps (figure 12).

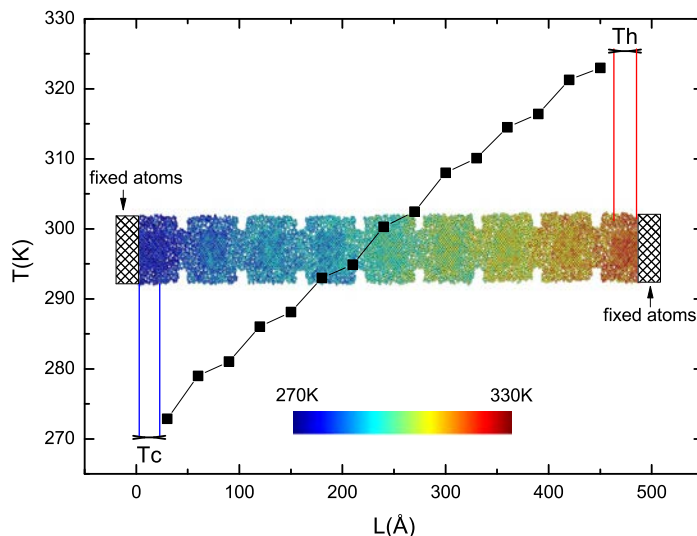


FIGURE 11 – Nanofil dont les atomes sont colorés en fonction de leur température moyenne, et sont profil de température à l'état stationnaire.

En effet, toutes les 1000 itérations, la fonction thermostat réajuste la température à celle voulue, et calcul le travail nécessaire pour revenir a cette température. La variation de ces énergies au cours du temps étant égale au flux de chaleur traversant le système, on peut maintenant appliquer la loi de Fourier pour trouver la conductivité thermique du système :

$$\mathcal{K} = \frac{\vec{J}}{\nabla T} \quad (31)$$

Avec \vec{J} la densité de flux de chaleur, et ∇T le gradient de température dans le système.

Pour chaque type de structure, on calcul la conductivité thermique du système pour plusieurs tailles. On trace ensuite l'évolution de l'inverse de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la taille. [24]

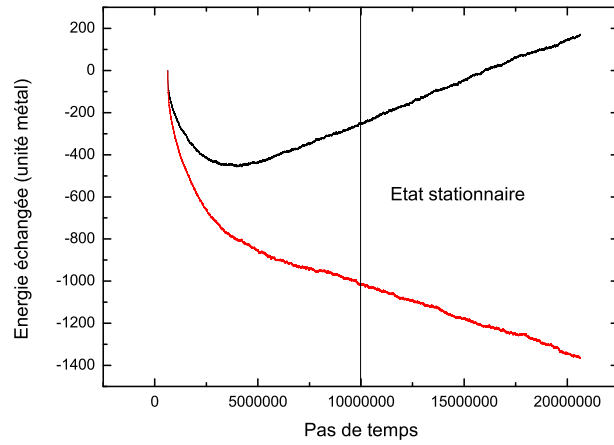


FIGURE 12 – Représentation des energies échangées par les deux thermostats au cours de la simulation. La barre verticale représente la limite à partir de laquelle l'état du système est considéré comme stationnaire .

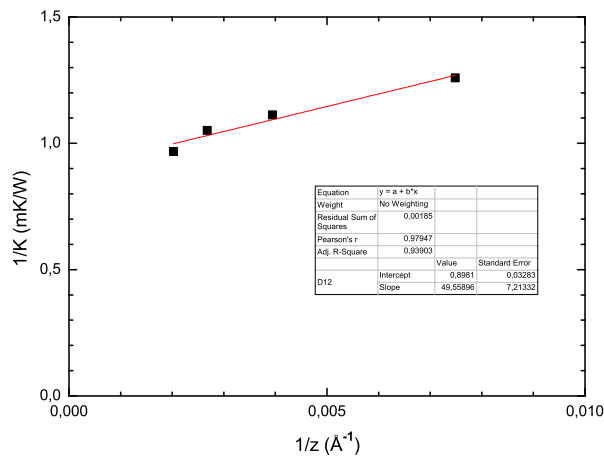


FIGURE 13 – Inverse de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la longueur, et son extrapolation.

En interpolant cette courbe et en calculant sa valeur en 0, on peut calculer la conductivité thermique d'une structure pour une longueur infinie, ce qui permet de corriger les effets de longueurs influant sur la conductivité thermique (figure 13). Pour toutes les simulations de Dynamique Moléculaire effectuées, le code LAMMPS [25] [26] a été utilisé.

Pour les nanofils, la configuration standard pour un calcul de conductivité thermique est la suivante :

Aux extrémités des nanofils, on place des régions de 1 nm de longueur où les atomes demeurent fixes durant la simulation [1] afin d'éviter des mouvements de rotation et de translation du nanofil, dus aux vibrations des atomes. Les thermostats sont accolés à ces régions. Afin de calculer la conductivité thermique pour une moyenne de 300 K, la température des thermostats chauds et froids sont fixés à une température respective de 330 K et 270 K. Les conditions aux limites de la boîte de simulation sont fixes, et le pas de temps utilisé est de 5 fs, afin de se placer dans les conditions de simulations utilisées dans la bibliographie [1] [3]. Le nombre d'itérations utilisé pour les simulations varient en fonction du temps que met le système pour arriver à l'état stationnaire. Cette valeur dépend de la taille du système et de la proportion de phase amorphe dans celui-ci. Le nombre d'itérations varie de 2000000 à 20000000. Les groupes dans lesquels sont calculés les valeurs de température sont de taille égales, variant selon la taille du système. On veillera à prendre le maximum de groupes au cours d'une simulation, afin d'améliorer la précision sur le profil de température. Cependant, lors d'un calcul sur LAMMPS, le nombre de groupe est limité à 32.

Le gradient de température est obtenu par régression linéaire du profil de température moyen. De même, le flux total qui traverse le système est obtenu par régression linéaire de la courbe représentant l'évolution des énergies échangées par les deux thermostats au cours de la simulation. Si l'état stationnaire est atteint depuis un temps assez long, les deux pentes pour les thermostats chauds et froids sont les mêmes. Cependant, les temps de simulations sont parfois trop long pour atteindre ce temps, et dans ce cas on prend la moyenne des pentes des deux thermostats.

4 Caractérisation de phases amorphes

La modélisation de phase cristalline est simple. En effet, celles-ci sont périodiques, et il suffit donc pour les représenter de répéter la maille élémentaire du cristal dans les trois directions de l'espace. Au contraire, une phase amorphe se définit par l'absence d'ordre des atomes à moyenne et grande échelle. Cependant, la distribution des atomes n'est pas pour autant purement aléatoire, et doit satisfaire à des critères réalistes.

Cette partie ne traitera pas des techniques mises au point pour modéliser du silicium amorphe, mais uniquement les outils de caractérisation permettant d'évaluer leur qualité, ainsi que les logiciels que nous avons utilisés.

4.1 Fonction de distribution radiale (RDF)

Le premier critère qui permet de caractériser la qualité d'une phase amorphe est la fonction de distribution radiale, qui décrit l'évolution de la densité de l'échantillon lorsque le volume augmente, en se basant sur une particule de référence (figure 14).

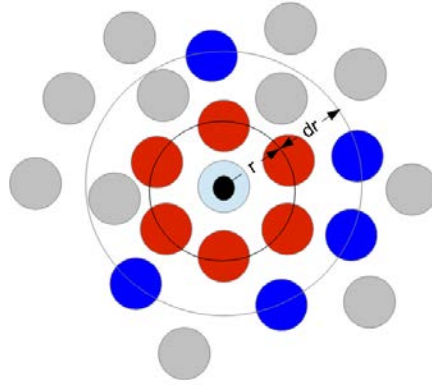


FIGURE 14 – Schéma de principe de la fonction de distribution radiale.

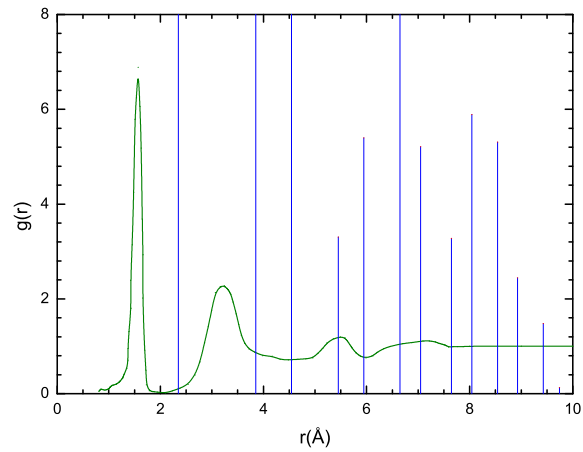


FIGURE 15 – Fonction de distribution radiale expérimentale du silicium amorphe (courbe verte) et du silicium cristallin (barres verticales bleues).

La figure 15 représente les fonctions de distribution radiales du silicium cristallin et amorphe. Les pics de la RDF du silicium cristallin correspondent aux positions des proches voisins successifs (premiers, deuxièmes, troisièmes...).

Pour calculer les RDF des différents échantillons, le logiciel VMD [27] a été utilisé. Une fois tracées, celles-ci sont comparés avec des résultats expérimentaux.

4.2 nombre de coordination

Le nombre de coordination d'une structure est un paramètre important pour qualifier la qualité de l'amorphe. Dans une structure cristalline, celui-ci vaut 4, puisque toutes les liaisons sont tétraédriques. Celui d'une phase amorphe diffère légèrement, et doit être calculé. Pour cela, le logiciel AtomEye a été utilisé [28]. Dans la mesure du possible, cette valeur est comparée à des valeurs expérimentales.

Quatrième partie

Modélisation de structures amorphes/cristallines

Pour simuler les transferts thermiques par conduction avec la Dynamique Moléculaire, il faut préalablement modéliser les structures. Si la modélisation de phases cristallines est triviale, puisque celles-ci sont structurées périodiquement, la modélisation de structures amorphes ne l'est pas, car une phase amorphe se définit par l'absence d'ordre dans l'arrangement des atomes à moyenne et grande échelle. Ainsi, modéliser des structures amorphes/cristallines atome par atome fût la première problématique à laquelle nous avons été confrontés.

Nos travaux dans ce domaine sont regroupés dans l'article suivant. Dans la première partie, nous présentons deux méthodes pour créer des phases amorphes réalistes. La qualité et le réalisme de celles-ci sont contrôlés grâce aux outils présentés ci-dessus : La fonction de distribution radiale (RDF), la distribution des angles et des longueurs des liaisons de premiers voisins, ainsi que les nombres de coordinations. Dans la seconde partie, nous présentons une méthode efficace et hautement reproductible de création de structures amorphes/cristallines avec interface réalistes. Deux types de structures sont modélisées : des super-réseaux (empilement de fines couches périodiques de nature différentes) de silicium amorphe/cristallin, et des nanofils coeur-enveloppe (AC-CS et CC-AS) de silicium amorphe/cristallin. La qualité des interfaces est contrôlée par les profils d'énergie atomiques, longitudinaux pour les super-réseaux, et radiaux pour les nanofils. Lorsque cela a été possible, les énergies interfaciales ont été calculées, et comparées avec des valeurs expérimentales et par simulations tight-binding. Enfin, la dernière partie présente les résultats de conductivité thermique de super-réseaux modélisées avec les différentes méthodes, afin d'étudier l'impact de celles-ci sur la conductivité thermique des matériaux modélisés.

Atomistic amorphous/crystalline interfaces modelling for superlattices and core/shell nanowires

Arthur France-Lanord¹, Etienne Blandre¹, Tristan Albaret²,
Samy Merabia², David Lacroix¹, Konstantinos Termentzidis¹‡

¹ Université de Lorraine, LEMTA, CNRS-UMR7563, BP 70239, 54506 Vandoeuvre
cedex, France.

² ILM-UMR5306, Université de Lyon 1 and CNRS, 69621 Villeurbanne, France

Abstract. In this article we present a systematic and well controlled procedure to build atomistic amorphous/crystalline interfaces in silicon, dedicated to the molecular dynamics simulations of superlattices and core/shell nanowires. Although the obtained structures depend on the technique used to generate the amorphous phase, their overall quality is estimated through the comparisons with structural information and interfacial energies available from experimental and theoretical results. While most of the related studies focus on single planar interface, we consider here both the generation of multiple superlattices planar interfaces and core/shell nanowires structures. The proposed method provides periodic-homogeneous and reproducible, atomically sharp and defect free interface configurations at low temperature and pressure. Finally, we also illustrate how the method may be used to predict the thermal transport properties of composite crystalline/amorphous superlattices.

PACS numbers: 68.35.-p, 61.43.Dq, 73.40.Ty, 31.15.xv, 68.65.Cd, 61.46.Km

Keywords: Solid-solid interfaces, Amorphous/crystalline structures, Molecular dynamics, mechanical and thermal properties, Superlattices, Core-shell nanowires, thermal conductivity.

