

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de recherche : **Laboratoire de Physique des Hautes Energies –
Modélisation & Simulation**

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux et Nanotechnologies**

Présentée et soutenue le : 15/10/2022 par :

ZANANE Fatima Zahra

**Contribution à l'étude de la dynamique moléculaire et du
transport thermique dans les structures multicouches à base du
graphène, hBN et SiC**

JURY

<i>Mohamed LACHKAR</i>	PES, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fés	Président
<i>Ahmed RTIBI</i>	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examineur
<i>Rajaâ SEBIHI</i>	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examineur
<i>Zoubida SAKHI</i>	PH, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'sik - Casablanca	Rapporteur/Examineur
<i>Rachid AHL LAAMARA</i>	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Examineur
<i>Kawtar SADKI</i>	Dr, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Invité
<i>Lalla Btissam DRISSI</i>	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Directrice de Thèse

Dédicace

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyée et encouragée à effectuer ce travail de recherche, je dédie cette thèse :

À mes très chers parents, qui ont été une source de motivation pendant toute ma vie et aussi le long de tout mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé, sans eux, je ne pouvais pas être ce que je suis. Aucun mot ne pourrait exprimer l'immense amour et le respect que je leurs porte, aujourd'hui, je dépose entre leurs mains le fruit de leur patience et de leurs innombrables sacrifices, j'espère avoir répondu aux espoirs qu'ils ont fondés en moi.

À mes chères sœurs Nidal et Layla, mes chers frères Issam et Mohammed, ainsi que mes neveux Taha, Walid et Souhaib pour toutes les petites aussi bien que les très grandes choses qu'ils m'ont présentées et que je n'oublierai jamais. Ils étaient tous présents chaque moments de besoin, merci pour leur affection illimitée et de tout l'amour qui nous unit.

À mon oncle LFERDE Mohamed et ma tante MOTIA Zahra, pour leur gentillesse, leur encouragement, leurs nombreux conseils et leur soutien sans faille durant le long de mon parcours universitaire. Je leur dis merci du fond de mon coeur.

À mes amis de l'équipe de recherche du LPHE-MS, pour l'amitié, la gentillesse, la sympathie et le soutien qu'ils m'ont toujours réservés, pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble durant ces années d'études, avec mes sincères voeux de réussite.

Et à toutes celles et tous ceux qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de ce parcours.

Remerciement

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été élaboré au sein du laboratoire de physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, avec le concours de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Ce projet de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes. Il est temps de rendre hommage à toutes celles et ceux qui ont participé, de près comme de loin, à faire de ma thèse une expérience unique et enrichissante tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Mes remerciements et ma profonde gratitude vont en premier lieu à ma directrice de thèse, Madame **Lalla Btissam DRISSI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat. Je voudrais la remercier de m'avoir accueilli au sein de son équipe de Modélisation et Simulation des nouveaux matériaux et de m'avoir confié ce projet passionnant et grâce à qui j'ai appris tant de choses. Je la remercie chaleureusement pour son encadrement empreint d'une disponibilité sans failles et son soutien le long de tout mon parcours universitaire de la licence jusqu'à la finalisation de ma thèse. Merci pour sa rigueur scientifique, sa motivation, sa grande gentillesse, son orientation, sa compréhension, son suivi régulier, sa patience, ses remarques pertinentes, ses critiques constructives ainsi que la richesse des discussions que l'on a pu avoir, cela a guidé mes pas jusqu'à la rédaction de mon manuscrit, et j'emporte précieusement ces apprentissages pour la suite de mon parcours.

Je tiens particulièrement à remercier beaucoup Monsieur **Mohamed LACHKAR**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de lire, d'évaluer ce travail et en être les examinateurs et les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie aussi pour leurs disponibilités, pour le privilège qu'ils m'ont accordé par leur présence et pour l'intérêt qu'ils ont attribué à mon travail de thèse, pour leurs suggestions et leurs conseils.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Ahmed RTIBI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand merci à Madame **Rajaâ SEBIHI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très sincèrement Madame **Zoubida SAKHI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Veuillez recevoir, Professeur, l'expression de ma profonde gratitude.

Plus précisément, j'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineur. Merci beaucoup pour avoir mis à ma disposition ses connaissances scientifiques durant mes études en cycle de Master, pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et de m'avoir aidé à réaliser ma thèse dans des très bonnes conditions.

Je remercie énormément Docteur **Kawtar SADKI** à la Faculté des Sciences de Rabat d'accepter l'invitation de participer à ma soutenance de thèse et de m'avoir accordé de nombreux conseils le long de cette thèse. Merci beaucoup pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à Monsieur **EL Hassan SAIDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences de Rabat, qui a accepté de m'accueillir au sein de son Laboratoire en 2015. Il m'était une source d'encouragements comme d'inspirations à travers ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa contribution, sa grande gentillesse, sa disponibilité et sa patience. Merci beaucoup pour les précieux conseils et les critiques constructives.

Résumé

Cette thèse contribue à l'étude de la dynamique moléculaire et du transport thermique dans les structures multicouches à base du graphène, hBN et SiC. Nos calculs de la stabilité structurale, des propriétés thermiques ainsi que de la formation de défauts dans les structures de la famille du graphène ont apporté des résultats intéressants. En effet, la stabilité thermique de BN, SiC et SiGe permet de les utiliser pour des applications à haute température. Par ailleurs, les propriétés de transport thermique, calculées par la méthode de dynamique moléculaire hors équilibre inversée, ont montré des résultats importants et variés pour la conductivité thermique. La conductivité thermique élevée obtenue pour les hétérostructures C/SiC/C, SiC/C/SiC ainsi que pour les nanorubans de graphène multicouches permet de les considérer comme des matériaux d'interface thermique haute performance couramment utilisés pour évacuer la chaleur générée dans les dispositifs électroniques. Tandis que la conductivité thermique obtenue pour l'hétérostructure C/SiC qui est plus faible par rapport aux autres structures multicouches peut être intéressante pour des applications comme les dispositifs thermoélectriques qui convertissent les flux de chaleur en énergie et avec des applications qui varient de la récupération de la chaleur perdue à la conversion de l'énergie solaire en électricité, où une conductivité thermique plus faible est favorable. Les effets de plusieurs paramètres sur le transport thermique, tels que le type d'empilement, la chiralité des bords, la taille du système, la température et la force de couplage, sont étudiés en détail et rapportés.

Mots clés : Matériaux 2D, hétérostructures de van der Waals, nanorubans multicouches, déplacement quadratique moyen, ondulations, défauts, dynamique moléculaire hors équilibre inversée, conductivité thermique, phonons

Abstract

This thesis is a contribution to the study of the molecular dynamics and the thermal transport in multilayer structures based on graphene, hBN and SiC. Our calculations of structural stability, thermal properties as well as defects formation in graphene-like structures yielded interesting results. Indeed, the thermal stability of BN, SiC and SiGe make them suitable for applications under high temperature. That being said, a fundamental understanding of the control of thermal properties through the atoms vibration, is a crucial key for the design and sophisticated fabrication of future electronic devices. On the other hand, the thermal transport properties, calculated following the reverse non-equilibrium molecular dynamics method, revealed great and diverse results for thermal conductivity. Where the high thermal conductivity of C/SiC/C, SiC/C/SiC heterostructures as well as multilayer graphene nanoribbons render them promising as high performance thermal interface materials commonly used in removing the generated heat in electronic devices. Whereas the thermal conductivity obtained for C/SiC heterostructure which is lower compared to the other nanostructures can be interesting for applications such as thermoelectric devices that convert heat flows into energy and with applications that range from waste heat recovery to conversion of solar energy into electricity, where a lower thermal conductivity is advantageous. The impact of several parameters such as type of stacking, edge chirality, system size, temperature and coupling strength on the thermal transport are deeply investigated and reported.

Keywords : 2D materials, van der Waals heterostructures, nanoribbons multilayers, mean square displacement, rippling, defect, reverse non-equilibrium molecular dynamics, thermal conductivity, phonons

Nomenclature

Lettres

- N Nombre d'atomes
- \mathbf{r} Position
- \mathbf{p} Quantité de mouvement, N.s
- m Masse, g
- \mathbf{f} Force, N
- E Énergie, eV
- t Temps, s
- \mathbf{a} Accélération, $m.s^{-2}$
- \mathbf{v} Vitesse, $m.s^{-1}$
- T Température, K
- P Pression, Pa
- h Constante de Planck, J.s
- F Énergie libre de Helmholtz, J
- S Entropie, $J.K^{-1}$
- G Énergie libre de Gibbs, J
- a Paramètre de maille, Å
- R Longueur de liaison, Å
- \mathbf{q} Vecteur d'onde
- J Flux thermique

Symboles

- V_{ij} Potentiel de paire
- r_{ij} Distance interatomique, Å
- r_c Distance de coupure, Å
- f_c Fonction de coupure
- f_R Terme répulsif
- f_A Terme attractif
- b_{ij} Terme de l'ordre de liaison
- r_{list} Liste des proches voisins
- k_B Constante de Boltzmann, $J.K^{-1}$
- E_c Énergie cinétique, J
- \mathbf{a}_i vecteur de base primitive
- \mathbf{b}_i vecteurs de base réciproques
- E_{coh} Énergie cohésive, eV
- E_g Bande interdite, eV
- g_{AB} Fonction de distribution radiale
- \hbar Constante de Planck réduite, J.s

Lettres grecques

- ϵ Paramètre d'énergie (LJ), eV
- σ Paramètre de distance interatomique (LJ), Å
- Ω Micro-état
- μ potentiel chimique, $J.mol^{-1}$
- Δ Paramètre de bouclage(buckling), Å
- κ Conductivité thermique, $Wm^{-1}K^{-1}$
- ω Fréquence du phonon, Hz

Acronymes

- 2D Bidimensionnel
- vdW Van der Waals
- DM Dynamique moléculaire
- NVT Ensemble canonique
- μVT Ensemble Grand Canonique
- NPT Ensemble isotherme-isobare
- NVE Ensemble microcanonique
- CPL Condition périodique aux limites
- FBZ Première zone de Brillouin
- FET Transistors à effet de champ
- MBV Maximum de la bande de valence
- MBC Minimum de la bande de conduction
- DPV Dépôt physique en phase vapeur
- DCV Dépôt chimique en phase vapeur
- CI Circuits intégrés
- MIT Matériaux d'interface thermique
- FDR Fonction de distribution radiale
- DQM Déplacement quadratique moyen
- EMD Dynamique moléculaire à l'équilibre
- NEMD Dynamique moléculaire hors équilibre
- RNEMD Dynamique moléculaire hors équilibre inversée
- GNRs Nanorubans de graphène
- Ph-DOS Densité d'état des phonons
- FG Fonction de Green
- FACV Fonction d'autocorrélation de la vitesse

Table des figures

I.1	Présentation schématique du modèle atomique de la dynamique moléculaire.	8
I.2	Schéma du potentiel de paire de Lennard-Jones.	10
I.3	Schéma d'un calcul de la dynamique moléculaire.	18
I.4	Représentation schématique de la distance de coupure du potentiel indiqué par le petit cercle et du rayon de la liste des voisins indiqué par le grand cercle dans des conditions aux limites périodiques en deux dimensions : la boîte primaire est au centre et ses boîtes images sont autour d'elle.	19
I.5	Représentation schématique des quatre ensembles adoptés dans la dynamique moléculaire.	21
I.6	Ensemble canonique : le système modélisé par la sphère bleue et les points noirs est en équilibre avec le bain en gris. Le nombre de particules N et le volume V sont fixes et la température T est imposée par l'échange d'énergie E avec un bain de chaleur.	23
I.7	Ensemble grand canonique : le système modelé par la sphère bleue et les points noirs, est en équilibre avec le bain en gris. Le potentiel chimique μ et le volume V sont fixes et la température T est imposée par l'échange d'énergie E avec un bain de chaleur.	24
I.8	Ensemble isotherme-isobare : le système modélisé par la sphère bleue et les points noirs est en équilibre avec le bain en gris. Le nombre de particules N est fixe, la température T et la pression P sont imposées par l'échange d'énergie E et de volume V variant avec un thermostat et un barostat. . .	25
I.9	Représentation schématique de la méthode de la plus profonde descente. . .	28
I.10	Représentation schématique de la méthode du gradient conjugué.	28
II.1	Propriétés intéressantes des matériaux bidimensionnels et leurs applications potentielles dans une variété d'industries.	31

II.2 (a) Structure de réseau en nid d'abeille de grapène formée par un réseau triangulaire avec une base de deux atomes de carbone non équivalents, A et B. (b) Zone de Brillouin correspondante.	32
II.3 Représentation schématique des matériaux bidimensionnels : comprend le graphène et ses analogues, dont le nitrure de bore hexagonal, le phosphore noir (BP) et ses analogues, la famille des semi-conducteurs III-VI et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Ces matériaux couvrent toute la gamme des propriétés électroniques. Les schémas des quatre coins montrent les structures transversales des matériaux, dont la plupart ne sont pas strictement planes.	33
II.4 Représentation schématique de la structure en nid d'abeille buckled prévue pour le silicène et le germanène.	34
II.5 Représentation schématique de la structure en nid d'abeille prévue pour le carbure de silicium, à partir du graphène et silicène.	35
II.6 Représentation schématique de la structure en nid d'abeille dunitrure de bore hexagonal monocouche avec une cellule unitaire définie par les vecteurs du réseau \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2	36
II.7 Coordination des atomes de métaux de transition pour les polymorphes (a) prismatique trigonal (H) et (b) octaédrique (T). Les sphères bleues et orange représentent respectivement les atomes du métal de transition et du chalcogène. Vues de dessus et de côté des polytypes massif (c) 2Ha, (d) 2Hc et (e) 1T. Les cellules primitives sont représentées par des rhombes noirs dans les vues de dessus et des carrés pointillés rouges dans les vues latérales. Les cellules primitives des polytypes 2H et 1T contiennent respectivement six et trois atomes.	37
II.8 (a) Représentation schématique de TMD en phase 2Hc. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires primitifs dans le plan. (b) Première zone de Brillouin correspondante. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires primitifs réciproques dans le plan. Les quatre points principaux sont : Γ , M , K et K'	38
II.9 Hétérostructures de van der Waals	39
II.10 Diagrammes de bande d'énergie schématiques des trois types d'hétérojonctions semi-conductrices : hétérojonctions de type I (bande chevauchante), de type II (bande décalée) et de type III (bande brisée).	39
II.11 Méthodes de synthèse des matériaux 2D.	40

II.12 Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un matériau d'interface thermique (MIT). Une interface sans un MIT a un flux de chaleur très concentré, ce qui provoque une chute de température importante à l'interface. Un MIT remplace les vides en réduisant la chute de température à l'interface.	43
II.13 Représentation schématique du module thermoélectrique pour le refroidissement et la production d'énergie.	44
II.14 Fonction de distribution radiale des paires (a) B-N, (b) B-B et (c) N-N dans le hBN à différentes températures.	46
II.15 Feuille de nitrure de bore hexagonal bidimensionnel à (a) 0K et (b) ondu- lations excitées thermiquement à 2000K.	47
II.16 Variation de $\langle h^2 \rangle$ avec le pas d'intégration pour différentes températures dans une feuille de hBN.	48
II.17 Variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la concentra- tion des défauts de Stone Wales et lacunes à 300K pour le hBN.	48
II.18 Matériaux bidimensionnels présentant divers types de défauts.	49
II.19 Lacunes et dislocations dans les matériaux 2D : (a) lacune simple (5 9) dans le graphène, (b) lacune double (5 8 5) dans le phosphorène, et (c) dislocation de bord dans le graphène : les pentagones et les heptagones sont ombrés. (d) Déformation hors plan du graphène due à la présence de dislocations de bord. (e) Dislocations de bord dans le nitrure de bore hexagonal. (f) Dislocation de bord dans le phosphorène : type (5 7). (g) Dislocation de bord dans le phosphorène : type (4 8).	50
II.20 (a) Défaut topologique de Stone-Wales (5 7 5 7) dans le graphène. (b) Dé- faut topologique de Stone-Wales (5 7 5 7) dans le hBN. (c) Graphène fonc- tionnalisé de façon aléatoire avec des groupes méthyles. (d) Joint de grain dans le graphène formé par un réseau de dislocations de bord (5 7). (e) Joint de grain dans le hBN, (f) Joints de grains formés par un réseau de dislocations de bord (5 7) dans le MoS ₂ . (g) Joint de grain dans le phos- phorène formé par un réseau de (4 8) dislocations de bord (à gauche) et de (5 7) dislocations de bord (à droite). (h) Défaut de trou dans un graphène polycristallin. (i) Défaut de trou dans le hBN.	52