Submitted to: *J. Phys.: Condens. Matter*

‡ email: konstantinos.termentzidis@univ-lorraine.fr

1. Introduction

Silicon is one of the most common element and silicon based materials are involved in a huge number of applications in a broad spectrum of fields. From a more fundamental point of view, pure silicon is often considered as the reference material for covalent, tetrahedrally coordinated networks. Accordingly, a huge number of experimental and theoretical works have been, and still are, devoted to investigate the properties of silicon materials. Among them, the crystalline diamond phase (*c*-Si) and also the amorphous silicon phase (*a*-Si) have been the purpose of numerous investigations. More recently, interfaces between amorphous and crystalline silicon (*a*-Si/*c*-Si) have drawn an increasing attention. This is largely due to their applications in high conversion energy solar cell devices [1, 2]. Interest is also raising in using *a*-Si/*c*-Si nanostructures as components of inexpensive thermo-electric devices [3] and in several (photo-)electronic devices (resonant-tunneling diodes, modulation-doped field effect-transistors, photo-detectors [4]).

The atomic structures at the interfaces are expected to play an important role in the understanding of the physical properties of nanostructures *a*-Si/*c*-Si. However, the available knowledge about the interfacial structure is presently quite poor particularly because their experimental characterization remains a challenging task. In such a situation atomistic simulations may represent an alternative to bypass experimental difficulties by directly building and testing sample interfaces at the nanoscale. Ideally, ab-initio simulations should be the most reliable way to investigate structural and physical properties of the interfaces at the nanoscale, but in practical applications system sizes are often bounded to few hundreds of atoms because of the expensive computational resources required by electronic structure calculations. To our knowledge, there are only two articles involving first principles calculations for *a*-Si/*c*-Si or *a*-Si:H/*c*-Si interfaces [5, 6], although a greater number of tight-binding simulations studies [7, 8, 9, 10] and molecular dynamics simulations [8, 11, 12] have been released. However, in all the cases, the system size was less than 500 atoms and these studies were mostly focused on electronic transport properties, except in Feldman and Bernstein article, where the vibrational properties of *a*-Si/*c*-Si interfaces [9] were investigated.

In the current work, our goal was to build model amorphous/crystalline interfaces without defects and which are fully reproducible structures reaching system sizes up to 500.000 atoms. First, multi-layered structures with several interfaces have been constructed to model *a*-Si/*c*-Si superlattices (SLs). Then, core/shell nanowires (NWs) with cylindrical interfaces have been considered. The building of these structures was first motivated by the study of their phonon thermal transport properties. The latter are primarily governed by the phonon transmission at the interface between *a*-Si and *c*-Si, which, in turn, strongly depends on the fabrication rules of the interfaces, the presence of interfacial defects and possibly on the energy barrier between crystalline and amorphous Si, as it will be shown later on. As mentioned before, a variety of interface structures could be produced in different experimental situations, and we focused our attention

here on atomically sharp and defect free interfaces as they are reported by Agarwal et al. in the characterization of *a*-Si/*c*-Si nanostructures obtained from chemical vapor deposition [13]. The obtained structures are also tested through their interfacial energies which have been investigated in previous theoretical [7] and experimental works [14].

Hereafter, we present our methodology to create well defined *a*-Si/*c*-Si interfaces using molecular dynamics. In section II, we first discuss the two methods selected to build a large bulk-like amorphous silicon structure. The third section is devoted to the characterization of the quality of the amorphous slab. In section IV, amorphous and crystalline regions are combined in order to create reproducible multiple planar interfaces for *a*-Si/*c*-Si SLs and cylindrical interfaces of core/shell silicon NWs. Section V provides some thermal conductivity results that can be used to validate our methodology. Eventually, in section VI, conclusions and perspectives of the current work are given.

2. Building amorphous silicon

The detailed atomic structure of amorphous silicon is still a matter of debate, especially between the paracrystalline [15, 16] and the continuous random network models [17, 18]. The paracrystalline model assumes grains with crystalline order on the range of few nanometers separated by defective regions. In the continuous random networks models (CRN)(which possibly include defects) the structure almost preserves the four-fold coordination and exhibits an "homogeneous disorder" due to distortion of bond angles and variations of bond lengths from one site to the other. It is not our purpose to discuss the controversy between these two models. This task would be particularly intricate because of the several routes that can be followed to experimentally synthesize metastable *a*-Si samples and also because the structural properties are sensitive to the thermal history of the samples [19, 20]. We will rather compare our results with the well accepted average structural properties extracted from high resolution X-rays [19]. The main average characteristics of the *a*-Si structure are the following : a room temperature density 1 – 2 % lower than crystalline silicon, an average coordination number slightly lower than 4 ($\simeq 3.8 - 3.9$), and a typical dispersion of the bond angle around $\simeq 10\%$ [21, 22, 23, 24].

From the point of view of the simulations many different techniques have been proposed to generate *a*-Si structures and most of them are closely related with the CRN model. Remarkably, Wooten Winer and Weaire [25] developed a generation scheme based on geometrical rules and Monte-Carlo like relaxations with a Keating potential [26] resulting in structures consistent with a strict four-fold CRN model without any coordination defect. Starting from randomized positions, Vink, Barkema and Mousseau [27] performed simulated annealing with the activation relaxation technique [28]. Their work includes a specific parameterization of a classical Stillinger- Weber potential for *a*-Si (SW-VBM) that well reproduces the location of the transverse optic and transverse acoustic peaks characterizing the vibrational density of states.

Apart from the above mentioned techniques and those that may be carried on

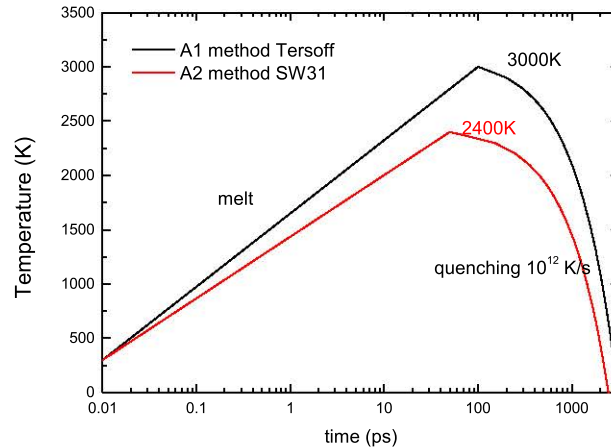


Figure 1. Temperature evolution during the preparation of a bulk like slab of amorphous silicon designed with the 'A1' and 'A2' methods. See text for details.

to construct paracrystalline samples [15] many *a*-Si models have been built after rapid quenches from the liquid phase ("melt-and-quench" techniques). In this case the quality of the final structures will depend on the applied quenching rates and even more crucially on the potential(s) used. Early attempts of the melt-and-quench procedure used the classical Stillinger-Weber (SW) potential [29, 30], but the results showed typical spurious features, such as: the creation of voids in constant volume calculations, the high ratio of defective sites and the over-coordination of silicon atoms (well above 4). This over-coordination originates from the structure of the SW liquid which correctly reproduces the 6-fold coordination in the Si liquid phase but keeps a high ratio of five-fold coordination defects after the fast quenching, thus leading to an over-coordinated and dense *a*-Si in disagreement with the experiments. Better structures can be obtained from the melt- and-quench procedure using potentials that do a poor job in reproducing the structure of the liquid with a lower average coordination number ($Z \simeq 4-5$). This can be for example achieved by modifying the SW potential [21, 24] or by using other classical potentials [22, 23]. When the size of the target systems remains small enough, electronic structure calculations [31] or mixed calculation employing both classical potentials and electronic calculations [9] can also be used. In the next two paragraphs we describe the two different techniques we used to generate our *a*-Si samples. The first technique ("A1" model) is based on an initial melt-and-quench with the Tersoff potential [32] followed by equilibration and relaxation done with the SW potential. The second ("A2" model) one starts from random initial positions of atoms, followed by equilibration and relaxation performed with the Vink-Barkema-Mousseau modification of the SW potential (SW-VBM) [27]. In figure 1 a schematic evolution of the temperature as a function of the time for the two methods is given.

2.1. Melt-and-quench procedure

The first model, denoted hereafter 'A1' model, have been prepared with a melt-and-quench procedure which is very similar to the one described by Fusco et al. [23]. We started from a structure composed by $\simeq 166\,000$ atoms with a density equal to 2.329 g cm^{-3} . The system is melt at 3000 K keeping the volume constant with a Tersoff potential. A rapid quench at a rate of 10^{12} K s^{-1} is then applied until a temperature of 100 K is reached. From this point the potential energy is minimized with a damped dynamics algorithm until the maximum atomic force is brought below $10^{-3}\text{eV \AA}^{-1}$. To allow calculations with the Stillinger potential, we minimize again the potential energy with respect to the atomic positions after switching to the SW potential. The system is then equilibrated during 40 ps with the SW potential at $T=300\text{ K}$ and around $P\simeq 0.0\text{ GPa}$ with a Parrinello-Rahman scheme [33]. The final step consists in a global minimization of both the atomic positions and cell parameters until the forces are found below $10^{-3}\text{eV \AA}^{-1}$ with a pressure in the range $-0.5\text{ MPa}\leq P\leq 0.5\text{ MPa}$. We note here, that the quality of the final structure can be improved by using a lower quenching rate (for instance 10^{11} K s^{-1}) which will reduce the number of coordination defects. Moreover, one can also switch to a different potential after the Tersoff quench in order to reduce the average coordination number and the density to obtain an amorphous structure in better agreement with the experiments [23].

2.2. Random position procedure

A second model denoted 'A2', lies on the creation of a random amorphous network of silicon atoms using SW-VBM inter-atomic potential [27]. This procedure is closely related to the "random" procedure described by Guenole et al [34]. It can be summarized as follows. First we define a volume ($65.17\times 65.17\times 750\text{ \AA}$) and considering amorphous silicon density of 2.291 g cm^{-3} (-1.7% lower than the Si diamond crystal density at low temperature), we fill this volume with a random distribution with $158\,860$ atoms. First, a potential energy minimization with a conjugate gradient method is applied to the system. Then, the system is annealed at 2400 K during 50 ps in the NVT ensemble. We should mention at this point that the melting temperature of silicon corresponding to the modified potential is around 3600 K , while the annealing temperature is taken to be $2/3$ of the melting temperature, thus 2400 K . Then, a quenching stage is performed using a 10^{12} K s^{-1} rate and finally a global relaxation in the NPT ensemble including the cell parameters has been performed to reach a pressure close to 0.0 GPa .

3. Characterization of the amorphous sample quality

The calculated densities of the 'A1' and 'A2' *a*-Si models are respectively 2.301 g cm^{-3} and 2.293 g cm^{-3} . Both values are lower than the crystal density of 2.329 g cm^{-3} and fall in the $1-2\%$ range expected for the amorphous phase. In the 'A1' model this low density is obtained after a constant volume quench with a Tersoff potential while procedures

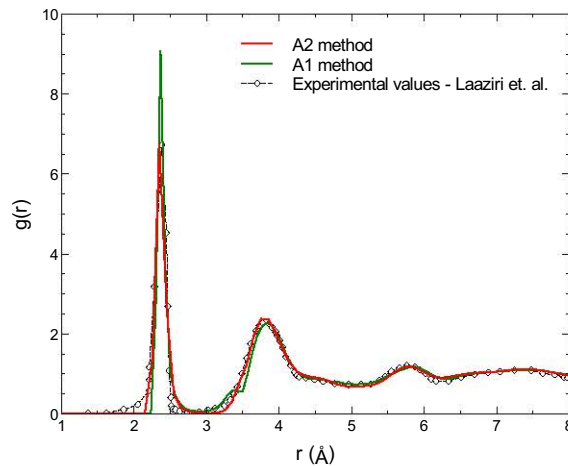


Figure 2. Radial distribution function $g(r)$ characterizing the bulk amorphous silicon obtained with 'A1' and 'A2' methods; comparison to the experimental values by Laaziri et al. [19]

entirely performed with the original SW potential would lead to higher densities [35]. In the 'A2' case, the low density most probably originates from its initial value fixed at -1.7% with respect to the density of diamond silicon.

The typical radial distribution functions (RDF, or $g(r)$) for the two types of models are shown in figure 2. Both curves are in reasonable agreement with the X-rays data reproduced from Laaziri et al. [19]. The first peak is more pronounced in the case of the 'A1'-model, an effect directly related to the average coordination numbers which can be estimated by integrating $4\pi r^2 \rho g(r)$ up to a cut-off radius fixed at the first minimum after the first peak of $g(r)$.

The average coordination numbers are 4.14 and 4.03 for the 'A1' and 'A2' models respectively, the detailed contributions are given in table 1. In the case of the 'A1' model a large number of coordination defects ($\simeq 15\%$), mainly 5-folded, are found in the structure. Although the coordination statistics is not directly available experimentally, the comparison of simulation models with experimental data [10, 31, 20, 36] suggests the presence of only few percent of point defects in the more realistic structures. For instance, the high ratio of 5-fold coordinated defects in the 'A1'-model is at the origin of the shoulder at 3.4 \AA on the $g(r)$ which is not observed experimentally. Even if they are not completely satisfactory, the data for the 'A2' model are of much better quality in what concerns this point. The RDF shows no false features and only few percent of point defects are found, one defect over three being an undercoordinated 3-fold site. This low defect concentration and the presence of undercoordinated sites will both contribute to give an average coordination number closer to the experimental value. These results are consistent with the angle distribution represented in figure 3. We find a wider distribution for the 'A1'-models with corresponding 14° angle deviation reported on table 2. The angle distribution for the 'A2'-model is sharper with an average

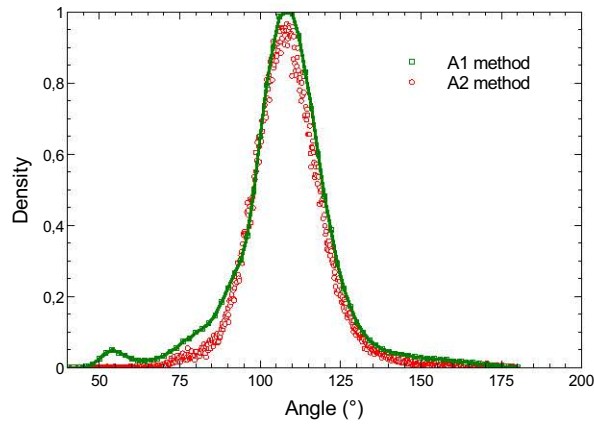


Figure 3. Bond angle distribution function

value of 108.79° and a root mean square (RMS) deviation of 11.05° . These data agree remarkably well with tight-binding calculations [10], neutron diffraction [37] and analysis of Raman spectra [38, 39].