III.1 Conductivité thermique calculée par l'équation de transport de Boltzmann le long de la direction $\Gamma - M$ du (a) graphène monocouche, (b) graphène bicouche avec un empilement AB, et (c) graphène bicouche avec un empilement AA. Les lignes pointillées et en pointillés correspondent aux branches TA et LA, respectivement, tandis que les lignes continues indiquent la contribution combinée TA+LA. De [129]	59
III.2 Fonction d'auto-corrélation du flux thermique et son intégrale pour le silicium en utilisant la dynamique moléculaire à l'équilibre. De [132]	61
III.3 Représentation schématique des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre et hors équilibre inversée pour calculer la conductivité thermique dans (a) un système de longueur finie et (b) un système périodique.	62
III.4 Gauche : Exemple d'une division en blocs de la boîte de simulation dans la méthode de Müller-Plathe. À partir du bloc $n = 0$ jusqu'à $n = 5$, la température commence à augmenter, puis elle diminue en passant de $n = 5$ à $n = 9$, pour revenir à sa valeur initiale au bloc $n = 0$. Droite : Configuration correspondant à la division en blocs.	63
III.5 Profil de distribution de la température du graphène, du 2D-SiC et de l'hétérostructure de graphène/2D-SiC. De [137].	64
III.6 Représentation schématique de la longueur caractéristique L_x dans différentes approches : (a) mesures expérimentales de la résistance thermique [138], (b) simulations NEMD [147], (c) simulations AEMD [153].	66
III.7 Conductivité thermique calculée pour le Bi_2Te_3 défectueux en fonction de la concentration des lacunes. De [156]	69
III.8 Types de mouvements atomiques pour deux atomes dans la maille élémentaire.	71
III.9 Dispersion des phonons acoustiques du graphène. De [180].	74
III.10 Densité d'états des phonons de graphène pour les branches LA, TA et ZA. De [180].	76
III.11 Vitesse des phonons pour des modes acoustiques distincts dans le graphène. De [180].	77
III.12 Représentation schématique des processus de (a) diffusion normale (N) et (b) diffusion d'Umklapp (U).	80
III.13 Mécanismes importants ou dominants de diffusion des phonons dans les variations de la conductivité thermique en fonction de la température.	80

III.14	Fonction d'autocorrélation de vitesse (FACV) pour (a) le graphène, (b) et (c) les atomes Si et C pour le SiC 2D respectivement. De [137].	83
III.15	Densité d'états des phonons pour (a) l'ensemble, (b) la direction x, (c) la direction y et (d) la direction z du graphène et du stanène. De [139].	85
III.16	Courbes de dispersion des phonons du graphène obtenues en utilisant le potentiel de Tersoff à $T = 300$ K. Les cercles et les carrés pleins correspondent aux résultats numériques des branches optique et acoustique, respectivement. De [193].	86
IV.1	Énergie totale par atome en fonction du paramètre de maille en Å pour (a) h-BN, (b) SiC et (c) SiGe.	92
IV.2	Feuilles à $T = 1500K$, ce qui provoque une ondulation des matériaux 2D. .	92
IV.3	Variation en fonction de la température des paramètres de maille calculés par la DM dans l'ensemble isotherme-isobare pour des feuilles contenant 9800 atomes.	93
IV.4	Énergie totale par atome en fonction de la température pour les hybrides hBN, SiC et SiGe.	94
IV.5	Fonction de distribution radiale pour BN, SiC et SiGe à $T = 300K$ et $T = 1500K$ en fonction de la distance interatomique entre les paires X-Y. .	95
IV.6	Représentation schématique des hybrides XY avec lacunes : (a) V_X , (b) V_Y , (c) V_{X+Y} dans la direction armchair, (d) V_{X+Y} dans la direction du zigzag, (e) V_{3X+Y} , (f) V_{X+3Y} . Les boules rouges et bleues représentent les atomes X et Y respectivement.	96
IV.7	Variation de l'énergie cohésive avec la concentration des défauts dans : (a) hBN (b) SiC et (c) SiGe.	97
IV.8	Variation de la fonction de corrélation de la hauteur en fonction de la température ainsi que la variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la concentration des lacunes à $300K$ pour : hBN, SiC et SiGe. .	98
IV.9	La boîte de simulation des les calculs du RNEMD.	108
IV.10	Representation schématique des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC.	108
IV.11	Distance intercouche et énergie totale par atome en fonction de la température dans (a) C/SiC, (b) C/SiC/C et (c) SiC/C/SiC.	110
IV.12	Conductivité thermique en fonction de la longueur le long des directions zigzag et armchair pour (a) C/SiC, (b) C/SiC/C et (c) SiC/C/SiC.	110
IV.13	Densité des états totale des phonons dans le graphène et SiC pures.	111

IV.14	Représentation schématique des hétérostructures défectueuses avec : (a) une lacune ponctuelle, (b) une lacune double, (c) une lacune de bord.	112
IV.15	Conductivité thermique en fonction de la température pour des hétérostructures pures et défectueuses de $10nm \times 3nm$	112
IV.16	Conductivité thermique en fonction de la concentration des lacunes pour des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC de $10nm \times 3nm$ avec différents types des lacunes à 300 K.	113
IV.17	PDOS des phonons du graphène et du SiC défectueux.	114
IV.18	Représentation schématique de la configuration du modèle pour les simulations RNEMD : (a) Vue de dessus de la configuration du modèle, (b) Vue de côté de la configuration du modèle.	124
IV.19	Structure des nanorubans de graphène avec (a) des bords en armure et (b) des bords en zigzag. Les rectangles en pointillés définissent les cellules unitaires. La largeur des nanorubans est caractérisée par le paramètre N correspondant au nombre de lignes de dimères dans les nanorubans en armchair et au nombre de lignes de chaînes dans les nanorubans en zigzag.	127
IV.20	Représentation schématique des structures géométriques de (a,b) vue de dessus de nanorubans de graphène multicouches en armchair empilés en AA et AB, (c,f) vue isométrique de nanorubans de graphène multicouches en zigzag.	127
IV.21	Énergie totale par atome en fonction de la distance entre les couches dans les GNR à couches empilées AA et AB.	128
IV.22a)	interactions de Van derWaals entre les couches et (b) énergie cohésive en fonction du nombre de couches et d'empilement.	129
IV.23	GNR ondulés (a) bicouche, (b) tricouche, (c) quatre couches et (d) cinq couches à $T = 300K$ et $600K$	130
IV.24	Paramètre de maille, longueur de liaison et distance intercouche en fonction de la température dans (a) 2-GNR, (b) 3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR.	131
IV.25	Énergie par atome en fonction de la température dans (a) 2-GNR, (b) 3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR.	132
IV.26	Conductivité thermique en fonction du nombre de couches ayant une longueur et une largeur autour de 20 nm et 5 nm.	133
IV.27	Densité d'états des phonons (Ph-DOS) de 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs.	134

IV.28 Conductivité thermique en fonction de la distance entre les couches de 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs dans (a) un empilement AA dans la direction armchair, (b) un empilement AA dans la direction zigzag, (c) un empilement AB dans la direction armchair et (d) un empilement AB dans la direction zigzag. 135

IV.29 Conductivité thermique en fonction de la longueur pour les GNR avec un empilement AA et AB (a)2-GNR, (b)3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag. 136

IV.30 Conductivité thermique en fonction de la largeur pour les GNR avec un empilement AA et AB (a)2-GNR, (b)3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag. 137

IV.31 Conductivité thermique en fonction de la temperature pour les GNR avec un empilement AA et AB (a)2-GNR, (b)3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag. 138

IV.32 Variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la température de 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR dans un (a) empilement AA en direction armchair, (b) empilement AA en direction zigzag, (c) empilement AB en direction armchair et (d) empilement AB en direction zigzag. 138

IV.33 Variation de la conductivité thermique en fonction des dislocations pour des 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag à 300 K. 139

IV.34 Variation de la conductivité thermique en fonction des défauts de Stone-Wales pour des 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag à 300 K. 140

Liste des tableaux

I.1	Paramètres de Lennard-Jones.	11
I.2	Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour C, SiC et h-BN.	13
II.1	Paramètres structurels du silicène et du germanène : Δ , a , R et E_c sont le paramètre de buckling, la constante de réseau, la longueur de liaison et l'énergie cohésive respectivement, selon [59].	34
II.2	Valeurs de : paramètre de maille $a(\text{Å})$, longueur de liaison $R(\text{Å})$, énergie cohésive $E_c(eV/B - N_{pair})$, bande interdite $E_g(eV)$ et transfert de charge de B à N $\Delta Q(electrons)$, selon [70].	36
IV.1	Paramètre de maille a , distance interatomique d et énergie cohésive E des feuilles de hBN, SiC et SiGe à $T = 0K$	92
IV.2	Énergie de formation des différentes lacunes en (eV) dans les feuilles de hBN, SiC et SiGe calculée pour $T = 0K$	97
IV.3	Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour C et SiC	106
IV.4	Paramètres de Lennard-Jones.	107
IV.5	Distance intercouche d , énergie cohésive par atome E_{coh} et conductivité thermique κ des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC à $T = 0K$	109
IV.6	Pourcentage de variation de la conductivité thermique à température ambiante des hétérostructures ($10 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) défectueuses C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC par rapport à leurs contreparties pures. Le signe - (+) correspond à l'augmentation (diminution) de la conductivité thermique des systèmes défectueux par rapport aux systèmes purs.	115
IV.7	Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour le graphène.	124
IV.8	Distance entre les couches, énergie cohésive et conductivité thermique de 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag.	128

IV.9 Différences d'énergie interne par atome de carbone $E_{AB} - E_{AA}(meV)$ entre l'empilement AB et AA des 2GNR, 3GNR, 4GNR et 5GNR à différentes températures. 132

Table des matières

Dédicace	iii
Remerciement	iv
Résumé	vii
Absract	viii
Nomenclature	ix
Table des figures	x
Table des tableaux	xviii
Introduction générale	1
I Dynamique moléculaire	7
I.1 Modèle atomique dans la dynamique moléculaire	7
I.2 Potentiels d'interaction	9
I.2.1 Potentiels de paires : Potentiel de Lennard Jones	9
I.2.2 Potentiels à N-corps : Potentiel de Tersoff	11
I.3 Résolution de l'équation de mouvement de Newton	13
I.3.1 Système à N atomes	13
I.3.2 Algorithme de Verlet	14
I.3.3 Algorithme de Verlet en deux pas	15
I.3.4 Algorithme Prédicteur-Correcteur	16
I.4 Configuration initiale	17
I.4.1 Distance de coupure (Cutoff), conditions périodiques aux limites (CPL) et liste des proches voisins	17

I.4.2	Positions initiales, vitesses initiales et choix du pas d'intégration . . .	20
I.5	Ensembles statistiques	20
I.5.1	Ensemble canonique NVT	21
I.5.2	Ensemble Grand Canonique μ VT	23
I.5.3	Ensemble microcanonique NVE	24
I.5.4	Ensemble isotherme-isobare NPT	25
I.6	Équilibration	26
I.6.1	Contrôle de la température et de la pression	26
I.6.2	Minimisation	27
I.6.3	Conservation d'énergie	28
 II Structure et comportement thermique des matériaux bidimensionnels		30
II.1	Matériaux bidimensionnels et leurs hétérostructures	30
II.1.1	Graphène : premier exemple au sein d'une grande famille	31
II.1.2	Matériaux 2D : au-delà du graphène	33
II.1.3	Synthèse des matériaux bidimensionnels	40
II.1.4	Applications	41
II.2	Fonction de distribution radiale	45
II.3	Ondulations excitées thermiquement	46
II.4	Défauts cristallins	49
II.4.1	Lacunes	49
II.4.2	Dislocations	50
II.4.3	Défauts de Stone Wales	51
II.4.4	Fonctionnalisation chimique	53
II.4.5	Joint de grain	53
II.4.6	Trou	54
 III Transport thermique dans les nanomatériaux		56
III.1	Théorie de base du transport thermique	56
III.1.1	Introduction aux problèmes du transport thermique	56
III.1.2	De l'analyse macroscopique à l'analyse microscopique : L'équation de transport de Boltzmann	58
III.2	Conductivité thermique dans la dynamique moléculaire	60
III.2.1	Dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD) : Formalisme de Green- Kubo	60

III.2.2 Dynamique moléculaire hors équilibre(NEMD-RNEMD) : Méthode de Müller-Plathe	62
III.3 Dépendance de la conductivité thermique sur quelques paramètres	64
III.3.1 Dimension du système	65
III.3.2 Défauts cristallins	68
III.4 Phonons	70
III.4.1 Revue de la littérature	70
III.4.2 Théorie des vibrations thermiques	72
III.4.3 Propriétés des phonons dérivées de la dynamique moléculaire	81
IV Résultats : contributions	87
IV.1 Contribution I : Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers : Journal : Materials Chemistry and Physics, 242, 122474, (2020).	87
IV.1.1 Résumé	87
IV.1.2 Contenu	88
IV.2 Contribution II : Graphene-based SiC van der Waals heterostructures : non-equilibrium molecular dynamics simulation study : Journal of Molecular Modeling, 28(4), (2022).	103
IV.2.1 Résumé	103
IV.2.2 Contenu	103
IV.3 Contribution III :Graphene multilayers nanoribbons with chirality from molecular dynamics, Journal : Materials Science and Engineering B, 286, 115982, (2022).	120
IV.3.1 Résumé	120
IV.3.2 Contenu	121
IV.4 Contribution IV : Thermal transport in multilayers silicon carbide nanoribbons : A reverse non-equilibrium molecular dynamics study, submitted, (2022).	147
IV.4.1 Résumé	147
Conclusion	149
Bibliographie	151

Introduction générale

Dans la nature, le carbone a un rôle important, puisque sa formation dans les étoiles, par la fusion de trois particules α , représente un processus crucial qui permet l'existence de tous les éléments relativement lourds de l'univers [1,2]. En plus du diamant et du graphite, qui sont connus depuis très longtemps, les fullerènes [3-5] et les nanotubes [6] constituent aussi le centre d'intérêt de nombreuses recherches depuis leur fabrication. Depuis, seuls les allotropes de carbone tridimensionnels (diamant et graphite), unidimensionnels (nanotubes) et zéro-dimensionnels (fullerènes) demeurent connus pour plusieurs décennies. En revanche, la forme bidimensionnelle du carbone ne fut découverte qu'en 2004 [7], puisque les matériaux bidimensionnels (2D) ont été considérés comme une catégorie de matériaux qui ne pouvaient pas exister en tant que matériaux isolés, à l'échelle atomique [8-10]. En effet, Mermin a affirmé que la forme bidimensionnelle des matériaux est instable dans la réalité, suite aux fluctuations thermiques qui empêchent l'ordre cristallin à longue portée de se créer à une température finie [10]. Dans ce cadre, la première démonstration d'un matériau 2D stable et isolé, le graphène par le groupe de A. Geim en 2004 [11] puis par le groupe de P. Kim en 2005 [12], a constitué une découverte historique pour la science des nanomatériaux.