To summarize the results of this section we have generated two kinds of models for *a*-Si of different quality. The 'A1' model is of average/low quality while the structural parameters of the 'A2' model are in fairly good agreement with the experiments. In the next section we construct *a*-Si/*c*-Si interfaces with a simple method that is independent of the model used to generate the amorphous phases.

Table 1. Percentages of atom occupancy for each coordination number of amorphous silicon obtained by the two methods.

coordination number	'A1' method (%)	'A2' method (%)
3	0.05	0.84
4	85.69	95.23
5	14.00	3.91
6	0.26	0.02

Table 2. Average angle and root-mean-square deviation obtained by the two molecular dynamics methods and a tight binding simulations[8].

	Average angle ($^\circ$)	RMS deviation ($^\circ$)
'A1' method	107.71	14.33
'A2' method	108.79	11.05
Tight-binding [10]	109.2	11
Exp. (see [37])	108.5	9.4 – 11

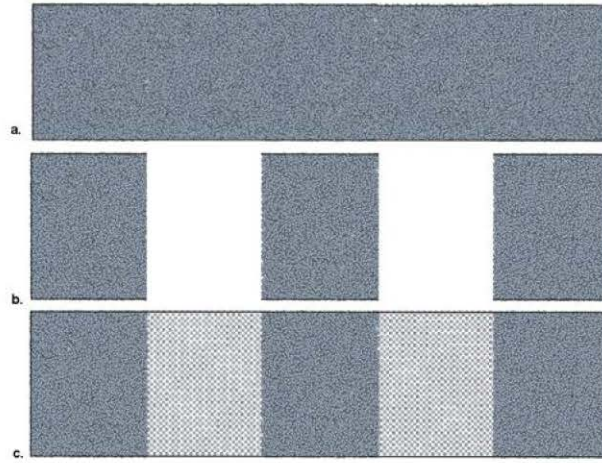


Figure 4. Schematic representation of the procedure to create a composite a -Si/ c -Si structure. (a) bulk amorphous Si slab, (b) removing amorphous Si in selected regions, (c) filling empty regions with crystalline Si.

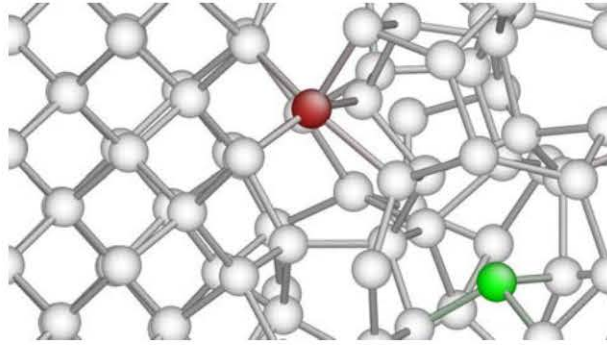


Figure 5. Crystalline/amorphous interfaces, close-up view. Grey atoms indicate four-coordinated atoms, red five and green three.

4. Combination of amorphous and crystalline regions

We now discuss the preparation and characterization of composite a -Si/ c -Si structures. We first prepare a bulk amorphous Si slab with one of the models described before ('A1' or 'A2'). Subsequently, we remove the amorphous silicon atoms in selected regions. The regions left empty are then filled with silicon atoms at crystalline positions. In a second step, we remove the amorphous atoms which are too close from their crystalline neighbours (with a cut off radius of 0.5 \AA). Once the positions of all the Si atoms are defined, we relax the composite structure as follows : (i) potential energy minimization, (ii) annealing to 300 K during 40 ps in the NPT ensemble around $P \simeq 0 \text{ GPa}$ to relax the size of the slab, (iii) finally a second potential energy minimization is done.

4.1. Superlattices

Figure 4 illustrates the construction of a crystalline/amorphous Si superlattice where the relaxed super-cells are very well approximated by parallelepipeds. We will now check that the final structures correspond to atomically sharp interfaces free of large scale defects as it has been suggested in experimental characterization of *a*-Si/*c*-Si devices [13].

First typical local structures at the interfaces are represented on figure 5 for the 'A1' model. Point defects are only present in the amorphous region while the crystalline part remains almost perfect. More precisely we show on figures 6 and 7 *a*-Si/*c*-Si heterostructures of total length $\simeq 32 a_0$ and with a periodicity of $\simeq 16 a_0$. Together with the ball and stick representation, we also display the average potential energy as a function of the z position. The direction z is perpendicular to the interfaces which in this case is the $\langle 001 \rangle$ direction. On figure 6 we give energy profiles for 'A1' structures calculated with both the SW and SW-VBM potentials. In this last case, the bulk amorphous structure has been initially prepared with the 'A1' technique using the SW potential. Then the potential was switched to the SW-VBM version before performing the relaxation steps associated to the construction of the heterostructure. In the crystalline region the average potential energy is almost constant and closely corresponds to the bulk potential energy of the crystal given respectively by the SW and SW-VBM potentials : $E_c^{bulk}(\text{SW}) = 4.34 \text{ eV}$, $E_c^{bulk}(\text{SW-VBM}) = 3.30 \text{ eV}$. Within the *a*-Si region we also observe very mild variations of the average potential energy which are for both 'A1' and 'A2' interfaces in good agreement with the potential energies calculated in the bulk amorphous samples: $E_a^{A1-bulk}(\text{SW}) = 4.13 \text{ eV}$ and $E_a^{A1-bulk}(\text{SW-VBM}) = 3.06 \text{ eV}$. Interestingly, we note that changing the potential to SW-VBM in the case of the 'A1' heterostructures leads to smoother energy variations at the interfaces with final energy profiles very similar to those calculated with the 'A2' heterostructures. This behaviour should be due to the cancellation of five-fold coordination defects at the interface when relaxing the structure with the SW-VBM potential. Finally, the energy barrier at *a*-Si/*c*-Si interfaces is roughly equal to $0.15 \pm 0.01 \text{ eV}$ (difference between the maximum energy at the interface and the average one of the *a*-Si phase) for all the interfaces. With both 'A1' and 'A2' amorphous models the atomic potential energy variations across the direction normal to the interfaces are almost periodic. This last point shows the reproducibility of the created structures.

Before going further we would like to stress that the quality of the obtained interfaces is quite sensitive on the methodology used to build them. For instance, we also tested a method where the positions of the crystalline atoms are kept fixed while the rest of the system is annealed and quenched. Many technical problems arise with this 'fixed region' technique, called here 'A0' model; there is a stress built up at the frontier between the fixed and relaxed regions and when global relaxations are finally applied the resulting systems show amorphous regions of poor quality, defects in the crystalline part, heterogeneities and large differences between the interfaces within the same sample. All these characteristics are illustrated on the figure 8 that shows a ball

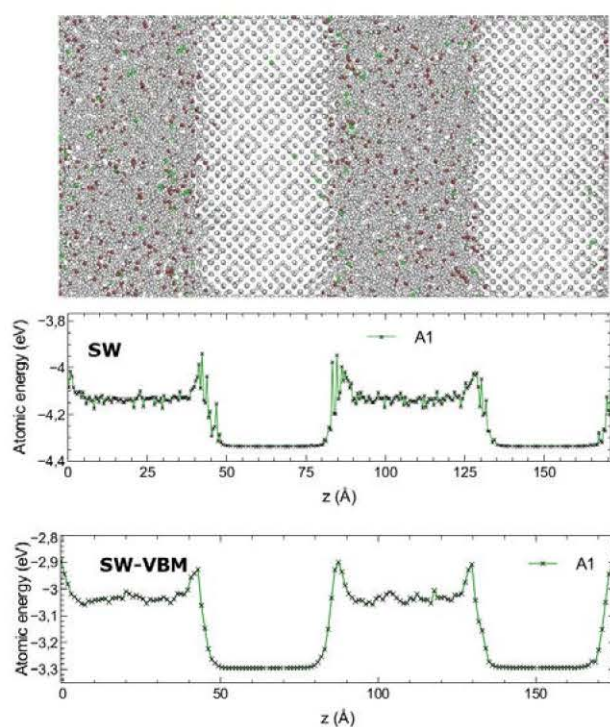


Figure 6. *a*-Si/*c*-Si superlattice ($16a_0$ periodicity), with AtomEye and SW, designed with initial amorphous region obtained with the 'A1' method and using two SW parameterizations. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy versus length with SW (middle) and with SW-VBM (below).

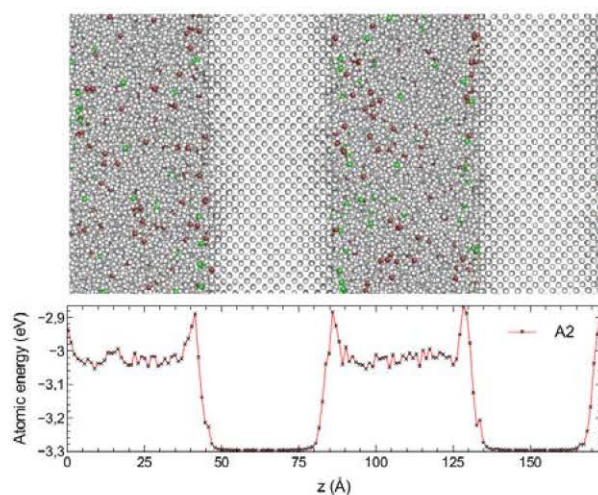


Figure 7. *a*-Si/*c*-Si superlattice ($16a_0$ periodicity), with AtomEye and SW-VBM, designed with initial amorphous region obtained with the 'A2' method. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy versus length with SW-VBM (below)

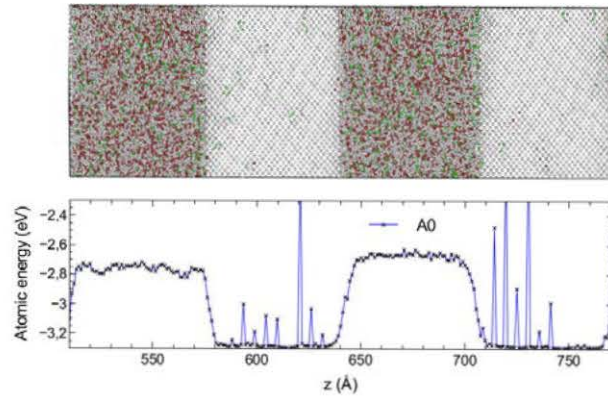


Figure 8. Top: *a*-Si/*c*-Si superlattice ($23a_0$ periodicity), with AtomEye and SW, designed with initial amorphous region obtained with the "fixed regions method" Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three (top). Atomic potential energy profile with SW (below).

and stick representation and potential energy profile obtained using the fixed region technique.

4.2. Nanowires

Using the 'A1' procedure as described previously for the case of superlattices, two types of core/shell silicon nanowires were created. These two types include nanowires with a crystalline core surrounded by an amorphous shell and nanowires having an amorphous core and a crystalline shell. The $x - y$ and $x - z$ cross sections of these two types of nanowires are represented in figures 9 and 10.

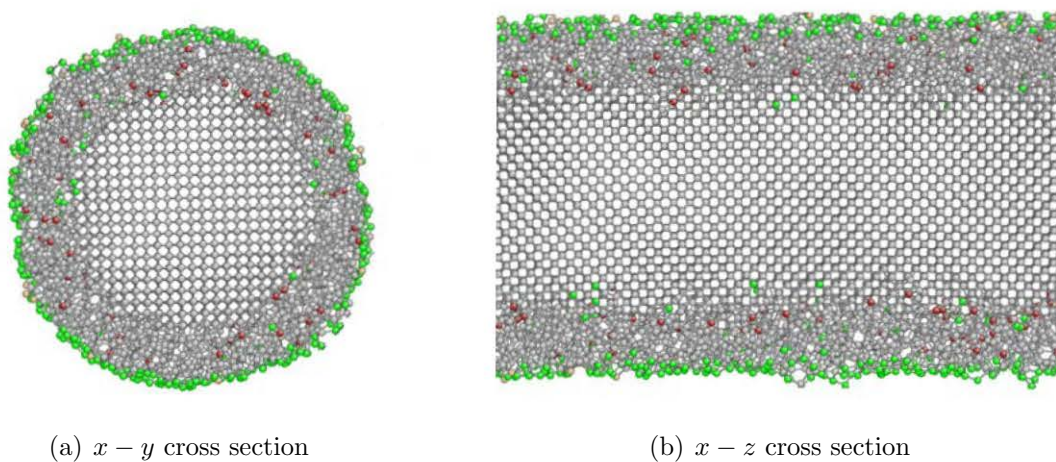


Figure 9. Silicon nanowires with crystalline core and amorphous shell. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three and with yellow two.

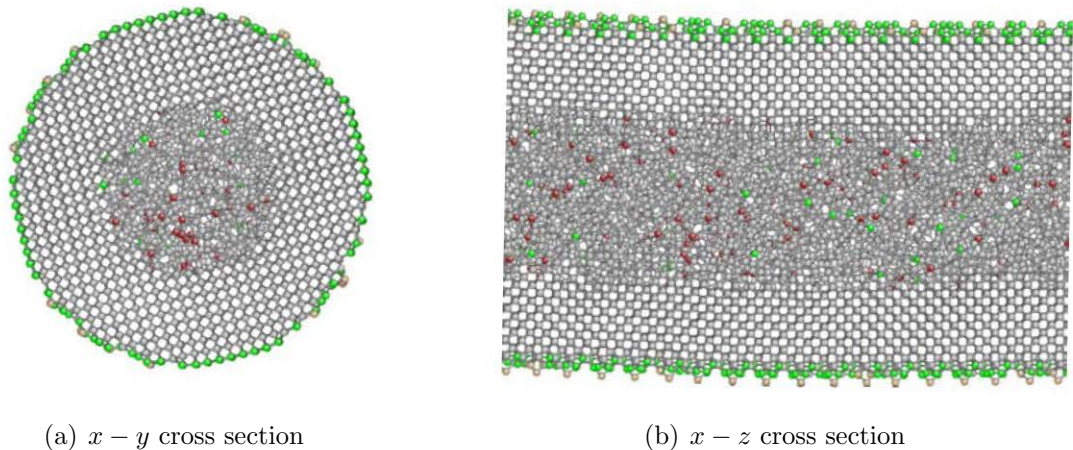


Figure 10. Cross-sections of the silicon nanowires with amorphous core and crystalline shell. Atoms with grey color have coordination number of four, with red five, with green three and with yellow two.

The first type of nanowire is commonly found in simulation [34] works, and is usually built to model experimental silicon nanowires where the outer amorphous shell is mainly composed of amorphous silicon oxide as a result of the interaction with air oxygen under standard conditions. The second type of nanowires might seem more exotic than the traditional core-shell structure where the surface of the nanowire is amorphised. This second type of nanowire may be obtained by a partial and spatially resolved heavy ion bombardment [40], and might display interesting thermal transport properties, which justifies its study. As for the *a*-Si/*c*-Si superlattices, we note the absence of defaults in the crystalline regions for the case of the both core-shell nanowires, with the exception of the vicinity of the crystal/vacuum interface in amorphous core, crystalline shell configuration.

In figure 11, the radial atomic energy profiles for the two types core/shell silicon nanowires are displayed for the 'A1' model, using the SW-VBM potential. We have also studied the energy profil using the 'A2' model and the same potential (SW-VBM) and we noted that the energies are exactly the same. This indicates that weither amorphous bulk is produced by the melt-and-quench or by the random position procedure, it does not influence the atomic energies. At the center of the nanowire, the atomic energies take values close to the crystalline and amorphous energies characterizing the crystalline and amorphous regions in the superlattices, -3.3 eV and -3.05 eV respectively -compare with figures 6 and 7. This leads us to conclude that the core of the constructed nanowires may be well represented by bulk parameters. This holds up to a distance 1 nm from the crystal/amorphous interface, where the atomic energy is found to increase and an energy barrier ΔE appears. The latter one depends on the nature of the core phase (crystalline or amorphous) taking the respective values $\Delta E = 0.45$ eV and $\Delta E = 0.15$ eV. Interestingly, the maximal atomic energy at the interfaces is found to be the same for both types of nanowire configurations and also is equal to the maximum

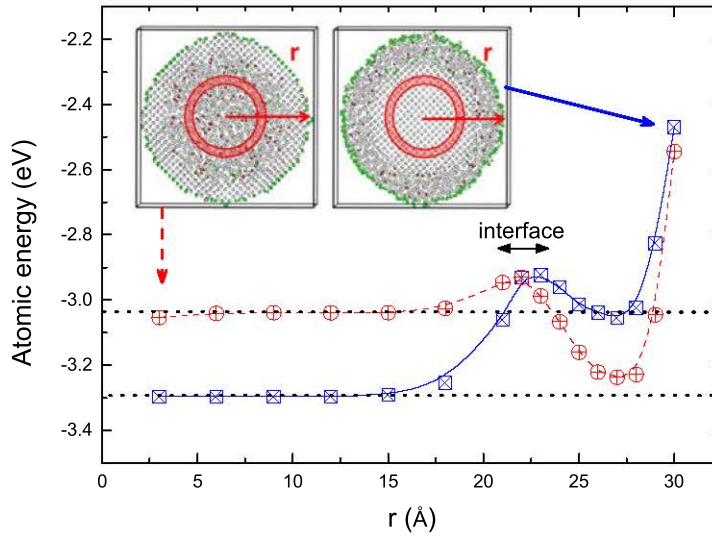


Figure 11. Radial atomic energy profile for the two types of core/shell silicon nanowires with SW-VBM.

value of the energy measured in the 'A1' and 'A2' *a*-Si/*c*-Si superlattices models with the SW-VBM potential.

4.3. Interfacial energy

The interfacial energy in *a*-Si/*c*-Si has been discussed previously by Bernstein and co-workers [7]. These authors provided references to interfacial energy estimations calculated from experimental crystallization rates of *a*-Si under ionic beams [14]. Being aware of the challenging task in measuring experimentally the interfacial energies, we still can compare our results with the available data mentioned above. The interfacial energy $\sigma_{a/c}$ is expressed as follows:

$$\sigma_{a/c} = \frac{E_{tot,N} - N_c E_c - N_a E_a}{N \times A} \quad (1)$$

where $E_{tot,N}$ is the total energy (here at 0 K) of the system containing N interfaces, E_c and E_a are the average energies per atom at 0 K in the crystal and in the bulk amorphous phase respectively. N_c and N_a are respectively the number of atoms in the crystalline part and in the amorphous part before the assembly of the heterostructures, and A denotes the surface of a single interface. This definition might introduce an uncertainty resulting from the interfacial recombination which occurs during the *a*-Si/*c*-Si heterostructures preparation, and which might change slightly the actual numbers N_c and N_a . However, the variations are relatively small due to the large number of atoms in our system (the number of atoms at the interface representing 2 % of the total number of atoms). In table 3, we have summarized the values of the interfacial energy calculated

with the three methods ('A0', 'A1' and 'A2') and the two potential's parameterizations for the case of 'A1' and compared with the above mentioned theoretical and experimental data. Calculations for the 'A0', 'A1' and 'A2' models have been carried out on superlattices. For such geometries, the interface identification is simple. This is no longer the case for core-shell nanowires. Furthermore, the free surface must be also accounted for in the calculation.

Our method generates interfaces with interfacial energies in good agreement with both Tight-binding calculations and estimations from experimental data. We conclude that even if our scheme is based on arbitrary recipes it produces interfaces of reasonable quality when we consider both the sharpness of the interfaces, the absence of defects in bulk regions and the available estimations of the interfacial energies.

Table 3. Theoretical and experimental interfacial energies.

Method	$\sigma_{a/c}$ J/m ²
'A0' SW	0.97
'A1' SW	0.73
'A1' SW-VBM	0.57
'A2' SW-VMB	0.46
tight-binding [7]	0.49
experimental [14]	0.48

5. Thermal conductivity

In this last session, we illustrate our motivation to build *a*-Si/*c*-Si composite systems having defects free interfaces. While the thermal conductivity of bulk silicon in amorphous or crystalline phases has been deeply investigated both experimentally and theoretically, the thermal properties of nanostructured silicon materials is still the object of intense research, especially in the presence of amorphous/crystalline interfaces. Only few theoretical studies concern the phonon transport properties of crystalline/amorphous superlattices or core/shell type nanowires, as constructed in this work. Few of them can be mentioned: Von Alftan et al. [12] built similar superlattices ten years ago, but their study was however limited to the measurements of the conductivity of the bulk phases. G. Galli and co-workers modeled crystalline core and amorphous shell silicon nanowires [41, 42] and showed that the conductivity of the nanowire is drastically affected by the thickness of the amorphous layer.

In this article, we will give an illustration of the transport properties of crystalline/amorphous superlattices, and leave an exhaustive analysis for future work. In figure 12, the thermal conductivity of a *a*-Si/*c*-Si superlattice with periodicity of 16 a_0 is represented over a broad range of temperatures. The conductivity has been calculated using the NEMD method (see [43]) for a description of the conductivity determination. This calculation has been undertaken for three models of *a*- Si/*c*-Si superlattices: two

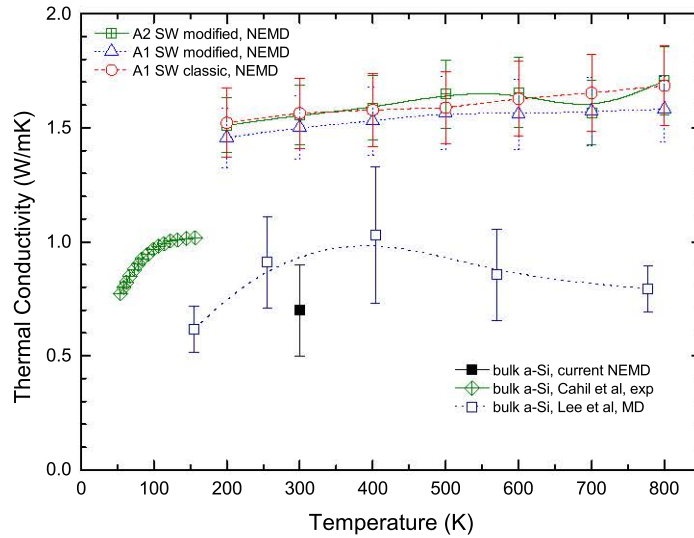


Figure 12. Thermal conductivity of *a*-Si/*c*-Si superlattices with a periodicity of $16 a_0$ versus the temperature (symbols). The measured (red triangles by Cahill et al[44]) and simulated (empty cycles by Lee et al [45] and filled cycles by us) thermal conductivity of the bulk amorphous is also given for comparison

configurations were done with the 'A1' method, using the SW or the SW-VBM potential. The remaining configuration was prepared following the 'A2' procedure. First, it can be noted (figure 12) that the three configurations lead to consistent values of the thermal conductivity, with differences not larger than the typical error bar. This demonstrates that the choice of the potential representing amorphous silicon has only a weak effect on the calculated thermal conductivity and that the amount of defaults present in the amorphous phase does not have a strong effect on the thermal transport properties of the composite structures studied.

In contrast, the procedure followed to build the heterostructure has a strong effect. Thermal conductivity calculations are reported for NEMD simulations of superlattices constructed using the three models 'A0', 'A1' and 'A2' at 300K in table 4. It should be noted that the structure modeled using the 'A0' method, we have considered the classical SW potential, while for the 'A1' and 'A2' method, the VBM potential has been retained. As said before, the silicon potential has only mild effect, and can not explain the low conductivity measured for the 'A0' model. The reduction evidence for the 'A0' model is most probably related to the presence of large scale structural heterogeneities induced by the large level of local stresses, which contribute to scatter long wavelength phonons, thereby decreasing the conductivity. The relative difference in conductivity as compared with the 'A1' and 'A2' models illustrates clearly the importance to follow construction recipes which preserve the periodicity of the amorphous heterostructure.

Returning in figure 12, the thermal conductivities of the superlattices are found to

Table 4. Thermal conductivity of *a*-Si/*c*-Si superlattices with a periodicity of $23 a_0$ as a function of the temperature with the three models ('A0', 'A1', 'A2').

Method	Thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
'A0' SW	1.91
'A1' SW-VBM	2.15
'A2' SW-VBM	2.16

weakly increase with temperature and the dependence being approximately linear. This behaviour can be explained by the presence of non-propagating vibrational modes as suggested by Donadio et al. [41]. We compare the simulated results for the superlattices and the bulk amorphous silicon, with experimental results for bulk amorphous silicon and former simulation results for bulk amorphous silicon with molecular dynamics. It is found that the conductivity of the superlattice takes values close to the bulk amorphous Si conductivity. Also strikingly, the conductivity of the superlattice increases with temperature, while the conductivity of the bulk amorphous Si displays a non-monotonous behaviour in the same temperature range. Most probably, this increase in the conductivity should be related to the increase of the thermal boundary conductance at the *a*-Si/*c*-Si interface with the temperature. We believe that the increase of the boundary conductance should be more important than the decrease of both the *a*-Si and *c*-Si bulk thermal conductivities with temperature. It would be also interesting to investigate and try to relate, at least semi-quantitatively, this thermal boundary resistance to the existence of an interfacial energy barrier, as observed in figures 6 and 7.