Dés lors, une longue liste d'observation et de mesure a vu le jour, notamment les plateaux de Hall quantique se trouvent quantifiés en valeurs demi-entières, ce qui démontre clairement la nature bidimensionnelle sans masse des électrons dans ce système. Ces découvertes ont conduit à des recherches approfondies sur le graphène à travers le monde. Les matériaux bidimensionnels forment une catégorie des matériaux cristallins qui se présentent sous forme de feuillets d'une épaisseur atomique [13]. Dans la nature, les matériaux bidimensionnels existent en tant que structure macroscopique empilée, comme le cas de monofeuilles du graphène, qui peut être exfoliée à partir du graphite très abondant dans la terre. Cependant, l'autre classe de monocouche à 2D ne figure pas dans la nature sous forme de matériaux en couches, mais sont obtenus par des voies synthétiques dans les

laboratoires de recherche. En générale, les matériaux 2D sont caractérisés par la présence de liaisons uniquement dans le plan, avec de très faibles interactions dans la direction z , de type Van der Waals (vdW).

Afin de pouvoir établir la conception, la synthèse, la caractérisation et l'application de matériaux et de dispositifs à l'échelle nanométrique, il faut faire appel à la nanotechnologie [14, 15, 17]. La nanotechnologie est un nouveau domaine qui couvre de nombreuses disciplines, y compris les disciplines de la chimie, des matériaux, de la médecine, de l'électronique, de l'optique, des capteurs, du stockage de l'information, de la communication, de la conversion de l'énergie, de la protection de l'environnement, de l'aérospatiale et plus encore [14–16]. Les nanomatériaux constituent la base de la nanotechnologie et sont censés apporter des solutions aux nombreuses applications technologiques émergentes [14, 15]. Au cours des deux dernières décennies, la nanotechnologie a connu une croissance très rapide grâce au développement de nouvelles approches et d'outils très performants permettant la manipulation de différentes étape de la production des nanomatériaux [15].

Les nanomatériaux présentent des dimensions critiques inférieures à 100 nm. La taille considérée influence énormément leurs propriétés chimiques, thermiques, mécaniques, électroniques, magnétiques et optiques entre autres, comparé à leurs contreparties microscopiques [14, 17]. Plus précisément, les caractéristiques exceptionnelles des nanomatériaux sont liées à leur structure cristallographique, au confinement de la taille, à leur composition atomique, aux défauts et aux interfaces. Tous ces éléments peuvent être adaptés par la synthèse et d'autres processus [14–16, 18]. A titre d'exemple, le confinement 2D peut changer la structure de bande d'un matériau, ce qui permet de fabriquer des matériaux conducteurs à partir de substances semi-conductrices ou isolantes, et d'influencer les phénomènes de transport de charges en général. Au niveau technologique, l'intérêt repose sur l'exploitation de ces nouvelles propriétés dans des dispositifs présentant des fonctionnalités supplémentaires dans des domaines tels que l'électronique, la photonique, l'énergie, la détection, etc.

En plus des propriétés électroniques des matériaux 2D qui ont suscité un grand intérêt [19–21], l'étude des propriétés thermiques et vibrationnelles est aussi une direction très prioritaire [22, 23]. En effet, avec l'augmentation du nombre de composants d'interconnexion et la réduction de la taille des transistors, l'évacuation de la chaleur produite par la résistance électrique devient de plus en plus importante où la gestion thermique est l'un des facteurs principaux de performance optimale et de fiabilité dans l'industrie électronique pour la conception de circuits intégrés de nouvelle génération [24]. En effet, les performances des circuits intégrés à grande échelle sont affectées de manière signifi-

cative par la température. De plus, la loi de Moore prévoit que le nombre de transistors d'un circuit intégré dense est multiplié par deux environ tous les deux ans, entraînant un intérêt considérable dédié aux propriétés thermiques des matériaux au cours des dernières décennies [24]. La quantité d'énergie transportée à partir d'un dispositif donné dépend de la conductivité thermique du matériau utilisé pour la fabrication du circuit. La conductivité thermique est la mesure de la capacité d'un matériau à transférer la chaleur en présence d'un gradient de température qui le traverse. Cette mesure permet de classer les matériaux en deux catégories : conducteurs (conduisent facilement le flux thermique) ou isolant (limitent la propagation du flux thermique). La conductivité thermique fournit, à travers la loi de Fourier, un coefficient de proportionnalité entre le flux de chaleur et le gradient de température local. Sa valeur dépend fortement de la nature des matériaux.

Dans la littérature scientifique, on trouve de nombreuses applications où le contrôle du transport thermique des matériaux présente des avantages considérables pour les performances des dispositifs. A titre d'exemple, les puces électroniques à haute densité de puissance connaissent des problèmes d'auto-échauffement [25], ce qui entraîne la dégradation des performances des circuits électroniques [26] ainsi que la réduction de la durée de vie du dispositif [27]. Le problème d'auto-échauffement concerne également les transistors à base de silicium sur isolant [28] et les dispositifs de stockage de données dont les problèmes liés à l'échauffement entraînent la perte des données stockées. Par ailleurs, d'autres applications, comme les lasers, exigent une élimination efficace de la chaleur pour maintenir les niveaux de puissance élevés nécessaires pour une performance optimale [29]. Il découle de ce qui précède que le développement technologique dans le domaine des nanostructures pose des défis en matière de transport thermique, vu que les structures de matériaux rendent l'évacuation de la chaleur plus difficile [25]. Ainsi, la compréhension des mécanismes du transport thermique permet de répondre aux besoins liés à ces développements technologiques, grâce à des moyens efficaces d'évacuation de la chaleur, ce qui entraîne l'amélioration des performances des dispositifs.

Cette thèse vise à contribuer à l'étude du transport thermique dans les structures multicouches à base du graphène, hBN et SiC par le biais de la dynamique moléculaire. Le présent manuscrit est constitué, d'une introduction générale, de quatre chapitres, d'une conclusion générale et des perspectives.

Après l'introduction générale, le premier chapitre aborde les éléments de base de la dynamique moléculaire (DM) en partant du modèle atomique, plusieurs potentiels empiriques sont également examinés, notamment le potentiel de paire de Lennard-Jones et le potentiel de type Tersoff, ainsi que les principaux algorithmes utilisés pour résoudre les équations

du mouvement de Newton. Ce chapitre présente également les détails des ensembles statistiques employés dans la DM avec différentes variables fixes.

Le deuxième chapitre traite la structure et le comportement thermique de structures bi-dimensionnels, tel que le graphène et quelques dérivés, à savoir les éléments du groupe IV (silicène et germanène), les composés binaires des groupes IV-IV (carbure de silicium) et III-V (nitrure de bore hexagonal), les dichalcogénures de métaux de transition ainsi que leurs hétérostructures. Nous décrivons également leurs applications potentielles dans la gestion de la chaleur et les dispositifs thermoélectriques. Ce chapitre met aussi l'accent sur certaines propriétés structurales telles que la fonction de distribution radiale et les ondulacions thermiquement excitées, et donne un résumé de différents défauts géométriques générées lors de la fabrication de nanostructures.

Le troisième chapitre traite le transport thermique dans les nanostructures. Dans un premier temps, nous explorons la théorie du transport thermique et les méthodes de calcul de la conductivité thermique en dynamique moléculaire, à savoir les méthodes d'équilibre et hors équilibre. Nous discutons également des paramètres qui ont un impact sur la conductivité thermique, tels que la taille du système ainsi que la présence des défauts. Nous terminons ce chapitre par un aperçu sur les propriétés des phonons.

Le dernier chapitre est consacré à présenter nos contributions et résultats dans le domaine. Nous commençons par la première publication qui traite les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux 2D composés, notamment le hBN, SiC et SiGe dans un large intervalle de températures en utilisant les simulations de la dynamique moléculaire.

Vu l'importance de la conductivité thermique dans les applications de la gestion thermique et/ou dans les dispositifs thermoélectriques, la deuxième publication traite le transport thermique dans les hétérostructures à base du graphène en appliquant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée. Dans cette étude nous avons déterminé les conductivités thermiques des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC pures et défectueuses. Nous avons constaté entre autres que l'hétérostructure C/SiC/C, présentant la plus petite distance entre les couches et la plus grande énergie cohésive, donne la plus grande valeur de conductivité thermique, ce qui est un résultat direct des interactions de van der Waals. De plus, l'ondulation des surfaces de ces hétérostructures qui observées autour de $T = 400\text{K}$, est une conséquence directe des fluctuations du plan. Nous avons trouvé que la conductivité thermique augmente avec la longueur et les orientations armchair et zigzag, alors qu'elle diminue avec la température, ce qui est attribué à la diffusion Umklapp des phonons. Nous avons également discuté l'impact de défauts, où l'effet dépend du type de lacune et il est plus prononcé dans les hétérostructures avec des lacunes ponctuelles.

Dans le troisième travail publié, nous avons étudié les propriétés structurales et thermodynamiques de nanorubans du graphène (N-GNRs) à N couches avec $N = 2, 3, 4$ et 5 , présentant une chiralité en armchair et en zigzag. Rappelons que le monofeuille du graphène présente des propriétés thermiques remarquables. Néanmoins, l'absence de bande interdite dans ce matériau limite ses applications dans divers domaines. Le confinement structurel des monocouches de graphène sous forme de rubans d'une largeur de l'ordre du nanomètre est le moyen le plus prometteur pour surmonter les limites de ce matériau. Pour ce fait, nous avons examiné l'impact de plusieurs paramètres, à savoir le type d'empilement, la chiralité des bords, la longueur et la largeur du système, le nombre de couches et la température sur les propriétés des N-GNRs. Nous avons constaté que la conductivité thermique montre une dépendance paire-impair du nombre de couches. De plus, nous avons trouvé que la conductivité thermique présente un comportement anisotrope en fonction du type d'empilement et de la chiralité des bords. Les résultats de la taille du système ont montré que les conductivités thermiques des nanorubans de graphène multicouches suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur ainsi qu'avec la température.

D'autre part, la création de nouvelles structures hybrides est un autre moyen pour surmonter les limites de graphène. De plus, la présence abondante de carbone et de silicium a suscité une grande attention pour les matériaux de carbure de silicium. Pour ce fait et vu l'importance des résultats obtenus pour les nanorubans du graphène multicouche, la quatrième publication a concerné les propriétés structurales et le transport thermique dans les nanorubans de SiC multicouche en utilisant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée. Pour ces nanorubans, nous avons déterminé les valeurs de la distance entre les couches, l'énergie cohésive, la conductivité thermique, le libre parcours moyen et la conductivité thermique à longueur infinie. Nous avons constaté que les systèmes avec un empilement AA donnent des conductivités thermiques plus importantes que les systèmes avec un empilement AB. Pour bien comprendre le mécanisme de conduction thermique dans les nanorubans multicouches de carbure de silicium, nous avons étudié la densité d'états des phonons de manière détaillée. Nos études de taille de ces systèmes ont indiqué que les conductivités thermiques suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur et la force de couplage, cependant, elles divergent de la loi normale $1/T$ et montrent un comportement décroissant anormal au-dessus de la température ambiante.

Le présent manuscrit est un fruit de quatre publications qui sont élaborées au sein du laboratoire de la physique des hautes énergie modélisation et simulation et qu'on peut les

lister comme suit :

- Publications

1. Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, publiée dans le Journal : Materials Chemistry and Physics, 242, 122474, (2020).
2. Graphene-based SiC Van der Waals heterostructures : non equilibrium molecular dynamics simulation study, publiée dans le Journal : Journal of Molecular Modeling, 28, (2022).
3. Graphene multilayers nanoribbons with chirality from molecular dynamics, publiée dans le Journal : Materials Science and Engineering B, 286, 115982, (2022).
4. Thermal transport in multilayers silicon carbide nanoribbons : A reverse non-equilibrium molecular dynamics study, (soumis), (2022)

- Communications orales

1. Thermal conductivity of graphene based heterostructures : a molecular dynamics study, présentée lors des journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, organisé le 15 juillet 2021, à la Faculté des Sciences de Rabat.
2. Stability and thermally excited ripples in 2D honeycomb materials, présentée lors MO-ROCCAN AdM DAYS : spectrum, modeling and applications, organisé le 24 décembre 2021, à la Faculté des Sciences de Rabat.
3. Characterization of thermal behavior of pristine and defective 2D honeycomb materials, présentée lors US-NA nanotechnology convergence for energy, environment and health, organisé le 4 avril 2022, par university of Texas at El Paso.
4. Thermal stability and influence of point defects on 2D materials, présentée lors les doctoriales FSR, organisé le 18 juillet 2022, à la faculté des sciences de Rabat.

- Communications par affiche (Poster)

1. Propriétés électroniques du super-réseau de Moiré graphène/h-BN, présentée lors des journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, organisé le 18 juillet 2018, à la Faculté des Sciences de Rabat.
2. Thermal transport in graphene/stanene bilayer heterostructure, présentée lors du international workshop on advanced applications of emergent materials, organisé le 04 décembre 2019, à la Faculté des Sciences de Rabat.

Dynamique moléculaire

Le mouvement qui est décrit par les positions et les vitesses qui changent avec le temps, est l'idée de base de la méthode de la dynamique moléculaire. Cette technique de modélisation microscopique détaillée à l'échelle moléculaire est utilisée pour obtenir des résultats numériques pour les systèmes à N corps qui n'ont pas de solution analytique, par l'intégration de l'équation de Newton de mouvement dans le temps. A partir des positions et des trajectoires générées, nous pouvons calculer des quantités macroscopiques telles que les mouvements, les propriétés d'équilibre et de transport des atomes ou des molécules dans l'état solide, liquide et gazeuse. Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthode de la dynamique moléculaire (MD) que nous avons utilisées au cours de ce travail. Nous allons présenter la forme du potentiel interatomique qui décrit les systèmes atomiques et les bases de la dynamique moléculaire dans les ensembles canonique (NVT), isotherme-isobare (NPT) et micro-canonique (NVE).

I.1 Modèle atomique dans la dynamique moléculaire

Dans la dynamique moléculaire, un atome est assimilé de manière générale à une sphère avec une masse ponctuelle au centre, comme le montre schématiquement la figure I.1 [30–32]. Cela implique que le rôle de l'électron est totalement négligé et que la fonction d'onde électronique est supposée s'adapter instantanément à la configuration actuelle des atomes.

Nous avons considéré un système de N atomes défini par les coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,2,\dots,N}$ et les moments $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1,2,\dots,N}$. Dans ce cas, ces atomes sont décrites par un Hamiltonien

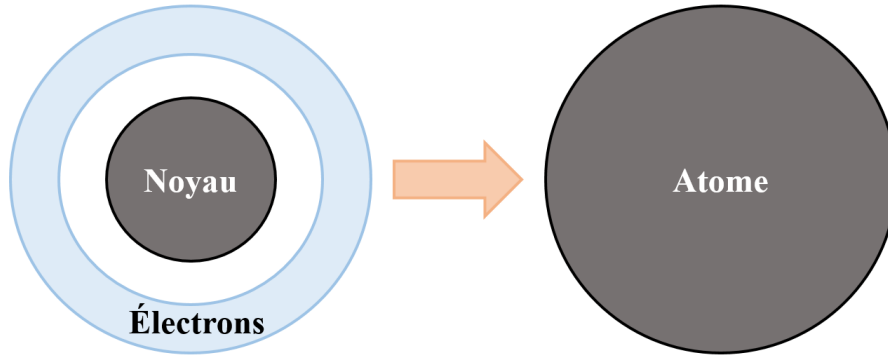


Figure I.1. – Présentation schématique du modèle atomique de la dynamique moléculaire.

classique :

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V \quad (\text{I.1})$$

où m_i sont les masses atomiques et V est l'énergie potentielle défini par :

$$V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.2})$$

Le potentiel indiqué dans l'équation (I.2) peut être exprimé sous la forme d'une somme d'interaction de paire :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{I.3})$$

Ce potentiel de paire V_{ij} dépend principalement des distances interatomiques $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ainsi des espèces atomiques (B, C, N,...). En utilisant les équations de Hamilton du mouvement donné par :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{I.4})$$

L'Hamiltonien(I.1) se réduit à la deuxième loi de Newton

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad \text{or} \quad \mathbf{f}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{I.5})$$

L'énergie potentielle (I.2) est l'information la plus importante dans la dynamique moléculaire. Autrement dit, pour un état initial donné $\{\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0)\}$, l'intégration numérique des équations (I.5) conduit aux trajectoires de l'espace des phases :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t), \quad \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i(t) \quad (\text{I.6})$$

A partir des moyennes sur les trajectoires donné par l'équation (I.6), on peut avoir

des propriétés à l'équilibre et hors équilibre du système étudié.