6. Concluding remarks

In summary, we have presented a systematic method to generate nanostructured silicon materials displaying crystalline/amorphous interfaces. This includes *a*-Si/*c*-Si superlattices and core-shell nanowires. The method has been shown to produce atomically sharp and defect-free interfaces, as observed experimentally [13]. The quality of the interfaces synthesised has been also assessed by the interfacial energy, which turns out to be in good agreement with experimental measurements. We have also shown that preparing the nanostructure in a rough manner introduces excess defects in the crystalline and amorphous regions as well, and large scale heterogeneities which do not accurately depict *a*-Si. Oppositely, the two procedures detailed here produce structures where the atoms distant from the interfaces have bulk-like atomic energies, the energy profile being periodic. This last point demonstrates the reproducibility of the generated structures. In the simulations of thermal transport, the periodicity is highly desired so as to represent a superlattice, while a large scale heterogeneous structure would enhance long wavelength-acoustic phonon scattering, thereby affecting the value of the cross-plane thermal conductivity. We have provided elements about

the thermal transport properties of the composite crystalline- amorphous structures generated. We showed that the two procedures yield consistent results for the cross-plane thermal conductivity. The latter one is found to slowly increase, almost linearly, with temperature, in a range where the bulk amorphous Si displays a non-monotonous behavior. All these results seem to prove that the presence of coordination defaults in the amorphous slabs is not relevant, but rather the existence of a finite Kapitza resistance at the interface between amorphous and crystalline regions. The latter one should be highly dependent on the energy profile in the vicinity of the interface. In what concerns that point further work is clearly needed to elucidate the relation between this resistance, the energy profile and the phonon transmission. Finally, it is important to stress that the thermal conduction properties of the synthesised superlattices are nevertheless comparable to bulk amorphous silicon. This opens the way to use these composite structures in thermoelectric applications, where the tailoring of *a*-Si/*c*-Si structure parameters can be achieved.

Acknowledgments

Simulations have been run at the cluster "Asterix" of the University of Lorraine, using LAMMPS open source package[46, 47]. Authors acknowledge interesting discussion with Vladimir Lysenko (INS, Lyon) and Julien Guenole (Institute P', Poitiers).

References

- [1] Hiroyuki Fujiwara and Michio Kondo. Effects of *a*-si:h layer thicknesses on the performance of *a*-si:h/*c*-si heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 101(5):054516, 2007.
- [2] Qi Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Yueqin Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, Howard M. Branz, and T. H. Wang. Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers. *Applied Physics Letters*, 96(1):013507, 2010.
- [3] Hiromichi Ohta, Rong Huang, and Yuichi Ikuhara. Large enhancement of the thermoelectric seebeck coefficient for amorphous oxide semiconductor superlattices with extremely thin conductive layers. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 2(3):105–107, 2008.
- [4] R. W. Fathauer, T. George, E. W. Jones, W. T. Pike, A. Ksendzov, and R. P. Vasquez. New class of si-based superlattices: Alternating layers of crystalline si and porous amorphous si[_{1-x}ge_x] alloys. *Applied Physics Letters*, 61(19):2350–2352, 1992.
- [5] M. Tosolini, L. Colombo, and M. Peressi. Atomic-scale model of *c* – Si/*a*-si:h interfaces. *Phys. Rev. B*, 69:075301, Feb 2004.
- [6] Michael Nolan, Merid Legesse, and Giorgos Fagas. Surface orientation effects in crystalline-amorphous silicon interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:15173–15179, 2012.
- [7] N. Bernstein, M. J. Aziz, and E. Kaxiras. Amorphous-crystal interface in silicon: A tight-binding simulation. *Phys. Rev. B*, 58:4579–4583, Aug 1998.
- [8] J. L. Feldman, N. Bernstein, D. A. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl. Tight-binding study of structure and vibrations of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 70:165201, Oct 2004.
- [9] J. L. Feldman and N. Bernstein. Vibrational spectroscopy of an amorphous?crystalline sandwich structure for silicon: numerical results. *Phys. Rev. B*, 70:235214, Dec 2004.
- [10] N. Bernstein, J. L. Feldman, and M. Fornari. Structural model of amorphous silicon annealed with tight binding. *Phys. Rev. B*, 74:205202, Nov 2006.

- [11] S. Erkoç, T. Halicioğlu, and W.A. Tiller. Computer simulation of thin amorphous si films on crystalline si substrates. Journal of Non-Crystalline Solids, 94(1):28 – 35, 1987.
- [12] Crystalline-Amorphous Interface: Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conductivity, 2002.
- [13] S. Agarwal. Amorphous silicon-based superlattices. Bulletin Of Materials Science, 14(5):1257–1278, Jan 1991.
- [14] Yang C.M. Manipulation of Si and Ge crystallization. PhD thesis, California Institute of Technology, 1997.
- [15] P. M. Voyles, N. Zotov, S. M. Nakhmanson, D. A. Drabold, J. M. Gibson, M. M. J. Treacy, and P. Keblinski. Structure and physical properties of paracrystalline atomistic models of amorphous silicon. Journal of Applied Physics, 90(9):4437–4451, 2001.
- [16] M.M. Treacy and K.B. Borisenko. The local structure of amorphous silicon. Science, 335:950, 2012.
- [17] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, 54(10):3841–3851, 1932.
- [18] Sjoerd Roorda and Laurent J. Lewis. Comment on the local structure of amorphous silicon. Science, 338(6114):1539, 2012.
- [19] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. Phys. Rev. Lett., 82:3460–3463, Apr 1999.
- [20] D. Choudhary and P. Clancy. Characterizing the nature of virtual amorphous silicon. Journal of Chemical Physics, 122(174509), may 2005.
- [21] W. D. Luedtke and Uzi Landman. Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations. Phys. Rev. B, 37:4656–4663, Mar 1988.
- [22] Manabu Ishimaru, Shinji Munetoh, and Teruaki Motooka. Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching: a molecular-dynamics study. Phys. Rev. B, 56:15133–15138, Dec 1997.
- [23] C. Fusco, T. Albaret, and A. Tanguy. Role of local order in the small-scale plasticity of model amorphous materials. Phys. Rev. E, 82:066116, Dec 2010.
- [24] L Pizzagalli, J Godet, J Gunol, S Brochard, E Holmstrom, K Nordlund, and T Albaret. A new parametrization of the stillingerweber potential for an improved description of defects and plasticity of silicon. Journal of Physics: Condensed Matter, 25(5):055801, 2013.
- [25] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous si and ge. Phys. Rev. Lett., 54:1392–1395, Apr 1985.
- [26] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. Phys. Rev., 145:637–645, May 1966.
- [27] R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. van der Weg, and Normand Mousseau. Fitting the stillingerweber potential to amorphous silicon. Journal of Non-Crystalline Solids, 282(23):248 – 255, 2001.
- [28] Normand Mousseau and G. T. Barkema. Traveling through potential energy landscapes of disordered materials: The activation-relaxation technique. Phys. Rev. E, 57:2419–2424, Feb 1998.
- [29] Mark D. Kluge, John R. Ray, and Aneesur Rahman. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. Phys. Rev. B, 36:4234–4237, Sep 1987.
- [30] R. Biswas, Gary S. Grest, and C. M. Soukoulis. Generation of amorphous-silicon structures with use of molecular-dynamics simulations. Phys. Rev. B, 36:7437–7441, Nov 1987.
- [31] I. Štich, R. Car, and M. Parrinello. Amorphous silicon studied by ab initio molecular dynamics: Preparation, structure, and properties. Phys. Rev. B, 44:11092–11104, Nov 1991.
- [32] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. Phys. Rev. B, 38:9902–9905, Nov 1988.
- [33] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. Journal of Applied Physics, 52(12):7182–7190, 1981.

- [34] Julien Guérolé, Julien Godet, and Sandrine Brochard. Plasticity in crystalline-amorphous core-shell si nanowires controlled by native interface defects. Phys. Rev. B, 87:045201, Jan 2013.
- [35] Michael J. Demkowicz and Ali S. Argon. Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon. Phys. Rev. B, 72:245205, Dec 2005.
- [36] P Kebabinski, MZ Bazant, RK Dash, and MM Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. Physical Review B, 66(6):064104, 2002.
- [37] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. Phys. Rev. B, 39:5527–5530, Mar 1989.
- [38] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe. Structural information from the raman spectrum of amorphous silicon. Phys. Rev. B, 32:874–878, Jul 1985.
- [39] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, and W. F. van der Weg. Raman spectra and structure of amorphous si. Phys. Rev. B, 63:115210, Mar 2001.
- [40] P. Newby, B. Canut, J.M. Bluet, S. Gomes, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis, P. Chantrenne, L. Frechette, and V. Lysenko. Amorphisation and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. Journal of Applied Physics, 114, 2013.
- [41] Davide Donadio and Giulia Galli. Temperature dependence of the thermal conductivity of thin silicon nanowires. Nano Letters, 10(3):847–851, 2010. PMID: 20163124.
- [42] Yuping He and Giulia Galli. Microscopic origin of the reduced thermal conductivity of silicon nanowires. Phys. Rev. Lett., 108:215901, May 2012.
- [43] Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Pawel Kebabinski. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. Phys. Rev. B, 79(21):214307, Jun 2009.
- [44] David G. Cahill, Henry E. Fischer, Tom Klitsner, E. T. Swartz, and R. O. Pohl. Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 7(3):1259–1266, 1989.
- [45] Young Hee Lee, R. Biswas, C. M. Soukoulis, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. Phys. Rev. B, 43:6573–6580, Mar 1991.
- [46] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of Computational Physics, 117(1):1 – 19, 1995.
- [47] S. Plimpton, R. Pollock, and M. Stevens. In Proc. of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, 1997.

Cinquième partie

Conductivités thermiques de nanofils a-Si/c-Si

La dernière partie de mon travail a consistée en l'étude des propriétés thermiques des structures modélisées. Les résultats de ce travail sont regroupés dans l'article suivant. Dans la première partie, les techniques de calculs et de modélisation sont présentées : la modélisation des structures amorphes/cristallines présentée ci-dessus, la méthode de calcul de conductivité thermique par Dynamique Moléculaire Hors-Equilibre (NEMD), les paramètres de calculs et les potentiels utilisés. La seconde partie regroupe les résultats de conductivité thermique. Tout d'abord pour des nanofils cristallins purs avec modulation en diamètre, pour différentes périodicités. Ensuite, pour des nanoconstrictions seules, pour différentes de hauteurs de modulation. On étudie aussi les densités d'état vibrationnels des atomes dans différentes régions de la nanoconstriction pour affiner la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les nanofils coeur-enveloppe sont ensuite étudiés : d'abord avec section constante, en faisant varier l'épaisseur de la phase amorphe pour deux types de nanofils (AC-CS et CC-AS), et en étudiant la participation des différentes phases amorphes/cristallines dans le transfert de chaleur. Enfin, les résultats de conductivité thermique sont présentés pour trois configurations de nanofils CC-AS modulés en diamètre :

- un coeur cristallin modulé entouré d'une gaine amorphe modulée
- des nanoinclusions cristallines au sein d'un nanofil amorphe modulé en diamètre
- un coeur cristallin à section constante, entouré d'une gaine amorphe modulée.

Thermal conductivity reduction with lattice and cross-section modulations of silicon nanowires

Etienne BLANDRE

Abstract.

We report the thermal conductivity of several types of silicon nanowires : we first study the impact the surface roughness, modeled with diameter modulations, of pure crystallin silicon nanowires on the thermal conductivity. Then, the influence of an amorphous part in constant section nanowires, by studying the thermal conductivity in a-Si/c-Si core-shell nanowires, and finally we report the thermal conductivity of a-Si/c-Si diameter modulated core-shell nanowires for three different configurations. The addition of an amorphous part and nanoconstriction permit to reach supra-low thermal conductivity.

Keywords: Amorphous/crystalline structures, Molecular dynamics, thermal properties, Core-shell nanowires, thermal conductivity.

1. Introduction

In the last decade, nanofabrication boosted the regain of interest in thermoelectricity. Nanostructured materials have a much lower thermal conductivity than bulk materials, due to phonon confinement and boundary scattering in nanoscale, especially in semiconductor nanowires [1] [2], leading to a high figure of merit ZT .

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\lambda} \quad (1)$$

Where S is the Seebeck coefficient, σ the electric conductivity, and λ the thermal conductivity of the material. Because it is a widely used material in industry with a relatively low-cost, silicon, is a promising candidate for thermoelectric applications [3].

The diminution of the size in Si nanowires leads to a figure of merit ZT close to 1, which is far from the expected figure of merit for an efficiency thermoelectric application. To increase ZT beyond this limit, new processes must be exploited. It has been proved [3][4] that the surface roughness of the nanowires can significantly increase the figure of merit. More, the addition of cross-section modulations in the structures can decrease the thermal conductivity. Cross-section modulated nanowires are envisaged candidates for thermoelectric applications [5] [6], and have already been investigated [7] [8]. Plus, recent works on metallic nanowires shows that those structures can be synthesised [9] [10]. Eventually, the addition of an amorphous part has also an influence on the thermal conductivity. The main type of a-Si/c-Si nanowire is crystalline core/amorphous shell (CC-AS), and is the result of the interaction of the crystalline structure with oxygen and air. A second type, amorphous core/crystalline shell nanowires, may be obtained by a swift and spatially resolved heavy ions bombardment [11]. The addition of those phenomena could lead to the expected figure of merit.