I.2 Potentiels d'interaction

Lorsque les atomes sont suffisamment proches les uns des autres, l'équilibre entre l'attraction et la répulsion aura lieu, et il est déterminé par ce que l'on appelle le potentiel interatomique. Les atomes se stabilisent aux états de potentiel minimaux aux distances d'équilibre en suivant les équations du mouvement de Newton. Si l'énergie totale E est constante dans le temps $dE/dt = 0$, ce qui est le cas d'un système isolé dans la dynamique moléculaire, f est lié au gradient négatif du potentiel par rapport à la position comme il est indiqué dans l'équation (I.5). Donc on peut avoir des forces sur les atomes ainsi que résoudre l'équation (I.5) pour l'évolution temporelle du système, si on connaît le potentiel d'un système en fonction de la distance interatomique.

Le choix des potentiels interatomiques joue un rôle important dans les calculs de la dynamique moléculaire parce que certains potentiels peuvent donner lieu à des dynamiques différentes, même avec le même système et conditions. Parmi les potentiels les plus simple, on trouve les potentiels de paires qui sont adaptés aux systèmes monoatomiques ayant une structure dense. Alors que pour des systèmes fortement covalents, il est nécessaire de passer au-delà de l'approximation d'interaction à deux corps. En reproduisant les propriétés d'un système spécifique tels que le paramètre de maille, les constantes élastiques, l'énergie cohésive et le coefficient de dilatation thermique, on peut obtenir les paramètres de ces potentiels [33, 34]. Dans cette section, nous allons nous préoccuper essentiellement des potentiels utilisés dans cette étude.

I.2.1 Potentiels de paires : Potentiel de Lennard Jones

Un modèle de potentiel de paire entre deux atomes ou molécules est le potentiel de Lennard-Jones ou potentiel 12-6 (Lennard-Jones 1924) [34–36]. Ce modèle d'énergie potentielle est considéré comme le plus simple qui ne prend en compte que ces interactions à deux atomes et néglige les autres interactions. Il a été appliqué à l'origine comme modèle pour le gaz argon, mais il présente une bonne précision pour le calcul des résultats de simulation. Ce potentiel est exprimée en termes de distance interatomique, r , avec deux

autres paramètres comme suit :

$$V_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]; \quad r_c < r \quad (\text{I.7})$$

où r est la distance entre les atomes. Une force positive indique une force répulsive et une force négative indique une attraction. Ce modèle illustre l'existence d'une force répulsive avec un terme $\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12}$ qui domine à courte distance et petites séparations et une force d'attraction avec un terme $\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6$ qui domine à long distance et représente l'interaction de van der Waals. ϵ est l'énergie la plus basse de la courbe de potentiel, σ est la distance interatomique à laquelle le potentiel est nul et $r_c = 2.5\sigma$ est la distance de coupure (cutoff). Ce potentiel atteint son minimum à une distance de $r = r_m = 2^{1/6}\sigma$ où l'énergie potentielle a la valeur $V = -\epsilon$.

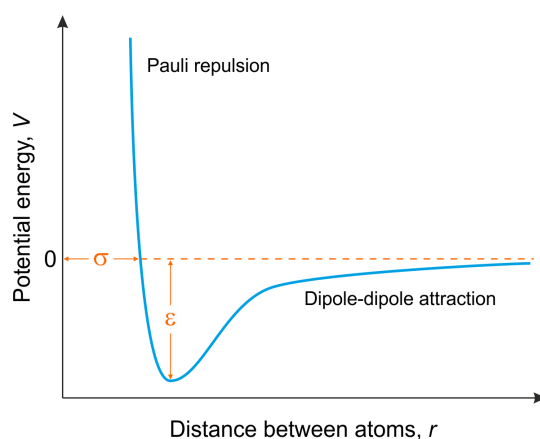


Figure I.2. – Schéma du potentiel de paire de Lennard-Jones.

La figure I.2 montre la courbe de la fonction de potentiel de Lennard-Jones. À des distances très proches, les atomes se repoussent mutuellement selon le principe de Pauli. Lorsqu'ils sont situés à une distance considérable, des interactions d'attraction entre les atomes apparaîtront, influencées par les forces de van der Waals, en raison de l'apparition d'interactions dipôle-dipôle [37]. Les paramètres de Lennard-Jones ϵ et σ dépendent de la combinaison d'éléments. Pour une combinaison d'atomes identiques, Rappé et al. [38] ont présenté un tableau de paramètres de Lennard-Jones pour différents éléments. Les paramètres de Lennard-Jones entre différents éléments A et B peuvent être déterminés approximativement par des règles de mélange, comme la règle de Lorenz-Berthelot :

$$\sigma_{A-B} = \frac{\sigma_{A-A} + \sigma_{B-B}}{2}, \quad \epsilon_{A-B} = \sqrt{\epsilon_{A-A}\epsilon_{B-B}} \quad (\text{I.8})$$

où σ_{X-X} et ϵ_{X-X} sont les paramètres de Lennard-Jones entre une paire d'éléments X. Quelques paramètres pour certains éléments sont données dans le tableau-I.1

Interaction	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{meV})$
C-C	3.431	4.55
Si-Si	3.826	17.4
Si-C	3.629	8.91
C-B	3.411	3.311
C-N	3.667	4.068

Table I.1. – Paramètres de Lennard-Jones.

I.2.2 Potentiels à N-corps : Potentiel de Tersoff

En générale, le potentiel de type Tersoff est utilisé pour modéliser les interactions interatomiques dans des matériaux tels que Si, Ge, C, B, N et les composés de ces matériaux pour bien expliquer des liaisons covalentes et tétraédrique [39, 40]. Dans le modèle du potentiel empirique de Tersoff, l'énergie potentielle interatomique d'un système donné est exprimée comme la somme des interactions locales de plusieurs corps. L'énergie potentielle totale V d'un système est donnée par :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (\text{I.9})$$

V est l'énergie totale du système, V_{ij} est l'énergie potentielle de la liaison entre les atomes i et j . Elle est définie par :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (\text{I.10})$$

Où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , f_c est une fonction de coupure (cutoff) spécifiant une limite sur la portée du potentiel puisqu'une fonction à courte portée est une bonne approximation. Par conséquent, un choix approprié de la fonction de coupure assure la précision du calcul et réduit également le coût de calcul. f_R représente un terme de paire répulsif dû au chevauchement des fonctions d'onde atomique, tandis que f_A est un terme de potentiel de paire attractif lié à la liaison. La fonction de coupure est définie par :

$$f_c(r) = \begin{pmatrix} 1 & : & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D}\right) & : & R - D < r < R + D \\ 0 & : & R + D \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

où les paramètres R et D sont utilisés pour contrôler la distance de coupure. $f_c(r)$ est une fonction continue C^1 de r et sa valeur varie de 0 à 1 au voisinage de R . La forme exponentielle des termes répulsifs et attractifs peut être exprimée comme suit :

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (\text{I.12})$$

$$f_R(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (\text{I.13})$$

Le terme d'ordre de liaison b_{ij} qui est une caractéristique importante pour ce type de potentiel, est une mesure de l'ordre de liaison et une fonction décroissante du nombre de coordination des atomes i et j . Il est donné par :

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (\text{I.14})$$

Où ζ_{ij} décrit les effets angulaires, il dépend du nombre de paires de liaisons potentielles dans la sommation. Il est défini par ;

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (\text{I.15})$$

Et

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{(d^2 + (h - \cos \theta)^2)} \quad (\text{I.16})$$

θ_{ijk} est l'angle entre les liaisons ij et ik , d détermine le degré de dépendance angulaire et c est la force de l'effet angulaire. Il est clair que $g(\theta)$ sera réduite au minimum lorsque $h = \cos(\theta)$. Pour C, SiC, et BN, les paramètres du potentiel de Tersoff sont rassemblés dans le tableau-I.2.

Paramètres	C [41]	SiC [42]	BN [41]
A (eV)	1393.6	1779.3614	1380.0
B (eV)	430.00	225.1894	340.0
$\lambda_1(\text{Å}^{-1})$	3.4879	3.2656	3.568
$\lambda_2(\text{Å}^{-1})$	2.2119	1.7680	2.199
$\lambda_3(\text{Å}^{-1})$	0.0	0.0	0.0
n	0.72751	1.0	0.72751
c	38049	273987	25000
$\beta(10^{-7})$	1.5724	1.0	1.25724
d	4.3484	180.314	4.3484
h	-0.93	-0.68	-0.89
R (Å)	1.85	2.40	1.95
S (Å)	2.05	2.8	0.05

Table I.2. – Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour C, SiC et h-BN.

I.3 Résolution de l'équation de mouvement de Newton

I.3.1 Système à N atomes

Considérons la force totale d'un système à N atomes défini par un ensemble complet de $3N$ coordonnées atomiques [43]. Nous avons :

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i m_i \mathbf{a}_i = \sum_i m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (\text{I.17})$$

La force de l'atome i peut être obtenue à partir de la dérivée négative de l'énergie potentielle par rapport à la position si l'énergie est conservée $dE/dt = 0$, ce qui est le cas pour la plupart des calculs de la dynamique moléculaire. En utilisant les potentiels interatomiques décrits dans la section précédente, les équations du mouvement de Newton peuvent relier la dérivée de l'énergie potentielle aux variations de position dans temps, ce qui donne :

$$\mathbf{f}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{dV}{d\mathbf{r}_i} \quad (\text{I.18})$$

La force qui agit sur l'atome à un moment donné peut être obtenue à partir du potentiel interatomique, qui dépend uniquement aux positions de tous les atomes. L'étape suivante consiste à résoudre l'équation (I.18), qui est une équation différentielle ordinaire pour N atomes. En générale, la première et deuxième intégrations de l'équation nous donne

des vitesses et des positions. Cependant, les solutions analytiques pour un système à $6N$ dimensions ($3N$ positions + $3N$ moments) sont simplement impossibles. La dynamique moléculaire utilise la méthode des différences finies en mode numérique pas à pas. Dans ce cas, $d\mathbf{r}$ et dt sont remplacés par des différentiels finis, $\Delta\mathbf{r}$ et Δt , et les équations différentielles sont transformées en équations à différentielles finies. Donc, la projection de la position à un instant ultérieur $t + \Delta t$ à partir de la position à l'instant t dans le développement de Taylor est :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (\text{I.19})$$

où Δt est un petit pas de temps ou pas d'intégration (timestep). La fonction réelle est approximée par un polynôme qui est construit de telle manière que la précision peut être améliorée en ajoutant plus de termes. Ensuite, l'intégration des équations du mouvement de Newton pour un système à N atomes se déroule comme suit :

- Calcul des forces de tous les atomes à partir du potentiel donné.
- Calcul des accélérations \mathbf{a}_i de tous les atomes à partir des forces calculées \mathbf{f}_i en utilisant $\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m_i$.
- Calcul de \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i et \mathbf{a}_i à un instant ultérieur $t + \Delta t$, de manière numérique en utilisant la méthode de différences finies indiqué dans l'équation (I.19).
- En utilisant ces données calculées, on répète ce processus jusqu'à ce qu'on atteigne l'équilibre et on trouve les trajectoires stables des atomes.

Dans les calculs de la dynamique moléculaire, on prend en compte les termes jusqu'à troisième ordre dans le développement de Taylor. Alors que les termes d'ordre supérieur deviennent une erreur de troncature exprimée par $O(\Delta t^4)$. Ces solutions ne sont pas exactes, mais elles sont proches. Dans les sous-sections suivantes, les trois algorithmes les plus utilisés qui sont dérivés du développement de Taylor, sont examinés pour les solutions numériques efficaces de la deuxième loi de Newton.

I.3.2 Algorithme de Verlet

Plusieurs algorithmes sont disponibles pour l'intégration numérique des équations du mouvement de Newton et le calcul des trajectoires atomiques dans la dynamique moléculaire. L'objectif de ces algorithmes est d'avoir une meilleure stabilité ainsi qu'une grande précision des résultats. L'algorithme proposé par Verlet (1967) est obtenu à partir de [44] :

- En écrivant le développement de Taylor pour les positions courante et précédente dans

le temps et en prenant compte jusqu'aux termes du troisième ordre :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 \quad (\text{I.20})$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 \quad (\text{I.21})$$

• L'addition de ces deux équations nous donne l'expression finale de la position \mathbf{r} à $t + \Delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (\text{I.22})$$

Le pas en arrière indiqué dans l'équation (I.21) inclut le terme négative, le terme positive, et ainsi de suite en raison de l'ordre des différentielles impliquées dans chaque terme. Cet algorithme effectue essentiellement des prédictions de $\mathbf{r}(t + \Delta t)$, $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ et $\mathbf{a}(t)$. La position d'un pas en arrière $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ est nécessaire pour le premier pas de temps, comme il est montré dans l'équation (I.22). Mais on peut éviter son calcul si on utilise le développement de Taylor normale pour le premier pas de temps :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\Delta t^2 \quad (\text{I.23})$$

Après ce premier pas de temps, on utilise l'équation (I.22) pour le deuxième pas de temps, $\mathbf{r}(t + 2\Delta t)$. Les vitesses n'apparaissent pas dans l'évolution temporelle par l'algorithme de Verlet. Elles sont cependant nécessaires pour calculer l'énergie cinétique et sont donc calculées d'une manière indirecte en utilisant la variation de position en $2\Delta t$ comme suit :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (\text{I.24})$$

L'algorithme de Verlet est simple et ne nécessite qu'une seule évaluation de la force par pas de temps. Il est relativement précis avec une petite erreur de $O(\Delta t^4)$ puisque les termes d'ordre 4 et plus sont tronqués. Il est également réversible dans le temps. Cependant, les fluctuations d'énergie au cours des calculs se produisent puisque l'erreur associée à la vitesse est de $O(\Delta t^2)$, et que \mathbf{r} et \mathbf{v} sont obtenus à des pas de temps différents.

I.3.3 Algorithme de Verlet en deux pas

L'algorithme de vitesse de Verlet ou l'algorithme de Verlet en deux pas (Verlet 1968) est l'une des méthodes les plus utilisé dans la dynamique moléculaire, où les positions,

les vitesses et les accélérations à l'instant $t + \Delta t$ sont obtenues à partir des quantités qui correspondent à l'instant t [45]. Cet algorithme fonctionne de la façon suivante :

- Avancer \mathbf{v} à un demi-pas et \mathbf{r} à un pas en utilisant \mathbf{v} à demi-pas avancé :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (\text{I.25})$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (\text{I.26})$$

- Avancer \mathbf{a} à un pas de temps en utilisant la formule du potentiel :

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\frac{dV[\mathbf{r}(t + \Delta t)]}{dr} = \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t)}{m} \quad (\text{I.27})$$

- Avancer \mathbf{v} à un pas par rapport à \mathbf{a} aux pas de temps précédent et courant et l'exprimer en utilisant \mathbf{v} à demi-pas et \mathbf{a} à un pas :

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (\text{I.28})$$

Il faut noter que les vitesses ne sont révisées qu'après le calcul des nouvelles positions et accélérations qui sont équivalentes aux nouvelles forces. Cet algorithme est simple à utiliser, réversible dans le temps et précis, fonctionne bien pour les pas de temps courts et longs, et il est stable puisque les positions et les vitesses sont calculées pour chaque pas de temps.

I.3.4 Algorithme Prédicteur-Correcteur

L'algorithme prédicteur-correcteur (Rahman 1964) est un algorithme d'ordre supérieur qui utilise les données des dérivées d'ordre supérieur des coordonnées des atomes [46]. Cet algorithme est l'une des méthodes les plus implémentées dans la dynamique moléculaire. En utilisant les données des étapes précédentes pour la correction de l'étape suivante, on atteint une grande précision, de telle manière que :

- *Prédicteur* : Les positions, vitesses et accélérations à l'instant $t + \Delta t$ sont prédites par le développement de Taylor en utilisant leurs valeurs courantes :

$$\mathbf{r}_{pre}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{3!dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (\text{I.29})$$

$$\mathbf{v}_{pre}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\Delta t^2 + \dots \quad (\text{I.30})$$

$$\mathbf{a}_{pre}(t + \Delta t) = \mathbf{a}(t) + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^4\mathbf{r}(t)}{dt^4} \Delta t^2 + \dots \quad (\text{I.31})$$

• *Évaluation des erreurs* : En prenant le gradient du potentiel aux nouvelles positions prédites, on peut calculer la force à l'instant $t + \Delta t$. L'accélération obtenue de cette force $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ est différente de l'accélération prédite $\mathbf{a}_{pre}(t + \Delta t)$, et la petite différence entre les deux valeurs devient un intervalle d'erreur $\Delta\mathbf{a}(t + \Delta t)$:

$$\Delta\mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{a}(t + \Delta t) - \mathbf{a}_{pre}(t + \Delta t) \quad (\text{I.32})$$

• *Correcteur* : On suppose que les différences pour les autres quantités sont faibles et on considère qu'elles sont toutes proportionnelles les unes aux autres et à \mathbf{a} . Donc, les positions et les vitesses ont une correction proportionnelle aux erreurs calculées :

$$\mathbf{r}_{cor}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{pre}(t + \Delta t) + c_0 \Delta\mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (\text{I.33})$$

$$\mathbf{v}_{cor}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_{pre}(t + \Delta t) + c_1 \Delta\mathbf{a}(t + \Delta t) \quad (\text{I.34})$$

Les constantes c_i dépendent du nombre de dérivés inclus dans le développements de Taylor et varient de 1 à 0. Cette méthode est très précise et stable, ne présentant pratiquement aucune fluctuation au cours des calculs et elle est adaptée à la dynamique moléculaire à température constante. Mais, à cause de la présence des corrections d'erreurs, cette méthode n'est pas réversible dans le temps.

I.4 Configuration initiale

Les calculs de la dynamique moléculaire passent par l'initialisation, l'intégration/équilibre et la production des données, comme il est indiqué sur la figure I.3. Dans cette section, nous avons concentré sur les points importants de l'initialisation.

I.4.1 Distance de coupure (*Cutoff*), conditions périodiques aux limites (*CPL*) et liste des proches voisins

Le calcul des forces générées par les potentiels agissant sur les atomes en tant que $-dV/dr$ est la partie la plus longue dans la dynamique moléculaire [47]. En générale,

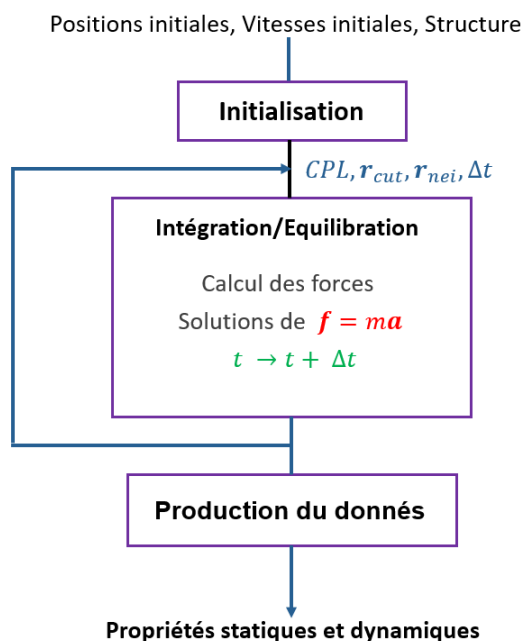


Figure I.3. – Schéma d'un calcul de la dynamique moléculaire.

le potentiel devient négligeable aux longues distances. Ce qui nous permet de ne pas considérer le calcul des forces quand les distances interatomiques sont supérieures à une certaine distance de coupure, r_{cut} . r_{cut} doit être inférieure à la moitié de la taille de la boîte primaire, comme l'indique le petit cercle dans la figure I.4. Les répliques par périodicité de la boîte primaire sont appelées images. De plus, l'interaction d'un atome avec un atome dans la boîte primaire et son image entraîne une double interaction non physique.

Les distances de coupure normales pour les potentiels utilisés sont :

- Potentiels de Lennard-Jones : $2.5 - 3.2\sigma$
- Potentiels de Tersoff : $3 - 5\text{Å}$

Pendant les calculs de la dynamique moléculaire, les calculs de force d'un atome sont effectués avec tous les atomes situés dans cette distance de coupure du potentiel. Comme il est illustré dans la figure I.4, l'atome i a un atome voisin k dans la boîte primaire et de nombreux atomes k' dans les images qui entourent la boîte primaire. Parmi ces atomes, seul l'atome k' dans l'image à gauche qui est le plus proche de l'atome i est considéré dans le calcul de force. Cela est appelé convention d'image minimale. Les deux atomes dans l'image à gauche sont inclus dans le calcul de force au lieu de leurs contreparties réelles. Les systèmes finis utilisés dans la dynamique moléculaire peuvent contenir jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes. Un groupe d'atomes qui appartient à un système de petite taille peut avoir des limites avec son environnement. Les conditions périodiques aux limites (Born et Karman, 1912), illustrées dans la figure I.4, règlent le problème et diminuent les

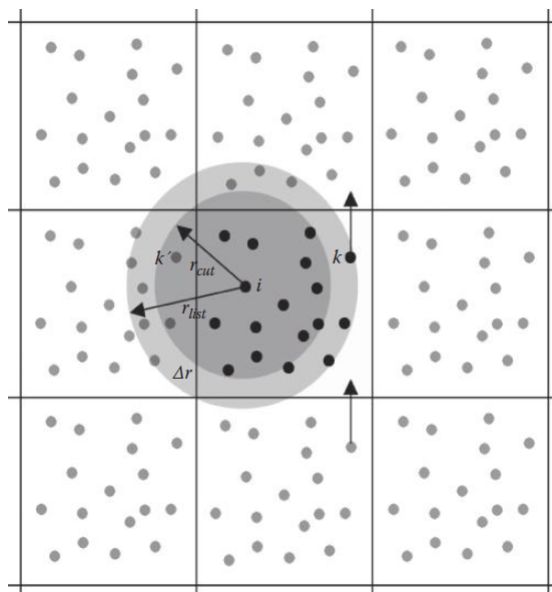


Figure I.4. – Représentation schématique de la distance de coupure du potentiel indiqué par le petit cercle et du rayon de la liste des voisins indiqué par le grand cercle dans des conditions aux limites périodiques en deux dimensions : la boîte primaire est au centre et ses boîtes images sont autour d'elle.

effets de bord dans un système fini. Les calculs sont considérées juste pour les atomes situés dans la boîte primaire au centre, alors que les images dupliquent la boîte primaire. C'est-à-dire, si l'atome k sort de la boîte primaire vers l'image supérieure, son atome image avec la flèche supérieure dans l'image inférieure le remplacer de telle manière que le nombre d'atomes reste constant dans la boîte primaire. Les forces entre un atome et ses images périodiques s'annulent et les positions des atomes dans les images voisines sont actualisées par une transformation des coordonnées simple.

Au cours des calculs de la dynamique moléculaire, chaque atome se déplace aux différentes distances, et le calcul des forces des atomes qui se sont déplacés aux grandes distances négligeables sont inutiles. Verlet (1967) a proposé un schéma pour éviter ces calculs inutiles par donner une liste des atomes proches et vérifier leurs distances parcourues [44]. Dans cette méthode, un cercle plus grand de rayon r_{list} que la distance de coupure de potentiel est dessiné autour de chaque atome, comme le montre la figure I.4. Dans la plupart des calculs de la dynamique moléculaire, r_{list} est fixé à $1.1r_{cut}$ comme une valeur par défaut et une liste est établie pour tous les voisins de chaque atome dans ce cercle.

I.4.2 Positions initiales, vitesses initiales et choix du pas d'intégration

Pour résoudre les équations du mouvement de Newton, il faut fournir les positions et les vitesses initiales [43, 47]. Les vitesses initiales des atomes peuvent être nulles, mais elles sont également choisies au hasard à partir d'une distribution Maxwell-Boltzmann ou gaussienne à une température donnée. Par exemple, la probabilité qu'un atome a une vitesse \mathbf{v} à une température absolue T est de ;

$$P(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{I.35})$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Puisque les atomes dans un réseau solide vibrent dans la gamme de $10^{-14} s$, une unité dans la dynamique moléculaire est établie dans la gamme de $10^{-14} s = 1 fs$. Ce petit intervalle de temps est dite pas de temps ou pas d'intégration Δt , et pour pouvoir effectuer des calculs algébriques simples, on suppose que la vitesse, l'accélération et la force de chaque atome sont constantes dans ce pas d'intégration. D'après les équations de la section précédente, les atomes se déplaceront vers des nouvelles positions dans ce pas d'intégration. Pour accélérer la simulation, il est préférable d'augmenter le pas d'intégration autant que possible, à condition de maintenir la conservation de l'énergie et la stabilité du calcul. Un pas d'intégration petit augmente la taille du calcul et améliore la précision, alors qu'un pas d'intégration grand fonctionne dans le sens inverse. Si l'énergie totale devient instable, cela indique que le pas d'intégration est trop grand et qui dépasse les positions d'équilibre. Pour les atomes qui se déplacent rapidement à cause d'une température élevée, d'une masse plus légère ou d'une courbe de potentiel prononcée, un petit pas d'intégration est recommandé.

I.5 Ensembles statistiques

Pour un système macroscopique qui est constitué d'un nombre de particules microscopiques de l'ordre d'Avogadro, soit $\approx 10^{24}$, le système possède un certain état macroscopique et les propriétés thermodynamiques ont certaines valeurs quand le système atteint l'équilibre. Au niveau moléculaire, il existe un grand nombre d'états car l'état microscopique change toujours avec le temps. A cette échelle, chaque atome est défini

par 6 variables : 3 de position (\mathbf{r}) et 3 de quantité de mouvement (\mathbf{p}), soit un nombre total de $6N_A$ variables pour un système de N particules. L'espace de tous les états possibles est appelé l'espace des phases. Une réalisation donnée du système (\mathbf{r}, \mathbf{p}) est appelée micro-état et le nombre total de micro-états possibles est noté par Ω . Un ensemble est une collection de tous les systèmes possibles qui ont des états moléculaires différents mais un état macroscopique ou thermodynamique identique, où l'état thermodynamique d'un système est défini par un petit ensemble de paramètres : la température T , la pression P et le nombre des atomes N . Toutes les configurations possibles du système forment un ensemble statistique [48]. A partir des variables thermodynamiques mesurées et des grandeurs échangées du système avec l'extérieur, il existe plusieurs ensembles statistiques avec des caractéristiques différentes comme il est indiqué sur la figure I.5

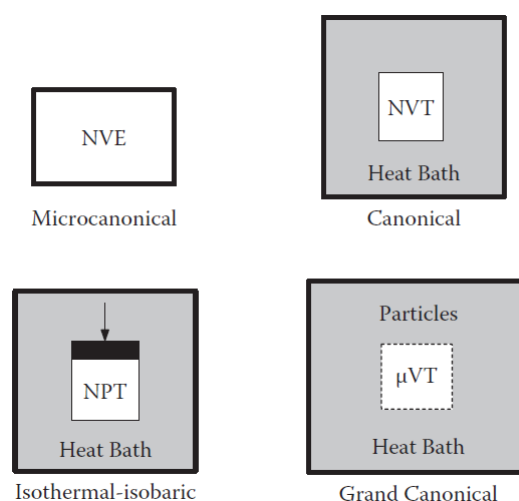


Figure I.5. – Représentation schématique des quatre ensembles adoptés dans la dynamique moléculaire.

I.5.1 Ensemble canonique NVT

L'ensemble canonique, dite ensemble NVT , correspond à un système qui est couplé à un thermostat et maintenu à une température fixe T , comme le montre la figure I.6. Pour ce système, l'énergie totale E qui correspond à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, est une variable qui varie autour de sa moyenne. A l'échelle microscopique, E peut être exprimée par :

$$E = \sum_{i=1}^{\Omega} p(i) E_i \quad (\text{I.36})$$

Où E_i correspond à l'énergie du micro-état i et $p(i)$ est la probabilité d'observer le micro-état i . La somme de toutes les probabilités est égale à 1. En utilisant les multiplicateurs de Lagrange et la formule d'approximation de Stirling, nous pouvons obtenir l'expression de $p(i)$ dans l'ensemble NVT :

$$p(i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z_{NVT}} \quad (\text{I.37})$$

Où $\beta = 1/k_B T$, k_B est la constante de Boltzmann, Z_{NVT} est la fonction de partition canonique. Elle est définie comme la somme du facteur de Boltzmann $\exp(-\beta E_i)$ sur tous les micro-états possibles Ω :

$$Z_{NVT} = \sum_{i=1}^{\Omega} \exp(-\beta E_i) \quad (\text{I.38})$$

La somme sur tous les micro-états possibles peut être remplacée par une intégrale de toutes les configurations dans l'espace des phases :

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} \frac{d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{h^{3N}} \exp(-\beta E(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) \quad (\text{I.39})$$

où h est la constante de Planck, h^3 peut être considéré comme un facteur de normalisation qui représente le volume d'un micro-état quantique individuel $d\mathbf{r}.d\mathbf{p}$ dans l'espace des phases. Dans le cas des particules indiscernables, $\frac{1}{N!}$ est introduit pour tenir compte de $N!$ permutations de ces particules qui conduisent au même micro-état i . L'intégration sur la quantité de mouvement peut être effectuée analytiquement. Donc l'équation (I.39) peut être réduite à :

$$Z_{NVT} = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int_{\mathbf{r}^N} \exp(-\beta \mathbf{V}(\mathbf{r}^N)) \quad (\text{I.40})$$

Où Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie. La fonction de partition est le passage entre l'échelle microscopique et macroscopique. Dans l'ensemble canonique, la relation la plus importante s'exprime par l'énergie libre de Helmholtz A :

$$A = -k_B T \ln Z_{NVT} \quad (\text{I.41})$$

Avec les équations fondamentales de la thermodynamique, nous pouvons obtenir d'autres propriétés thermodynamiques :

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{I.42})$$

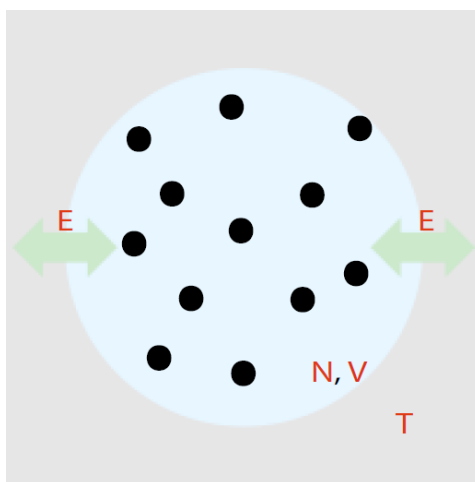


Figure I.6. – Ensemble canonique : le système modélisé par la sphère bleue et les points noirs est en équilibre avec le bain en gris. Le nombre de particules N et le volume V sont fixes et la température T est imposée par l'échange d'énergie E avec un bain de chaleur.

$$S = k_B \ln Z_{NVT} + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{I.43})$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (\text{I.44})$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{I.45})$$

I.5.2 Ensemble Grand Canonique μVT

Chaque système de cet ensemble est en équilibre avec un bain de chaleur externe et un réservoir de particules à température et volume constants, dite ensemble μVT . Ce formalisme doit donc être appliqué lorsque le nombre de particules ainsi que l'énergie du système peuvent fluctuer. Le potentiel chimique μ est constant dans cet ensemble. Par rapport à l'ensemble NVT , la fonction de partition associée à cet ensemble est donnée par l'expression suivante :

$$\Xi_{\mu VT} = \sum_i \sum_{N_i} \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) = \sum_{N_i} Z_{NVT} \exp(\beta \mu N_i) \quad (\text{I.46})$$

Où E_i et N_i représentent un micro-état avec des particules d'énergie E_i et N_i . Dans l'ensemble grand canonique, la relation la plus importante est exprimée par PV :

$$PV = k_B T \ln \Xi_{\mu VT} \quad (\text{I.47})$$

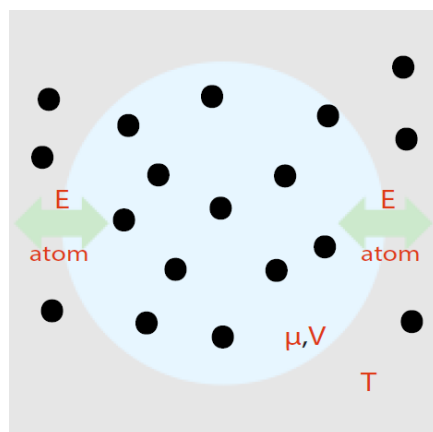


Figure I.7. – Ensemble grand canonique : le système modelé par la sphère bleue et les points noirs, est en équilibre avec le bain en gris. Le potentiel chimique μ et le volume V sont fixes et la température T est imposée par l'échange d'énergie E avec un bain de chaleur.