At nanoscale, experimental measurement are not always possible, and the classical Fourier's law, that describe the heat conduction transfers in solids, is not valid anymore. Atomic scaled methods must be used. For semi-conductors, where phonon transfer are dominant against electronic transfer, Molecular Dynamics is a powerful tool, and can simulate large enough systems. Equilibrium Molecular Dynamics method (EMD) must be used carefully in case of nanostructures, because of the high surface and interfaces ratio to volume [12] [13]. This is why we opted for Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD) method.

In this work, we first study the impact of the cross-section modulations on the thermal conductivity on crystalline silicon nanowires, with different periodicity. In the second part, we study the impact of an amorphous phase in constant section AC-CS and CC-AS silicon nanowires, by making the proportion of amorphous phase vary. Finally, we report the thermal conductivity of CC-AS diameter modulated silicon nanowires for three configurations.

2. Molecular Dynamics

2.1. NEMD method and simulation setup

We used the NEMD method to compute the thermal conductivity of the structures. For this work, we use the configuration used by Abs Da Cruz [14]: At the extremity of the structures, we set a 1 nm large region where atoms are fixed, in order to avoid the movement of the nanowires. Next to the fixed atoms, there are two thermostats which impose a heat flux in the system. Free boundary conditions are imposed in the x and y directions. For these calculations, we set a mean temperature of 300 K. The timestep used is 5 fs. For each structures, we made four calculations for four different length, in order to extrapolate the thermal conductivity for an infinite length[15]. The lengths vary from 13, 3 to 49, 3 nm. We used classical Stillinger-Weber [16] potential for pure crystallin system, while SW-VBM [17] is used for all a-Si/C-Si structures. Once the stationnary state is reached, we extract the temperature profile and the heat flux in the structure, and since the diffusive regime can be considered, by application of the Fourier's Law, we extract the thermal conductivity [13] [18] [19] [20] [21] [22]. The Molecular Dynamics code LAMMPS [23] [24] is used for our calculations.

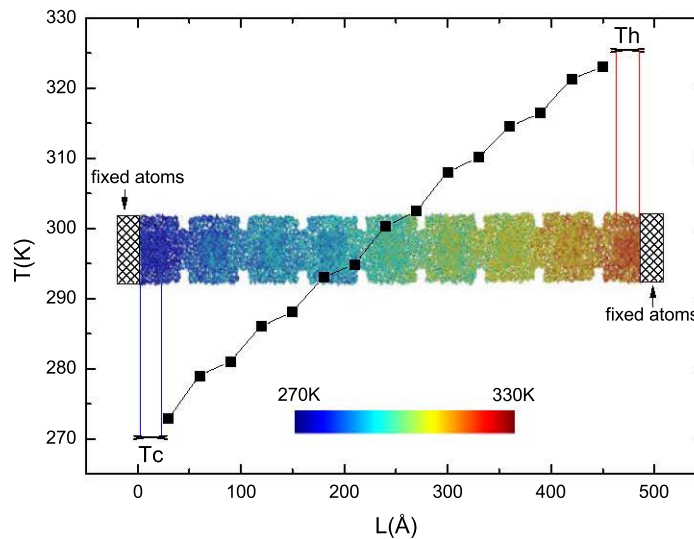


Figure 1. Nanowires with atoms colored by mean temperature over 5 ps, and his corresponding temperature profile.

2.2. Modelisation of core-shell nanowires

The first step of computing with molecular dynamics is to build the structures. To generate the atomic positions of the amorphous/crystalline structures, we used the

method presented in [25]. We first modelize a large slab of amorphous silicon: starting from a random distribution of atoms inside the simulation box, we anneal the system using a Nose-Hoover [26] thermostat, near the melting point of the silicon. Then the energy of the system is minimized. It is important to notice that the used potential for this part is a modified Stillinger-Weber Potential (SW-VBM) for amorphous silicon, in order to get a more realistic amorphous phase. Once the slab is created, we control the quality of the amorphous phase with radial distribution function, coordination number, bond angle and bond length distribution. After that, we remove some atoms in order to create the shape of the amorphous part. Then we create then crystallin part, using the lattice creation function in LAMMPS. We anneal the system at 300K for a pressure near 0 GPa, and finally the energy is minimized. The quality of the interfaces is also controled, with atomic energy profile in the crystallin part, the amorphous part and at the interface. Using this method, we first created AC-CS and CC-AS nanowires with constant sections. The considered diamater for theses nanowires is 5 nm, and by varying the core radius, we create samples with different ratio of the amorphous phase. Then we built diamater modulated CC-AS nanowires, for 3 configurations. In the C1 configuration, both of the core and the shell are diameter modulated. The C2 configuration consist in crystallin nanoinclusions inside a diameter modulated amorphous shell. Finally, in the C3 configurations, the diameter of the crystallin core remain constant, and only the amorphous shell is diameter modulated.

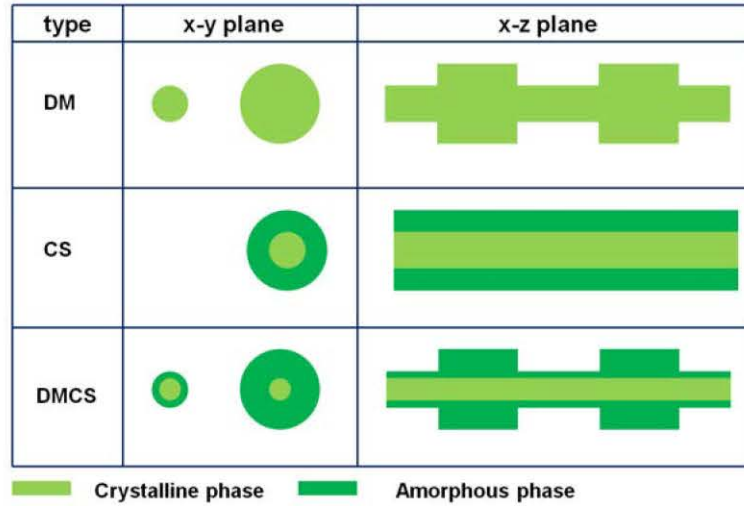


Figure 2. Schematic representation of the diameter modulated (DM) crystallin silicon nanowires, a-Si/c-Si core-shell (CS) nanowires and a-Si/c-Si diameter modulated core-shell (DMCS) nanowires

	step	ensemble	time
Creation of amorphous slab	Random distribution of atoms		
	Minimization of the energy	conjugated gradient	
	Annealing	NVT, 2000 K	50 ps
	Quench	NVT, 10^{12} K/s to 300 K	
	Global relaxation	NPT	40 ps
Building a-Si/c-Si nanowires	Removing amorphous regions		
	Creation of crystallin lattice		
	Minimization of the energy	conjugated gradient	
	Annealing	NPT, 300 K, 0 GPa	40 ps
	Minimization of the energy	conjugated gradient	

3. Results

3.1. Thermal conductivity of pure crystallin diameter modulated nanowires

For the first study, we create cross-section modulated crystalline silicon nanowires. For those structures, the small radius is 1.5 nm, and the large radius is 2.5 nm. We make vary the periodicity of the modulations, from 6 to 12 nm. For all periodicity, we report the thermal conductivity of the structure. We also compute the temperature jump at the interface, and report the resistance Kapitza resistance in modulation, named modulation resistance [27], defined as $Rm = \frac{\Delta T}{\varphi}$, where ΔT is the temperature jump at the interface, and φ the surfacic heat flux in the structure. We express this constriction resistance as the ratio Rm/Rt , where Rt is the total thermal resistance of the structure. Figure 4 represent the evolution of the thermal conductivity and the ratio Rm/Rt as a function of the periodicity.

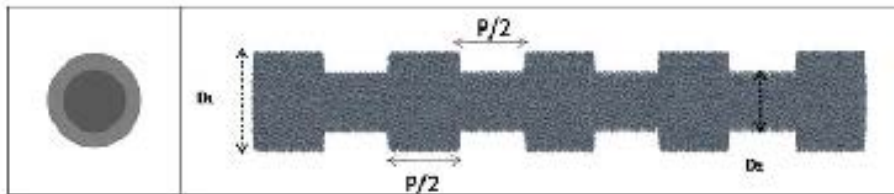


Figure 3. Schematic representation of a crystallin diameter modulated silicon nanowire and his characteristic dimensions.

Our results are similar with those of [7] and [27] : the addition of cross-section modulations permitt ro reach a thermal conductivity lower than the small diameter constant section nanowire. Plus, the periodicity, and so the number of modulations, have a significant influence on both therman conductivity and thermal resistance in the structure. In our case, the thermal conductivity can be divided per two with a periodicity of 6nm. [7] has shown that with a perdiocicity of 1.6, the thermal conductivity can be divided per 5.

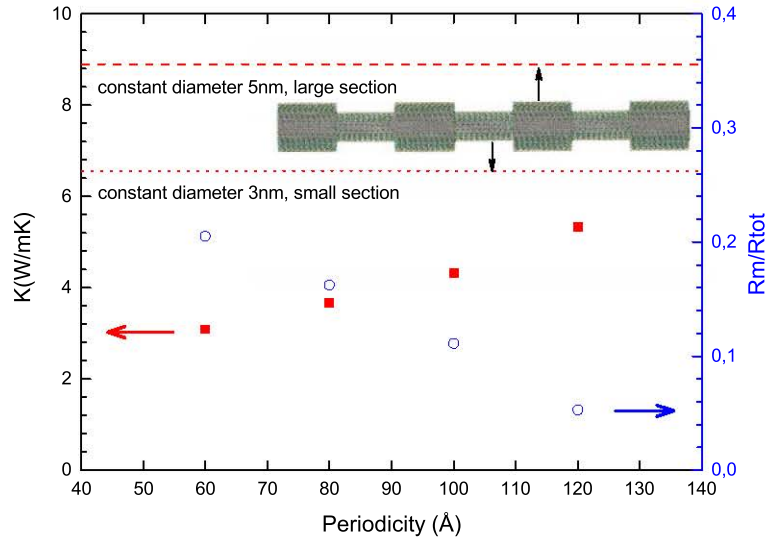


Figure 4. Evolution of thermal conductivity and the ratio R_m/R_{tot} as a function of the periodicity of the modulations.

To complete our study on nanoconstriction, we modelize a single nanoconstriction with specific dimensions. One D_2 diameter nanowire is located between two reservoir, with a D_1 diameter, fixed at 5 nm. The length of the reservoirs and the nanowire are respectively 4.7 and 8.77 nm. By making the D_2 parameter vary, we make the ratio D_2/D_1 vary, and we study the effect of the height of a nanoconstriction on the constriction resistance. As for the periodicity, we report the thermal conductivity of the structures, and the ratio R_m/R_t . Those result are presented in figure 6.

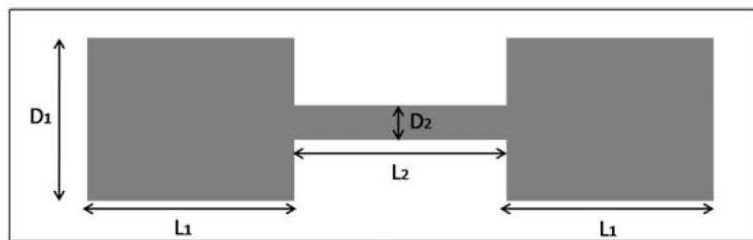


Figure 5. Schematic representation of a crystallin single nanoconstriction and his characteristic dimensions.

Here, the height of the modulations has a significant influence on constriction resistance and so on thermal conductivity. Constriction resistance increase when the ratio D_2/D_1 increase, allowing to reach a lower thermal conductivity. We note here that the size of the nanowire is sometimes not realistic, but we describe the phenomena in a qualitativ way. The result are consistent with He and Galli [28], that the depth of

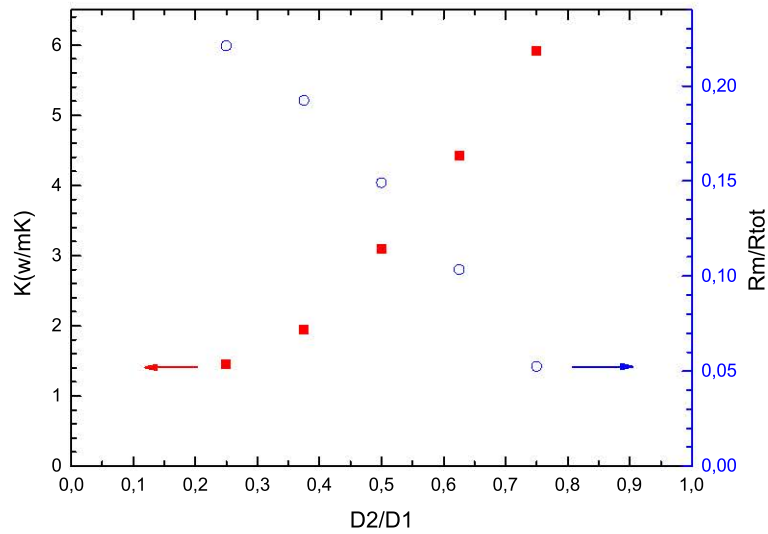


Figure 6. Representation of the thermal conductivity of single nanoconstrictions as a function of the diameter ratio.

the ripples lower the thermal conductivity of the structure.

For more understanding about the resistiv effect at the modulations, we compute the vibrationnals density of states (VDOS) in specific regions of the structures. We obtain the VDOS by decomposing the time correlation function of the atomic velocities into the Fourier space [29] [30]. The VMD software [31] was used for computing both autocorrelation and Fourier's transform.