Avec les équations fondamentales de la thermodynamique, nous pouvons obtenir d'autres propriétés thermodynamiques :

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi_{\mu VT}}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (\text{I.48})$$

$$S = k_B \ln \Xi_{\mu VT} + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_{\mu VT}}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (\text{I.49})$$

$$N = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_{\mu VT}}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{I.50})$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_{\mu VT}}{\partial V} \right)_{\mu, T} \quad (\text{I.51})$$

I.5.3 Ensemble microcanonique NVE

Cet ensemble décrit un système complètement isolé ayant une énergie constante, où il n'y a pas d'échange de particules ou énergie avec l'environnement. Il s'agit du système fondamental pour les calculs de la dynamique moléculaire. Dans ce système, tous les micro-états ont les mêmes probabilités d'observation $p(i)$ donné par :

$$p(i) = \frac{1}{\Omega} \quad (\text{I.52})$$

Nous pouvons utiliser l'expression de l'entropie S dans l'ensemble NVT . Ainsi, S dans

l'ensemble NVE est exprimée par :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{I.53})$$

Il s'agit de la formule de l'entropie de Boltzmann, qui est souvent utilisée pour définir l'entropie. D'autres propriétés thermodynamiques peuvent être déduites à l'aide de cette équation :

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T}dN_j \quad (\text{I.54})$$

I.5.4 Ensemble isotherme-isobare NPT

Si le système est maintenu à une température T et une pression P constantes grâce à des échanges d'énergie et de volume à l'aide d'un thermostat et d'un barostat, il est dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT). L'ensemble NPT est important car il est lié aux conditions expérimentales, pendant lesquelles on contrôle à la fois la pression et la température dans un récipient fermé.

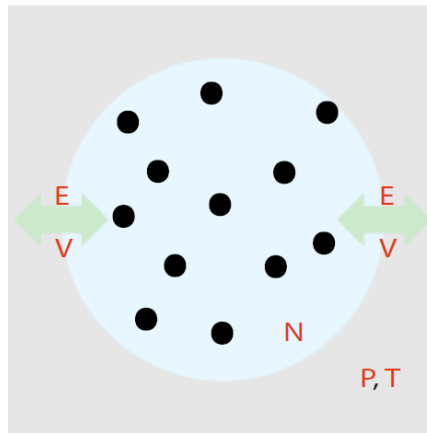


Figure I.8. – Ensemble isotherme-isobare : le système modélisé par la sphère bleue et les points noirs est en équilibre avec le bain en gris. Le nombre de particules N est fixe, la température T et la pression P sont imposées par l'échange d'énergie E et de volume V variant avec un thermostat et un barostat.

Dans cet ensemble, la fonction de partition est défini par :

$$\Delta_{NPT} = \sum_i \sum_{V_i} \exp(-\beta(E_i + PV_i)) = \sum_{V_i} Z_{NVT} \exp(-\beta PV_i) \quad (\text{I.55})$$

Où E_i et V_i représentent un micro-état avec une énergie E_i et un volume de pression V_i . Dans un ensemble isotherme-isobare, la relation la plus importante est exprimée par

l'énergie libre de Gibbs :

$$G = k_B T \ln \Delta_{NPT} \quad (\text{I.56})$$

Comme mentionné ci-dessus, nous pouvons obtenir d'autres propriétés thermodynamiques avec les équations fondamentales. Ces propriétés sont exprimées comme suit :

$$S = k_B \ln \Delta_{NPT} + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta_{NPT}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I.57})$$

$$V = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta_{NPT}}{\partial P} \right)_T \quad (\text{I.58})$$

$$H = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta_{NPT}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I.59})$$

I.6 Équilibration

Un calcul de la dynamique moléculaire commence à amener le système initial non détendu à l'équilibre dans des conditions données. C'est-à-dire, il résout les équations du mouvement de Newton jusqu'à ce que les propriétés du système, qui est thermiquement isolé, ne changent plus avec le temps. L'énergie totale résultante qui est la somme des énergies potentielle et cinétique, reste toujours constante. Au début de l'équilibration, des fluctuations peuvent se produire, mais éventuellement tous les atomes sont amenés à des valeurs minimales d'énergie potentielle où les forces sur chaque atome deviennent nulles. Dans cette section, nous allons examiner comment contrôler la température et la pression et établir l'état d'énergie minimale prévu.

I.6.1 Contrôle de la température et de la pression

Comme dans les expériences réelles, un calcul de la dynamique moléculaire de l'ensemble NVE nécessite souvent une température constante, ce qui peut être obtenu par changement des vitesses à partir de l'énergie cinétique [43,47]. L'énergie cinétique moyenne $\langle E_c \rangle$ qui est liée à la vitesse moyenne et à la température des atomes est donné par :

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{I.60})$$

La température qui est directement liée à la vitesse moyenne est défini par :

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \propto T^{1/2} \quad (\text{I.61})$$

Par conséquent, il est possible d'augmenter ou de diminuer la température de T à T' en multipliant chaque composante de vitesse par le même facteur :

$$\langle \mathbf{v}_{new} \rangle = \langle \mathbf{v}_{old} \rangle \left(\frac{T'}{T} \right)^{1/2} \quad (\text{I.62})$$

À l'aide de cette équation, les vitesses de tous les atomes sont augmentées d'une manière progressive vers les valeurs souhaitées par étapes d'itération prédéterminées. Bien que le système ne soit pas exactement équivalent à un véritable ensemble NVT dans un sens thermodynamique strict, mais une température constante est maintenue. Pour avoir un ensemble canonique par la dynamique moléculaire et pour obtenir les propriétés thermodynamiques correspondantes comme l'énergie libre de Helmholtz F , il faut ajouter un thermostat interagissant avec le système en couplant le système à un bain de chaleur ou en prolongeant le système avec des coordonnées et des vitesses artificielles.

Il est également préférable de procéder avec un ensemble isotherme-isobare pour être pertinent avec les études expérimentales sous pression constante. Pour maintenir une pression constante, l'utilisation des barostats est adoptée, et le volume du système est autorisé à varier.

I.6.2 Minimisation

Trouver une configuration à énergie minimale dans un système n'est pas une tâche facile. La recherche risque de dévier et de tomber sur un minimum local au lieu d'un minimum global. Certaines méthodes systématiques sont nécessaires pour la recherche efficace du minimum global dans un calcul de la dynamique moléculaire [49].

Méthode de la plus profonde descente (steepest descent)

Cette méthode commence par calculer le potentiel V pour la configuration initiale des atomes, et les atomes se déplacent vers un V plus faible jusqu'à ce que la ligne de recherche rencontre perpendiculairement le gradient de potentiel. Étant donné que toute avance ultérieure conduit à un V plus élevé, la recherche suivante commence à ce point

dans la direction de la plus profonde descente comme le montre la figure I.9. Ce processus se répète de manière itérative jusqu'à ce que la configuration V des atomes est minimale. Ainsi, le chemin de recherche est en zigzag avec de nombreuses étapes orthogonales qui rendent cette méthode relativement lente.

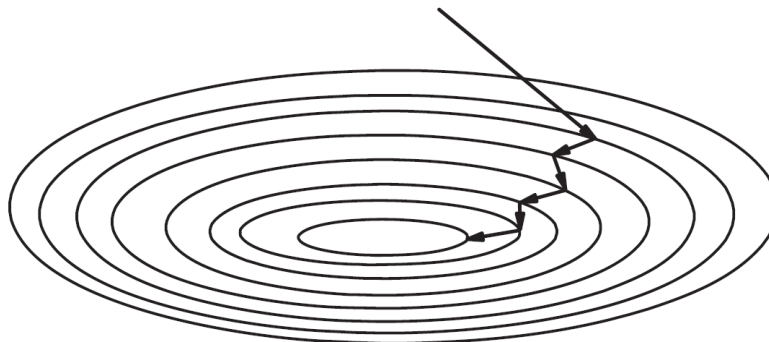


Figure I.9. – Représentation schématique de la méthode de la plus profonde descente.

Méthode du gradient conjugué

Cette méthode commence par chercher dans la direction de la plus profonde descente, s'arrête à un minimum local, puis détermine une nouvelle direction de recherche basée à la fois sur le nouveau gradient d'énergie qui a une valeur négative de la force entre les atomes et la direction de recherche précédente. Ainsi, comme le montre la figure I.10, le chemin de recherche est assez simple avec moins d'étapes, ce qui rend cette méthode relativement rapide.

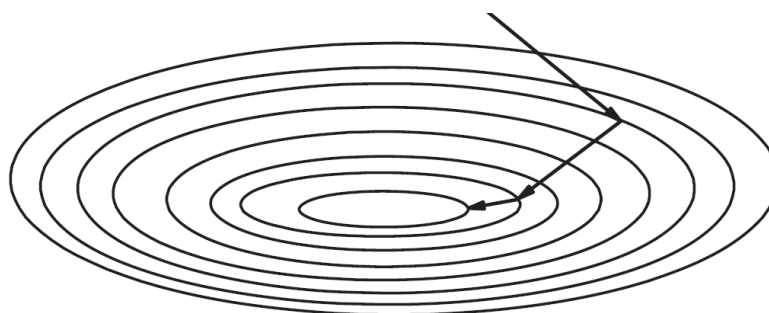


Figure I.10. – Représentation schématique de la méthode du gradient conjugué.

I.6.3 Conservation d'énergie

Avant de passer à la production des données après l'équilibration, il est nécessaire de vérifier et de confirmer la validité du calcul. Tout d'abord, la conservation de l'énergie

totale doit être confirmée dans le cas d'un ensemble microcanonique. Au cours d'une exécution de la dynamique moléculaire correcte, les énergies cinétique et potentielle sont échangées, mais leur somme doit rester constante avec une fluctuation inférieure à 10^{-4} . L'instabilité de l'énergie provient normalement du pas d'intégration ou d'un algorithme d'intégration inapproprié. Un calcul très long est susceptible d'avoir des déviations de l'énergie totale, et ces déviations peuvent être corrigées en diminuant la valeur de Δt ou en décomposant le calcul long en des calculs plus petits.

le moment linéaire total du système doit aussi être conservé à zéro pour prévenir le déplacement du système :

$$\mathbf{p} = \sum_i m_i \mathbf{v}_i = 0 \quad (\text{I.63})$$

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principes de base de la méthode de la dynamique moléculaire et la manière dont on peut appliquer cette méthode à divers ensembles. Deux potentiels interatomique sont présentés en détail, à savoir le potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser les interactions faibles de van der Waals, ainsi que le potentiel de type Tersoff pour décrire les interactions interatomiques et les liaisons covalentes. De plus, nous avons donné un aperçu sur les différents algorithmes utilisés pour la résolution de l'équation de mouvement de Newton.

Structure et comportement thermique des matériaux bidimensionnels

Les progrès considérables réalisés dans la science du graphène ont conduit les chercheurs à s'intéresser de plus près aux matériaux bidimensionnels au-delà du graphène. Ces divers matériaux, qui caractérisés par deux dimensions macroscopiques et une dimension nanoscopique, ouvrent de vastes perspectives pour les développements technologiques futurs, puisque la faible dimension de ces matériaux permet de leur accorder des propriétés que les matériaux massif (bulk) ne possèdent pas [13]. La figure II.1 résume les propriétés exceptionnelles des matériaux 2D et souligne les applications potentielles dans plusieurs industries. Il convient de mentionner en particulier le grand nombre de propriétés excellentes, qui peuvent favoriser la multifonctionnalité dans plusieurs applications. Parmi les exemples, on peut citer l'optoélectronique, la gestion thermique et les composites intelligents, qui s'appuient sur plusieurs catégories de propriétés fondamentales provenant de la structure chimique, électronique et physique des matériaux 2D. Néanmoins, les applications réussies des matériaux bidimensionnels reposent en premier lieu sur leur stabilité. De ce fait, ce chapitre est consacré à l'étude de la structure, comportement thermique ainsi que l'impact des défauts dans ces matériaux.

II.1 Matériaux bidimensionnels et leurs hétérostructures

En effet, la performance du dispositif varie non seulement en fonction de sa conception et de son processus de fabrication, mais elle dépend également des propriétés des matériaux utilisés, qui sont souvent liées à leur structure [50]. Dans cette section, nous explorons la famille des matériaux bidimensionnels et leurs hétérostructures, ainsi nous présentons les

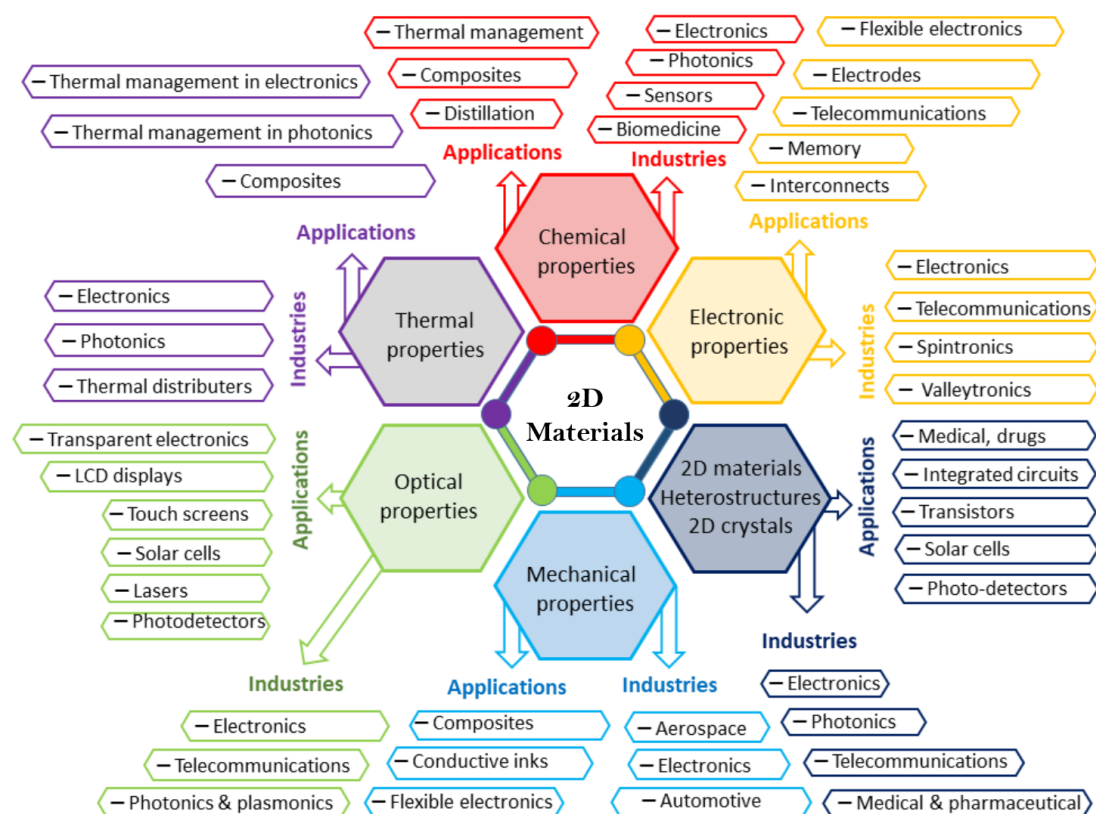


Figure II.1. – Propriétés intéressantes des matériaux bidimensionnels et leurs applications potentielles dans une variété d’industries.

nouvelles perspectives et les applications potentielles de ces matériaux.

II.1.1 Graphène : premier exemple au sein d’une grande famille

Le graphène est le premier à avoir été isolé dans la nature en tant que matériau bidimensionnel [7]. Il s’agit d’une feuille de graphite constituée d’une seule couche d’atomes de carbone présentant une structure de réseau en nid d’abeille, comme représenté sur la figure II.2(a), où chaque atome de carbone établit une liaison covalente avec trois autres atomes de carbone. La structure du graphène est caractérisée par une hybridation sp^2 entre une orbitale s et deux orbitales p dans le plan xy , ce qui donne une structure triangulaire avec un angle de 120° . Ainsi, le réseau de graphène est considéré comme deux sous-réseaux triangulaires avec les atomes A qui sont présentés par les cercles violets remplis à 60° , 120° et 300° et les atomes B qui sont présentés par les cercles rouges remplis à 0° , 120° et 240° ou bien un réseau triangulaire avec une base de deux atomes A et B avec $a = 0.142nm$ est la distance entre deux atomes voisins A et B. De ce fait, les vecteurs de

base de la cellule unitaire primitive s'expriment par :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

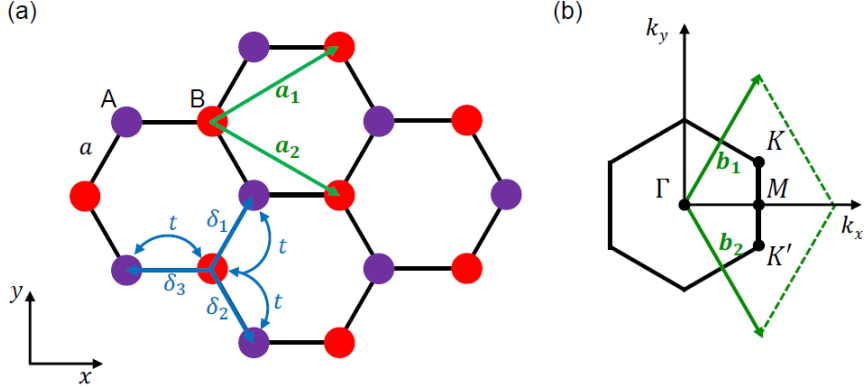


Figure II.2. – (a) Structure de réseau en nid d'abeille de graphène formée par un réseau triangulaire avec une base de deux atomes de carbone non équivalents, A et B. (b) Zone de Brillouin correspondante.

De même, les trois vecteurs qui relient un atome B à ses plus proches voisins A sont donnés par :

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \\ \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\ \delta_3 &= -a(1, 0) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Sachant que $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, où $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$, les vecteurs de base réciproques illustrés dans la figure II.2(b) se présentent comme suit :

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

Dans la première zone de Brillouin (FBZ) du graphène, qui est hexagonale, on trouve quatre points de haute symétrie Γ , M , K et K' comme indiqué sur la figure II.2(b). En effet, les deux points de Dirac K et K' ne sont pas équivalents et leurs positions dans l'espace des moments sont données par les vecteurs $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}})$ et $\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}})$. Grâce à la liaison sp^2 forte et anisotrope, le graphène présente des caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles par rapport aux matériaux traditionnels à base de carbone et de silicium. Il possède en effet des propriétés thermiques, électriques et mécaniques

remarquables. En particulier, il est caractérisé par une mobilité élevée des porteurs [51,52], une faible absorptivité optique [53], un module de Young élevé [54] et une surface spécifique très importante [55]. En revanche, l'absence de bande interdite dans le graphène limite son application comme matériau semi-conducteur dans les dispositifs optoélectroniques tels que les photodétecteurs et les transistors à effet de champ (FET) [55,56].

II.1.2 Matériaux 2D : au-delà du graphène

Comme indiqué ci-dessus, la bande interdite du graphène est nulle, ce qui le rend inutile en tant que semi-conducteur. Par ailleurs, il existe de nombreux matériaux bidimensionnels qui couvrent l'ensemble du spectre des propriétés électroniques, comme le montre la figure II.3.

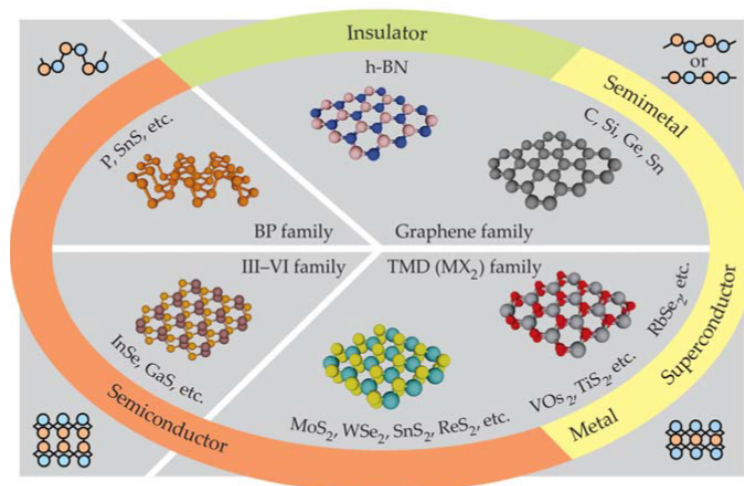


Figure II.3. – Représentation schématique des matériaux bidimensionnels : comprend le graphène et ses analogues, dont le nitrure de bore hexagonal, le phosphore noir (BP) et ses analogues, la famille des semi-conducteurs III-VI et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Ces matériaux couvrent toute la gamme des propriétés électroniques. Les schémas des quatre coins montrent les structures transversales des matériaux, dont la plupart ne sont pas strictement planes.

- **Famille des éléments du groupe IV : silicène et germanène**

Sachant que le silicium et le germanium appartiennent à la même colonne du tableau périodique que le carbone, il semble naturel de considérer que les couches bidimensionnelles correspondantes, dites silicène et germanène respectivement, puissent exister. Cependant, ces éléments du groupe IV ne favorisent pas l'hybridation sp^2 comme on le trouve

dans le graphène [57]. Ainsi, il est prévu que les éléments du groupe IV après le carbone adoptent une structure en nid d'abeille bouclée (buckled) [58, 59] présentant un caractère d'hybridation mixte $sp^2 - sp^3$ comme illustré dans la figure II.4. Les calculs ab initio de Takeda et Shiraishi (1994) ont été les premiers à prédire la structure du silicène et du germanène [60]. Ils sont partis du principe que la structure de plus basse énergie a une structure hexagonale avec deux atomes par cellule unitaire, très semblable au graphène mais dont l'atome situé à l'intérieur peut être hors du plan pour produire une liaison de type sp^3 . Le Tableau-II.1 présente les paramètres structurels correspondant à la structure de la figure II.4.

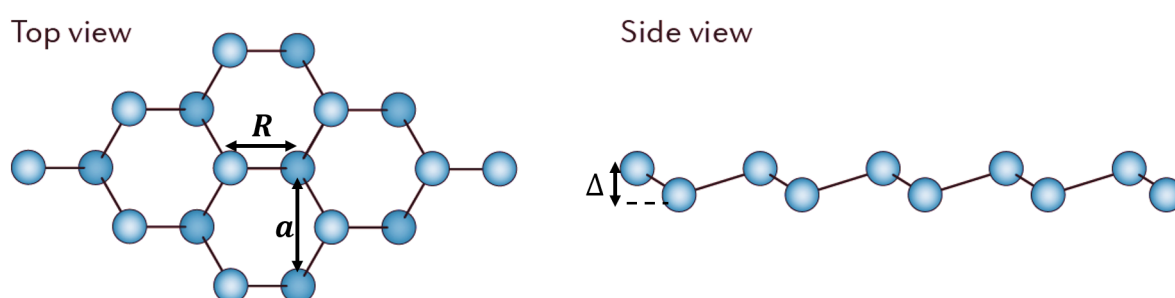


Figure II.4. – Représentation schématique de la structure en nid d'abeille buckled prévue pour le silicène et le germanène.

Matériau	$\Delta(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$R(\text{Å})$	$E_c(\text{eV}/\text{atom})$
Silicène	0.44	3.83	2.25	5.16
Germanène	0.64	3.97	2.38	4.15

Table II.1. – Paramètres structurels du silicène et du germanène : Δ , a , R et E_c sont le paramètre de buckling, la constante de réseau, la longueur de liaison et l'énergie cohésive respectivement, selon [59]

Le silicène et le germanène apparaissent comme semi-métalliques, où les bandes linéaires se croisent à l'énergie de Fermi et au point K de la première zone de Brillouin lorsqu'on néglige les effets spin-orbite. Le fait d'inclure ces derniers conduit à des petites bandes interdites de 1.55 et 23.9meV, respectivement [61].

• Famille des éléments du groupe IV–IV : carbure de silicium

L'abondance du carbone et du silicium a attiré l'attention pour les matériaux à base de carbure de silicium. Le carbure de silicium bidimensionnel (SiC) est un allotrope du carbure de silicium avec une hybridation sp^2 qui présente une structure similaire à celle

du graphène parfaitement planaire où les atomes de carbone (C) et de silicium (Si) sont disposés alternativement formant un réseau hexagonal [62, 63], comme représenté dans la figure II.5. Le SiC a été fabriqué par la méthode d'exfoliation liquide du SiC wurtzite ayant une épaisseur de 0.5 à 1.5 nm [64]. Il a été également synthétisé avec succès par réaction entre une poudre de graphène et du silicium à haute température [65]. Il a également prouvé son importance en tant que matériau complémentaire du graphène en présentant une résistance mécanique robuste comparable à celle du graphène, une large bande interdite [66] et une grande énergie de liaison des excitons [67], alors que sa conductivité thermique est inférieure de deux ordres de grandeur à celle du graphène, qui est très élevée [68].

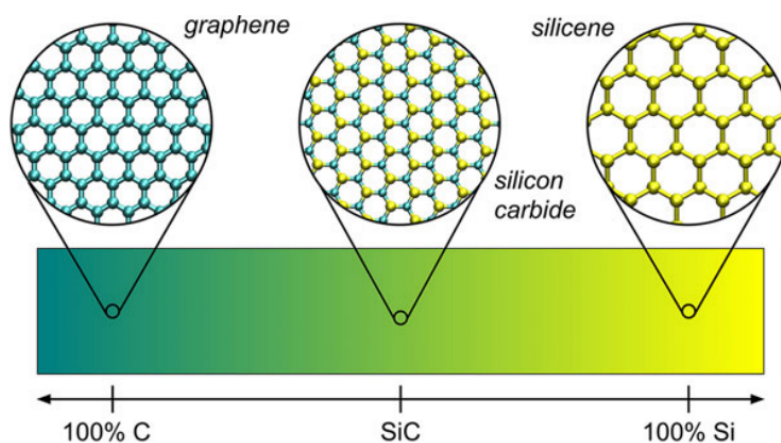


Figure II.5. – Représentation schématique de la structure en nid d'abeille prévue pour le carbure de silicium, à partir du graphène et silicène.

- **Famille des éléments du groupe III–V : nitrure de bore hexagonal**

Le nitrure de bore hexagonal, dites graphène blanc, est un analogue proche du graphène avec une structure en nid d'abeille similaire avec un désaccord de maille de 1.8% [69], dans laquelle chaque paire d'atomes de carbone dans la cellule unitaire est remplacée par du bore et de l'azote (Figure II.6). Normalement, la liaison entre les atomes B et N les plus proches est formée par la combinaison de liaison des orbitales B- sp^2 et N- sp^2 . Néanmoins, la différence d'électronégativité entre les atomes B et N implique le transfert d'électrons des atomes B vers des atomes N [70]. Par conséquent, contrairement à la liaison purement covalente du graphène, la liaison entre B et N devient ionique. Le transfert de charge de B à N domine plusieurs propriétés du BN 2D, notamment l'ouverture de la bande interdite.

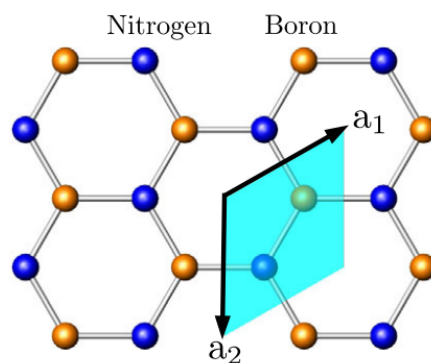


Figure II.6. – Représentation schématique de la structure en nid d’abeille dinitruure de bore hexagonal monocouche avec une cellule unitaire définie par les vecteurs du réseau \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 .

$a(\text{Å})$	$R(\text{Å})$	$E_c(eV/B - N_{pair})$	$E_g(eV)$	$\Delta Q(electrons)$
2.511	1.452	-17.56	4.64	0.429

Table II.2. – Valeurs de : paramètre de maille $a(\text{Å})$, longueur de liaison $R(\text{Å})$, énergie cohésive $E_c(eV/B - N_{pair})$, bande interdite $E_g(eV)$ et transfert de charge de B à N $\Delta Q(electrons)$, selon [70].

• Dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) désignent une grande famille de matériaux de formule chimique MX_2 où M est un élément de métal de transition du groupe IV à X du tableau périodique des éléments chimiques [71–74] et X est un élément chalcogène du groupe XVI (S, Se, Te) [71]. Alors que le graphène possède un seul plan atomique de carbone en monocouche, le dichalcogénure de métal de transition monocouche a 3 plans atomiques de X-M-X, où le plan atomique de métal de transition M placé au milieu de deux plans atomiques X de chalcogène. La structure de coordination du métal de transition peut se présenter sous forme de prisme trigonal ou d’octaèdre, ce qui conduit à la création des phases polymorphes et polytypes différentes. Les trois phases polymorphes fréquemment rencontrées sont la phase hexagonale (2H), la phase trigonale (1T) et la phase rhomboédrique (3R) comportant respectivement deux, une et trois couches $X - M - X$ nécessaires pour former la cellule primitive [71].