- inside the bulk reservoir
- at the reservoir side interface
- at the nanowire side interface
- inside the nanowire

We also make vary the diameter of the nanowire, in order to study the D2/D1 ratio on the VDOS. We report the results in figure 8 and 7.

In the reservoir, near the interface, the transverse optic peak is lowered. More, the D2/D1 ratio has a influence of this decrease. The phonon are blocked at the interface, which is the cause of the diminution of the thermal conductivity

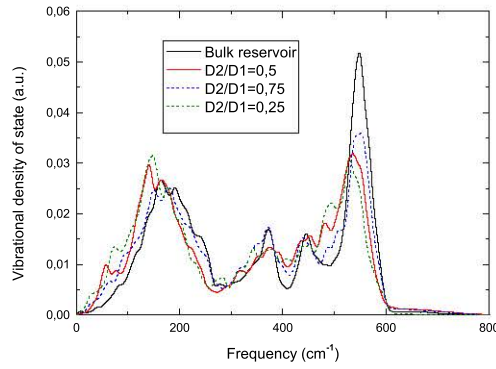


Figure 7. Vibrational density of state at the reservoir side interface for different nanowire diameter, compared with bulk reservoir.

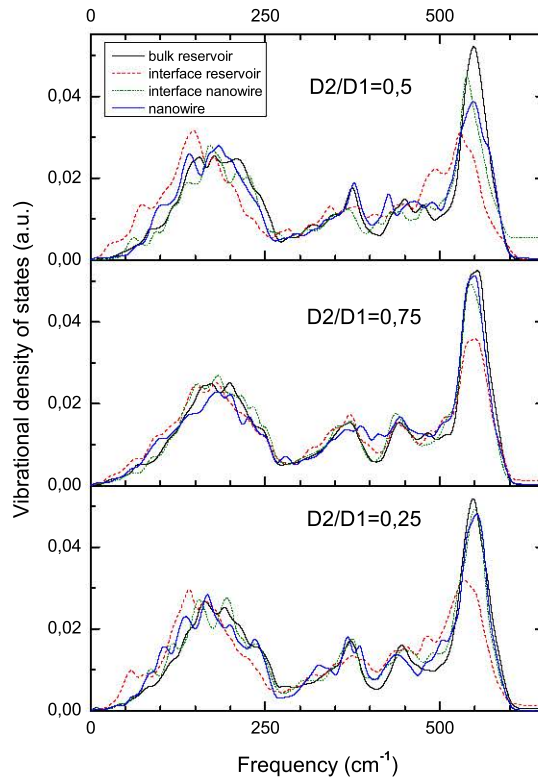


Figure 8. Vibrational density of state inside the four regions for three diameter of the nanowire.

3.2. CC-AS and AC-CS silicon nanowires with constant section

The constant section AC-CS and CC-AS are studied in this section. We keep the total diameter constant, for a value of 5nm. By making the core radius vary, we

produced several nanowires with different proportion of amorphous phase, for the two configurations. We also compared the results with pure crystallin nanowire and pure amorphous nanowire. Figure 9 represent the evolution of the thermal conductivity as a function of the proportion of amorphous ratio.

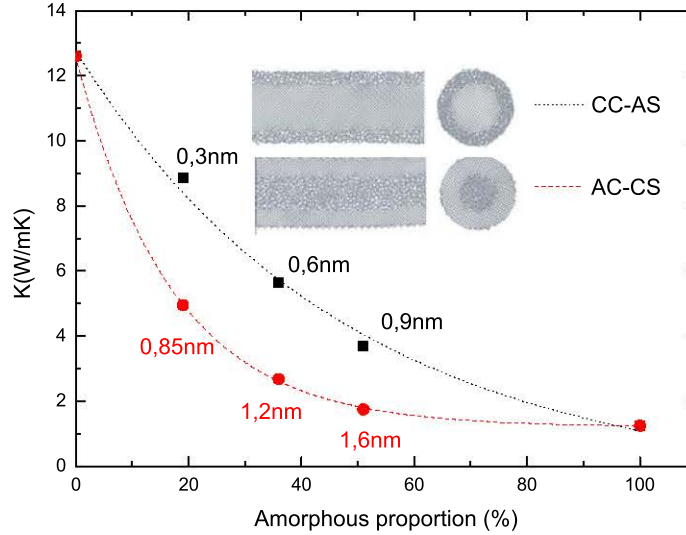


Figure 9. Evolution of thermal conductivity as a function of the proportion of amorphous phase. The number below each point represent the shell thickness.

We first notice the influence of the amorphous proportion in the structure. For both configurations, the amorphous proportion lower the thermal conductivity. The decrease of the thermal conductivity with the augmentation of the amorphous shell in CC-AS nanowires is quite similar than the results of [32], despite the fact that the diameter, the section and the surface roughness of the nanowires are different. If we compare the results of [33] and [34] for crystalline core/amorphous shell silicon nanowires, we can notice a contradiction. The diameter of the nanowire is found to be a non-sensitive parameter in core-shell nanowires, but in our case, where diameter is 6nm, the thermal conductivity for the same shell thickness is two times higher, as for the diameter. We then notice the lower thermal conductivity in AC-CS nanowires for the same amorphous proportion than in CC-AS nanowires. We then compute the VDOS in core, shell, and both CC-AS and AC-CS nanowires, with the same amorphous proportion, in order to understand that phenomena

The contribution of the amorphous phase to the VDOS is quite the same in both configuration. But, the contribution of the crystalline part in AC-CS nanowire is weaker. The phonon in those structures are scattered by both the amorphous/crystalline interface, and the boundary of the nanowire, leading to a lower thermal conductivity.

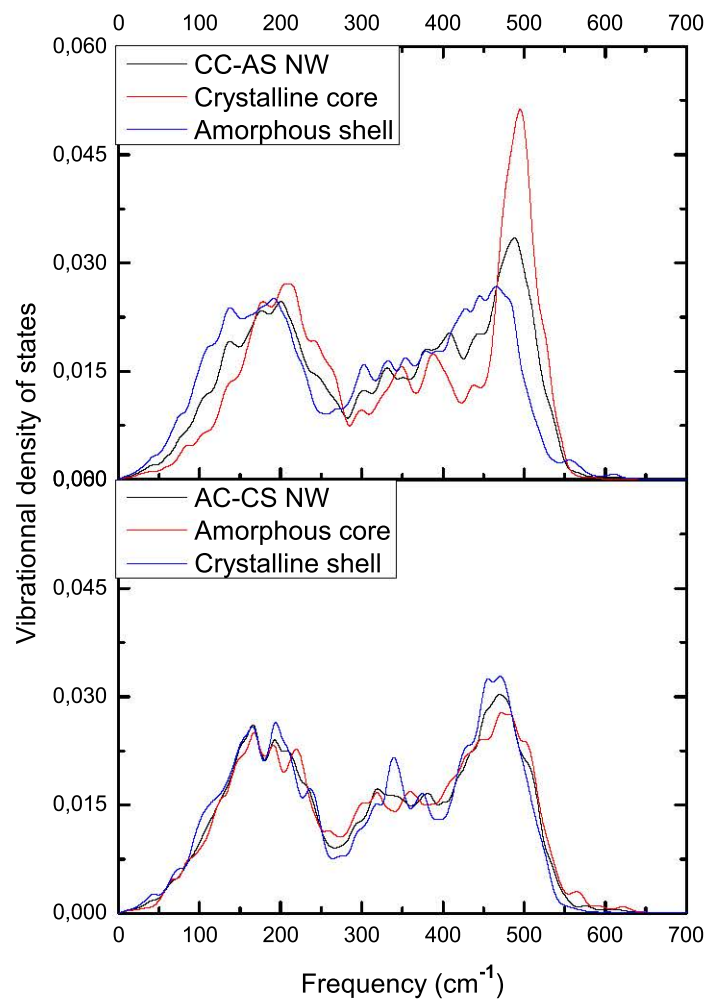


Figure 10. Vibrational density of states in CC-AS and AC-CS nanowires, and the contribution of core and shell in both configurations.

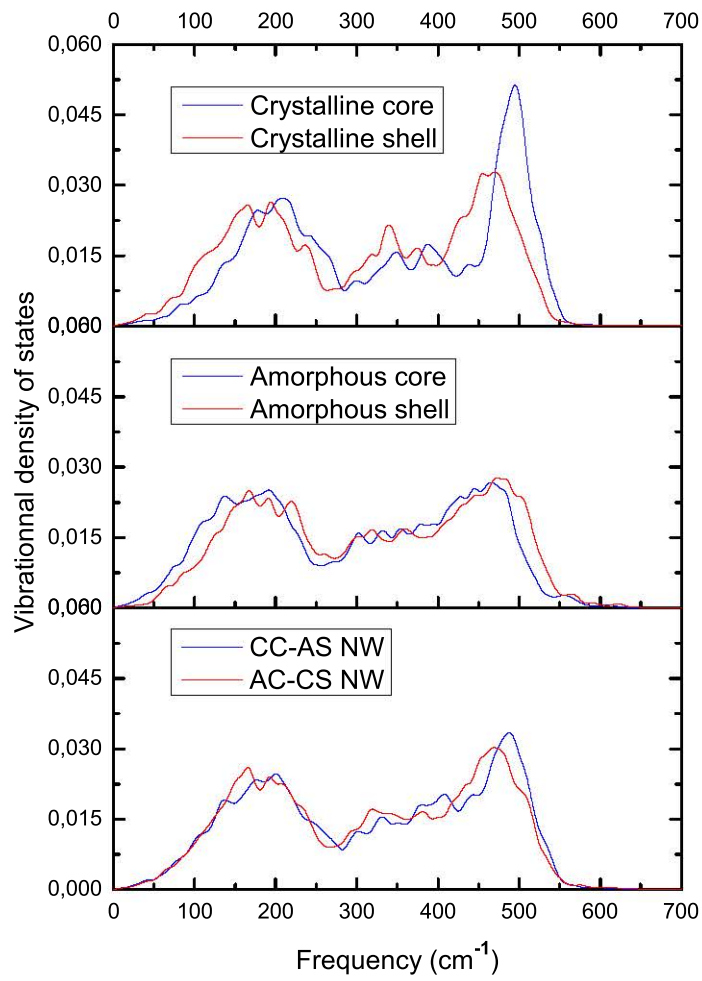


Figure 11. Comparison of the VDOS in crystalline core and shell, amorphous core and shell, and in CC-AS and AC-CS nanowires.

3.3. Thermal conductivity of CC-AS diameter modulated silicon nanowires

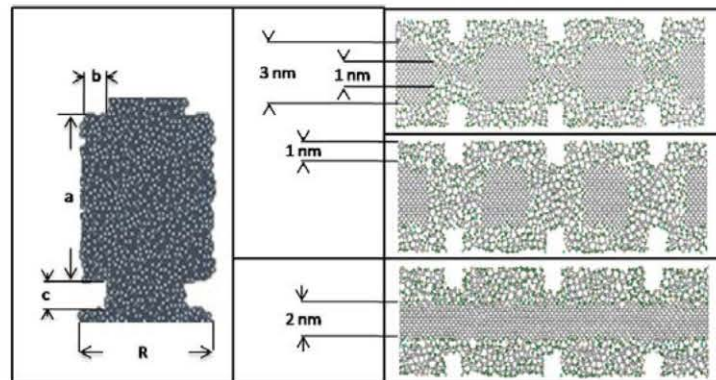


Figure 12. Representation of the 3 configuration used to modelize diamater modulations in silicon nanowires. (a) is the C1 configuration, where both cristalline and amorphous regions are diameter modulated. (b) is the C2 configuration, consist un crystalline nanoinclusions inside diameter modulated amorphous shell. (c) is the C3 configuration, with constant diameter crystallin core and diameter modulated amorphous shell.

We now study the thermal conductivity of diameter modulated CC-AS silicon nanowires. As mentionned below, we made those calculations for 3 configurations C1,C2 and C3.We also compare the result with pure crytallin and pure amorphous nanowire for the same dimensions. Those thermal conductivity are reported in figure 13.

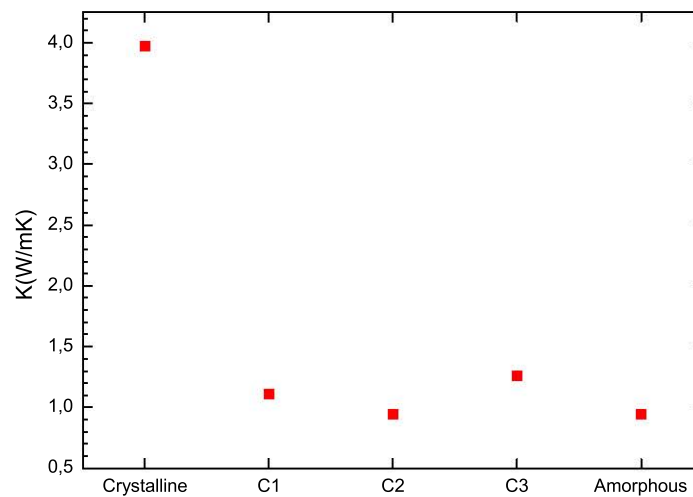


Figure 13. Representation of the thermal conductivity of the 3 DMCS nanowires, compared with pure crytalline and pure amorphous nanowires with same dimensions

The diminution of thermal conductivity in DMCS is efficient : by adding cross-section modulations, the thermal conductivity is decrease from 6,5359477 W/mK to 3,96825 W/mK. The addition of an amorphous phase lower the thermal conductivity even more. C3 configuration has higher thermal conductivity than C2 and C3. The fact that the crystalline core remain constant is probably the cause of that fact. The thermal conductivity of C2 is slightly lower than the C1 configuration, but here we can suppose that the amorphous barrier will degrade the electronic conductivity of the structure. This means that C1 configuration would be the more adapted for thermoelectric applications. Eventually, the C1 and C2 configurations have a thermal conductivity close to the pure amorphous nanowire. The addition of amorphous/crystalline interface plus the cross-section modulations scattered almost all the phonon in nanowires, leading to a supra-low thermal conductivity. Those result are complementary with previous works of He and Galli [28], that studied DMCS nanowires with a larger diameter (15nm instead of 5nm), using EMD. They found a thermal conductivity for DMCS a-Si/c-Si nanowires equal to 25% of the constant section crystalline nanowire. Here, we found a thermal conductivity for C1 configuration equal to 17% of the crystalline constant section nanowire.

4. Conclusion

We presented here a consistence study of a way to lower the thermal conductivity in silicon nanowires even more. It makes no doubt that the addition of cross-section modulations is an important way to increase the efficacy of those systems. The amorphisation of some crystalline part are also very efficient, in particular in the case of AC-CS nanowires. The addition of those two phenomena leads to a thermal conductivity close to the pure amorphous nanowire.

5. References

- [1] N Papanikolaou. Lattice thermal conductivity of sicnanowires. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(13):135201, 2008.
- [2] C. Dames and G. Chen. Theoretical phonon thermal conductivity of si/ge superlattice nanowires. Journal of Applied Physics, 95(2):682–693, 2004.
- [3] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. Nature, 451:168–171, 2008.
- [4] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najaran, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. Nature, 451:163–167, 2008.
- [5] Xanthippi Zianni. Diameter-modulated nanowires as candidates for high thermoelectric energy conversion efficiency. Applied Physics Letters, 97(23):233106, 2010.
- [6] Xanthippi Zianni. Efficient thermoelectric energy conversion on quasi-localized electron states in diameter modulated nanowires. Nanoscale Research Letters, 6(1):286, 2011.
- [7] Denis L. Nika, Alexandr I. Cocemasov, Dmitrii V. Crismari, and Alexander A. Balandin. Thermal

- conductivity inhibition in phonon engineered core-shell cross-section modulated si/ge nanowires. Applied Physics Letters, 102(21):213109, 2013.
- [8] D. L. Nika, A. I. Cocemasov, C. I. Isacova, A. A. Balandin, V. M. Fomin, and O. G. Schmidt. Suppression of phonon heat conduction in cross-section-modulated nanowires. Phys. Rev. B, 85:205439, May 2012.
- [9] Sam Crawford, Sung Keun Lim, and Silvija Gradežak. Fundamental insights into nanowire diameter modulation and the liquid/solid interface. Nano Letters, 13(1):226–232, 2013.
- [10] Grzegorz D. Sulka, Agnieszka Brzka, and Lifeng Liu. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. Electrochimica Acta, 56(14):4972 – 4979, 2011.
- [11] P. Newby, B. Canut, J.M. Bluet, S. Gomes, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis, P. Chantrenne, L. Frechette, and V. Lysenko. Amorphisation and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. Journal of Applied Physics, 114, 2013.
- [12] K. Termentzidis and S. Merabia. Molecular Dynamics - Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy. InTech, 2012.
- [13] Konstantinos Termentzidis, Jayalakshmi Parasuraman, Carolina Da Cruz, Samy Merabia, Dan Angelescu, Frederic Marty, Tarik Bourouina, Xavier Kleber, Patrice Chantrenne, and Philippe Basset. Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures. Nanoscale Research Letters, 6(1):288, 2011.
- [14] Carolina Abs da Cruz, Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Xavier Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions. Journal of Applied Physics, 110(3):034309, 2011.
- [15] P. Kębliński, MZ Bazant, RK Dash, and MM Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. Physical Review B, 66(6):064104, 2002.
- [16] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Phys. Rev. B, 31:5262–5271, Apr 1985.
- [17] R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. van der Weg, and Normand Mousseau. Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon. Journal of Non-Crystalline Solids, 282(23):248 – 255, 2001.
- [18] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Kębliński. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. Phys. Rev. B, 65(14):144306, Apr 2002.
- [19] Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Pawel Kębliński. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. Phys. Rev. B, 79(21):214307, Jun 2009.
- [20] Konstantinos Termentzidis, Samy Merabia, Patrice Chantrenne, and Pawel Kębliński. Cross-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces using equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics. International Journal of Heat and Mass Transfer, 54(910):2014 – 2020, 2011.
- [21] Patrice Chantrenne and Jean-Louis Barrat. Analytical model for the thermal conductivity of nanostructures. Superlattices and Microstructures, 35(36):173 – 186, 2004. *Microscale Heat Transfer*.
- [22] P. Chantrenne and J. L. Barrat. Finite size effects in determination of thermal conductivities. Journal of Heat Transfer, 126:577–585, 2004.
- [23] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of Computational Physics, 117(1):1 – 19, 1995.
- [24] S. Plimpton, R. Pollock, and M. Stevens. In Proc. of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, 1997.
- [25] A. France-Lanord, E. Blandre, T. Albaret, S. Merabia, D. Lacroix, and K. Termentzidis. Atomistic amorphous/crystalline interfaces modelling for superlattices and nanowires. Journal of Physics:

- Condensed Matter, 2013. Submitted.
- [26] Shuichi Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of Chemical Physics, 81(1):511–519, 1984.
- [27] Konstantinos Termentzidis, Thibaut Barreateau, Yuxiang Ni, Samy Merabia, Xanthippi Zianni, Yann Chalopin, Patrice Chantrenne, and Sebastian Volz. Modulated sic nanowires: Molecular dynamics study of their thermal properties. Phys. Rev. B, 87:125410, Mar 2013.
- [28] Yuping He and Giulia Galli. Microscopic origin of the reduced thermal conductivity of silicon nanowires. Phys. Rev. Lett., 108:215901, May 2012.
- [29] A. Rajabpour, S. M. Vaez Allaei, and F. Kowsary. Interface thermal resistance and thermal rectification in hybrid graphene-graphane nanoribbons: A nonequilibrium molecular dynamics study. Applied Physics Letters, 99(5):051917, 2011.
- [30] G. Domingues, J.-B. Saulnier, and S. Volz. Thermal relaxation times and heat conduction in -cristobalite and -quartz silica structures. Superlattices and Microstructures, 35(36):227 – 237, 2004. `je:titel;Eurotherm 75 'Microscale Heat Transfer 2';/ce:titel;`
- [31] W Humphrey, A Dalke, and K Schulten. Vmd - visual molecular dynamics. J. Molec. Graphics, 14:33–38, 1996.
- [32] Frederic Sansoz. Surface faceting dependence of thermal transport in silicon nanowires. Nano Letters, 11(12):5378–5382, 2011.
- [33] Davide Donadio and Giulia Galli. Temperature dependence of the thermal conductivity of thin silicon nanowires. Nano Letters, 10(3):847–851, 2010. PMID: 20163124.
- [34] D. Donadio and G. Galli. Atomistic simulations of heat transport in silicon nanowires. Physical Review Letters, 102(19):195901, 2009.

Sixième partie

Conclusion

Le bilan de ces 6 mois de stage est positif : dans un premier temps, nous avons résolu la problématique de modélisation de structures amorphes/cristallines pour la dynamique moléculaire. Ceci a pu nous permettre de simuler les transferts thermiques au sein de nanofils de silicium amorphes/cristallins, et de caractériser les propriétés thermiques de ceux-ci. L'objectif du stage a donc été rempli. Ces travaux ont données lieu à la rédaction de deux articles, dont un déjà soumis à un journal scientifique. D'un point de vue personnel, j'ai amélioré mes connaissances en matière de transferts thermiques par conduction à l'échelle nanométrique, ainsi que mes capacités dans le domaine du numérique, que ce soit en Dynamique Moléculaire, que dans d'autres domaines, comme par exemple la caractérisation de structures ou les densités d'états vibrationnels des phonons.

Je tiens a remercier mes deux tuteurs de stages, David Lacroix et Konstantinos Termentzidis, pour leur encadrement et leurs conseils, nos collègues à Lyon, Tristan Albaret et Samy Merabia, ainsi que l'Institut Jean Lamour pour la mise à disposition des ressources numériques qui m'ont permis de réaliser les calculs nécessaires à ce stage, en particulier Francis Kosior pour son assistance dans l'utilisation des ressources informatiques et pour sa patience.

Références

- [1] Arnaud Bournel. nitnsnCours sur la physique des composants (M2 micro-nanotechnologies, M2R composants et antennes pour les télécommunications) : chapitre II, Phonons. Université Paris Sud, 2006.
- [2] Carolina Abs da Cruz, Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne, and Xavier Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires : Influence of interatomic potentials and boundary conditions. nitnsJournal of Applied Physics, 110(3) :034309, 2011.
- [3] Sebastian G. Volz and Gang Chen. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. nitnsApplied Physics Letters, 75(14) :2056–2058, 1999.
- [4] Shuai chuang Wang, Xin gang Liang, Xiang hua Xu, and Taku Ohara. Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations. nitnsJournal of Applied Physics, 105(1) :014316, 2009.
- [5] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. nitnsNature, 451 :168–171, 2008.
- [6] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najaran, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. nitnsNature, 451 :163–167, 2008.
- [7] P. Newby, B. Canut, J.M. Bluet, S. Gomes, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis, P. Chantrenne, L. Frechette, and V. Lysenko. Amorphisation and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. nitnsJournal of Applied Physics, 114, 2013.
- [8] Xanthippi Zianni. Diameter-modulated nanowires as candidates for high thermoelectric energy conversion efficiency. nitnsApplied Physics Letters, 97(23) :233106, 2010.
- [9] Xanthippi Zianni. Efficient thermoelectric energy conversion on quasi-localized electron states in diameter modulated nanowires. nitnsNanoscale Research Letters, 6(1) :286, 2011.
- [10] N Papanikolaou. Lattice thermal conductivity of sic nanowires. nitnsJournal of Physics : Condensed Matter, 20(13) :135201, 2008.
- [11] C. Dames and G. Chen. Theoretical phonon thermal conductivity of si/ge superlattice nanowires. nitnsJournal of Applied Physics, 95(2) :682–693, 2004.
- [12] Charles Kittel. nitnsPhysique de l'état solide. Dunod, 2007.
- [13] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. nitnsMécanique quantique. Hermann, 1997.
- [14] Jacov Frenkel. nitnsWave mechanics. Oxford University press, 1936.
- [15] Donald McQuarrie. nitnsStatistical mechanics. University Science Books, 2000.

- [16] Albert Einstein. Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 22 :180–190, 1907.
- [17] Peter Debye. The theory of specific heat. *Annalen der Physik*, 39 :789–839, 1912.
- [18] Augustus Matthiessen and Carol Vogt. On the influence of temperature on the electric conductive-power of alloys. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 154 :167–200, 1864.
- [19] R. Peierls. Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395 :1055–1101, 1929.
- [20] Terry M. Tritt. *Thermal conductivity : theory, properties, and applications*. Springer, 2005.
- [21] Jean-Savin Heron. *Transport des phonons à l'échelle du nanomètre*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2009.
- [22] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, Apr 1985.
- [23] R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. van der Weg, and Normand Mousseau. Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 282(2–3) :248 – 255, 2001.
- [24] P Keblinski, MZ Bazant, RK Dash, and MM Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. *Physical Review B*, 66(6) :064104, 2002.
- [25] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1) :1 – 19, 1995.
- [26] S. Plimpton, R. Pollock, and M. Stevens. In *Proc. of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing*, 1997.
- [27] W Humphrey, A Dalke, and K Schulten. Vmd - visual molecular dynamics. *J. Molec. Graphics*, 14 :33–38, 1996.
- [28] J. Li. Atomeye : an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 11 :173–177, 2003.

Résumé :

Les travaux réalisés pendant ce stage portent sur l'étude des propriétés thermiques de nanofils amorphes/cristallins. Pour cela, des méthodes numériques ont été employées, notamment la Dynamique Moléculaire. Après avoir rappelé les notions théoriques sur les transferts thermiques en conduction à l'échelle nanométrique, la modélisation de structures amorphes/cristallines est abordée, et plusieurs méthodes sont proposées. La dernière partie regroupe les différents résultats de conductivités thermiques des structures précédemment modélisées.

Abstract : Study of the thermal properties of amorphous/crystalline silicon nanowires

The works realised during this internship focus on the study of the thermal properties of amorphous/crystalline silicon nanowires. Numerical tools have been used, especially Molecular Dynamics. After dealing with the theoretic notions about thermal conductivity at nanoscale, the modelization of amorphous/crystalline structures is treated, and several methods are proposed. In the last part, the results of thermal conductivity of the modeled structures are reported.

Mots-clés : nanofil modulation diamètre silicium transfert thermique flux chaleur conduction conductivité Dynamique Moléculaire simulation numérique phonon température amorphe cristallin potentiel modélisation atome liaison interface