Les atomes situés dans les trois couches monoatomiques constituant un TMD MX_2 monocouche ont une configuration triangulaire. L’arrangement intra-couche vertical est le seul élément qui différencie la phase polymorphe (1H) et la phase polymorphe (2H) de la phase polymorphe (1T), comme il est indiqué sur la figure II.7(a,b). Le polymorphe hexagonal 1H résulte d’une coordination prismatique trigonale des atomes de métal de transition M avec les six chalcogènes plus proches voisins, répartis à moitié dans le plan des atomes

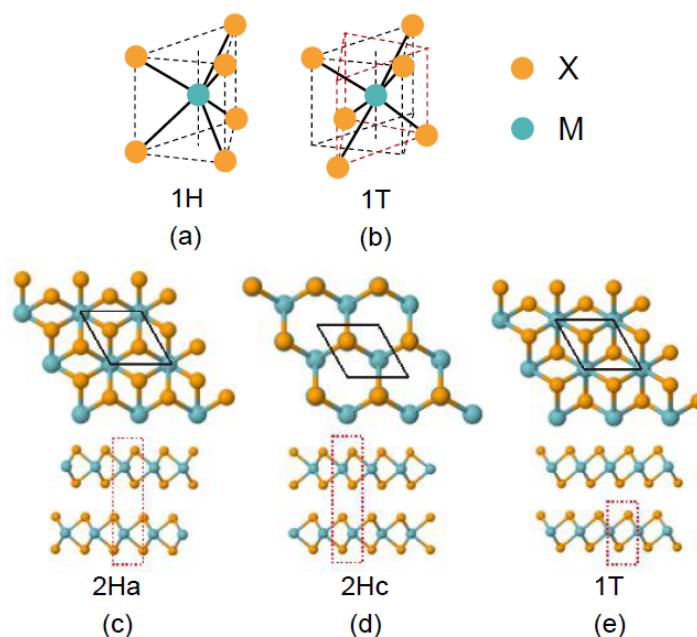


Figure II.7. – Coordination des atomes de métaux de transition pour les polymorphes (a) prismatique trigonal (H) et (b) octaédrique (T). Les sphères bleues et orange représentent respectivement les atomes du métal de transition et du chalcogène. Vues de dessus et de côté des polytypes massif (c) 2Ha, (d) 2Hc et (e) 1T. Les cellules primitives sont représentées par des rhombes noirs dans les vues de dessus et des carrés pointillés rouges dans les vues latérales. Les cellules primitives des polytypes 2H et 1T contiennent respectivement six et trois atomes.

de chalcogène supérieur et inférieur où les atomes de chalcogènes de la couche supérieure et inférieure sont alignés verticalement le long de l'axe z (figure II.7(a)). Les TMDs 2H, ayant une épaisseur supérieure à une couche de MX_2 de polymorphe trigonal prismatique, se présentent en deux formes avec des symétries d'empilement différentes, dites 2Ha et 2Hc et illustrées par la figure II.7 (c,d). À cause de la configuration trigonale des atomes, le réseau de Bravais et la première zone de Brillouin correspondante présentent une forme hexagonale avec les vecteurs de base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ et $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$ respectivement (figure II.8(a) et (b)). Cela donne deux ensembles de points non équivalents K et K' situés aux sommets de la première zone de Brillouin qui entraîne l'introduction d'une double dégénérescence de la vallée. La première zone de Brillouin comprend quatre points de haute symétrie Γ , M , K et K' (Figure II.8(b)).

Les TMDs métalliques formés par les groupes IV et V, tels que TaS_2 et TiS_2 , présentent une stabilité thermodynamique en phase 1T, alors que leurs contreparties semi-conductrices, comme MoS_2 , MoSe_2 et WS_2 , sont stables en phase 2H [71, 74, 75]. Dans le cas de MoS_2 , MoSe_2 et WS_2 , la phase métallique métastable 1T nécessite une énergie d'activation relativement élevée d'environ 1 eV pour revenir à la phase semi-conductrice

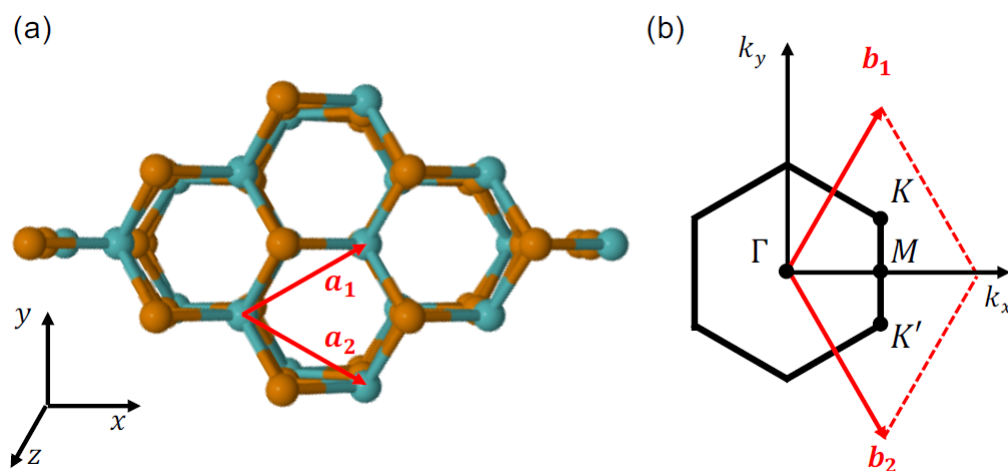


Figure II.8. – (a) Représentation schématisée de TMD en phase 2Hc. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires primitifs dans le plan. (b) Première zone de Brillouin correspondante. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires primitifs réciproques dans le plan. Les quatre points principaux sont : Γ , M , K et K' .

2H [76, 77]. En plus, la manipulation de l'occupation de l'orbitale d non liée de l'atome M par dopage chimique ou électrostatique permet d'induire une transition de la phase stable 2H à la phase métastable 1T qui a des applications importantes dans la nanoélectronique pour l'ingénierie de la résistance de contact [77].

Hétérostructures

Bien que les propriétés d'un matériau 2D individuel connaissent des limites, la combinaison de divers matériaux 2D en hétérostructures, appelées hétérostructures de van der Waals (vdW), présente des possibilités très variées, permettant d'obtenir une nouvelle physique et des comportements intéressants, avec des applications potentielles dans le domaine des dispositifs. Le principe de base est simple : Il s'agit des hétérostructures et des dispositifs réalisés en empilant différents matériaux 2D les uns sur les autres, comme le montre la figure II.9. Les liaisons covalentes fortes assurent la stabilité dans le plan des cristaux 2D, tandis que des forces relativement faibles de van der Waals, servent à maintenir l'empilement de l'hétérostructure. [78]

Selon les combinaisons différentes d'alignements de bandes qui dépendent de la différence d'énergie des bandes de conduction et de valence des couches constitutives, trois types d'hétérojonctions (type-I, -II et -III) sont possibles avec des matériaux choisis (figure II.10) [79]. Pour les hétérojonctions de type I (à bande chevauchante), le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) de deux composants indépendants sont situés du même côté de l'hétéro-interface. Les hétérojonc-

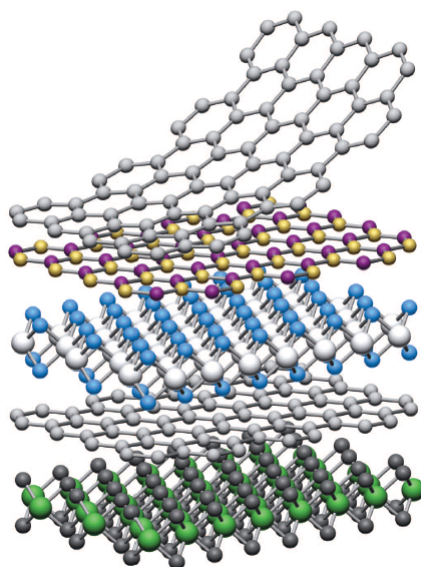


Figure II.9. – Hétérostructures de van der Waals

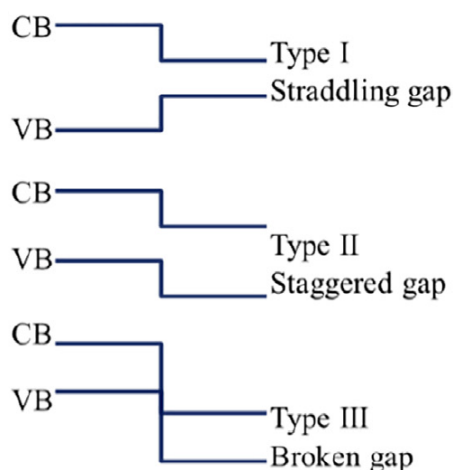


Figure II.10. – Diagrammes de bande d'énergie schématiques des trois types d'hétérojonctions semi-conductrices : hétérojonctions de type I (bande chevauchante), de type II (bande décalée) et de type III (bande brisée).

tions de type I présentent une structure de puits quantique, ce qui les rend intéressants pour les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (DEL). Dans les hétérojonctions de type II (à bande décalée), le MBC et le MBV appartiennent à deux composants indépendants, ce qui permet de modifier l'énergie de transition entre les couches et d'induire la séparation spatiale des charges. Ainsi, les hétérostructures de vdW de type II présentent un grand potentiel pour les dispositifs optoélectroniques à haute performance. En fait, la plupart des TDMs 2D tendent à former des jonctions de type II. Dans le cas des hétérojonctions de type III (bande brisée), le MBV d'un semi-conducteur est plus élevée que le MBC de l'autre semi-conducteur, et cette propriété peut se révéler

très utile pour les dispositifs à effet tunnel tels que les dispositifs à résistance différentielle négative (NDR).

II.1.3 Synthèse des matériaux bidimensionnels

La synthèse des matériaux à épaisseur atomique est réalisée selon deux méthodes principales : l'exfoliation à partir de solides massifs ou la synthèse ascendante (bottom-up). La première est largement utilisée via le clivage micro-mécanique [7, 80]. En revanche, la synthèse bottom-up n'est pas limitée aux matériaux dérivés de structures en couches, mais elle nécessite des conditions parfaites et un contrôle précis de l'épaisseur de la couche obtenue. Plusieurs techniques répondent à ces critères, dont le dépôt physique en phase vapeur (DPV), le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) et la décomposition de surface.

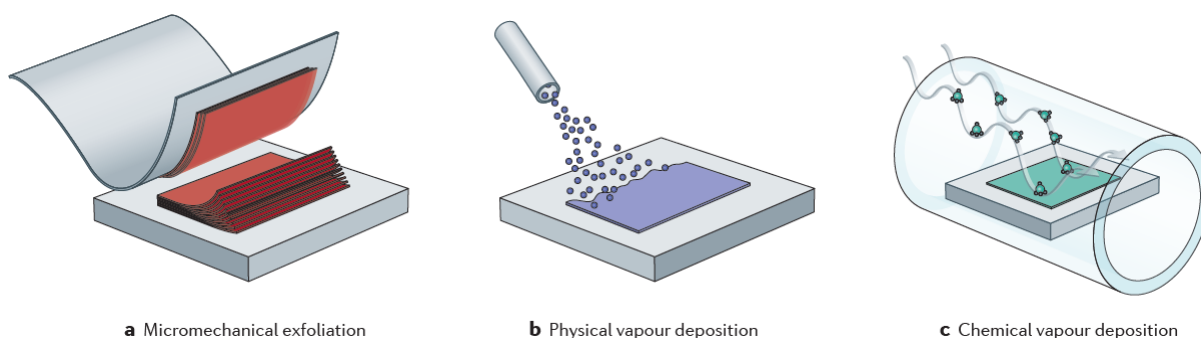


Figure II.11. – Méthodes de synthèse des matériaux 2D.

Le clivage micromécanique implique l'exfoliation de feuilles à une ou plusieurs couches à partir de cristaux massifs. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons cristallins qui sont parfaits pour les dispositifs électroniques et optiques à l'échelle micrométrique. Les progrès récents dans les techniques d'exfoliation ont permis aux chercheurs d'isoler, de former et d'empiler sélectivement des feuillets avec une épaisseur et une orientation contrôlées [81]. Malheureusement, le clivage micromécanique est un processus exigeant en main-d'œuvre et limité aux matériaux dont l'allotrope est composé de couches massifs, comme l'exfoliation du graphite en graphène.

Le DPV utilise une source atomique chauffée pour déposer de manière contrôlée un matériau sur un substrat [82]. Pour la croissance de matériaux élémentaires synthétiques en 2D, le dépôt physique en phase vapeur nécessite généralement des conditions de ultravide (UHV) et des sources atomiques très pures et bien calibrées. Les échantillons préparés dans des conditions UHV peuvent être étudiés in situ avec des techniques sensibles à la

surface pour préserver l'état primitif du matériau.

Le DCV utilise la décomposition ou la réaction de précurseurs gazeux, liquides ou solides sous une atmosphère contrôlée pour faire croître des matériaux 2D [83,84]. Pour le DCV, les substrats catalytiquement actifs sont généralement les plus efficaces, et la synthèse peut être réalisée à des pressions variant de la pression atmosphérique à l'UHV. Le mécanisme de croissance varie selon les substrats : ceux qui présentent une faible insolubilité des précurseurs sont capables de catalyser la croissance auto-limitée de films très fins, tandis que d'autres substrats dissolvent des quantités importantes de précurseur qui se séparent à la surface lors du refroidissement.

Les interactions avec le substrat sont essentielles à la croissance des matériaux 2D et peuvent régler les propriétés du matériau par le biais de la déformation, de la symétrie et des interactions chimiques [85–87]. La synthèse ascendante est souvent très dépendante du substrat de croissance [88], qui doit être sélectionné soigneusement pour être compatible avec la superposition 2D désirée. Si des interactions fortes se produisent entre le substrat et le film, les constantes de réseau et la symétrie de ces deux éléments doivent être compatibles, ce qui donne lieu à des structures cristallographiquement bien définies. Les substrats à faible interaction supportent l'épitaxie de Van der Waals [89], qui est en principe libre de toute contrainte de correspondance de réseau et de symétrie.

II.1.4 Applications

Gestion thermique

Vu que les matériaux 2D présentent une gamme complète des propriétés électroniques, comme le montre la figure II.3, il est possible de les combiner pour réaliser plusieurs dispositifs électroniques planaires offrant de hautes performances, une faible consommation d'énergie et d'autres propriétés désirables comme la flexibilité et la transparence. Néanmoins, face à l'augmentation rapide de la densité de puissance dans les appareils électroniques modernes, l'élimination efficace de la chaleur est devenue une demande émergente pour les appareils électroniques, dont les technologies de communication, d'information et de stockage de l'énergie. En effet, plus le taux de refroidissement d'un microprocesseur est élevé, plus il est capable de fonctionner rapidement avec des performances supérieures. Les dispositifs à haute fréquence ultra-rapides produisent une grande quantité de chaleur dans des petites zones localisées, ce qui génère des points chauds où la puissance de fonctionnement peut être plus de dix fois supérieure à sa valeur moyenne [90]. Ainsi, une

baisse des performances, ou même une panne, peut se produire sur les dispositifs à faible conductivité thermique, et cela malgré les températures de fonctionnement assez basses de la majorité des autres régions.

La gestion thermique consiste à contrôler la température de fonctionnement des dispositifs, tels que les circuits intégrés (CI), par un contrôle de la température et le refroidissement du dispositif. Par définition, une configuration de gestion thermique est composée d'un régulateur de température, d'un système de refroidissement liquide/air, d'un dissipateur thermique et de matériaux d'interface thermique (MIT). Les méthodologies de gestion thermique visant à éliminer les points chauds comprennent la sélection des matériaux à haute conductivité thermique, ainsi que la conception des dissipateurs thermiques et des matériaux d'interface thermique. Les progrès de ces techniques relèvent en particulier du domaine de la science des matériaux.

Les matériaux bidimensionnels (2D), en particulier le graphène et le nitrure de bore hexagonal (hBN), présentent un grand intérêt dans le domaine de la gestion thermique car ils possèdent des propriétés thermiques supérieures, ainsi que d'autres caractéristiques exceptionnelles comme leurs épaisseurs atomiques et leurs flexibilités mécaniques. Par conséquent, les matériaux 2D sont prêts à résoudre les problèmes croissants liés à la dissipation de la chaleur dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques [90].

• Matériaux d'interface thermique (MIT)

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'augmentation constante de la puissance des appareils électroniques entraîne une forte augmentation de la quantité de chaleur générée [91–93]. Pour des raisons de rugosité de la morphologie, seule une petite fraction de la surface apparemment présente un contact réel lorsque deux surfaces solides sont reliées [94]. Le reste de la zone est séparé par un espace rempli d'air, et vu que la conductivité thermique de l'air (0.026 W/mK) est inférieure d'environ quatre ordres de grandeur à celle des métaux, le transfert de chaleur à travers l'interface par l'air est négligeable. La plus grande partie du flux de chaleur passe par les points de contact réels, ce qui constitue un blocage thermique sérieux, même pour les substrats présentant une très faible irrégularité. Cela se manifeste par une chute de température à travers l'interface, comme le montre la figure II.12. Par conséquent, le MIT est placé entre deux surfaces de contact pour augmenter la conductance thermique sur l'interface.

Un matériau d'interface thermique performant se caractérise par une conductivité thermique élevée et une faible résistance de contact avec les matériaux environnants. La

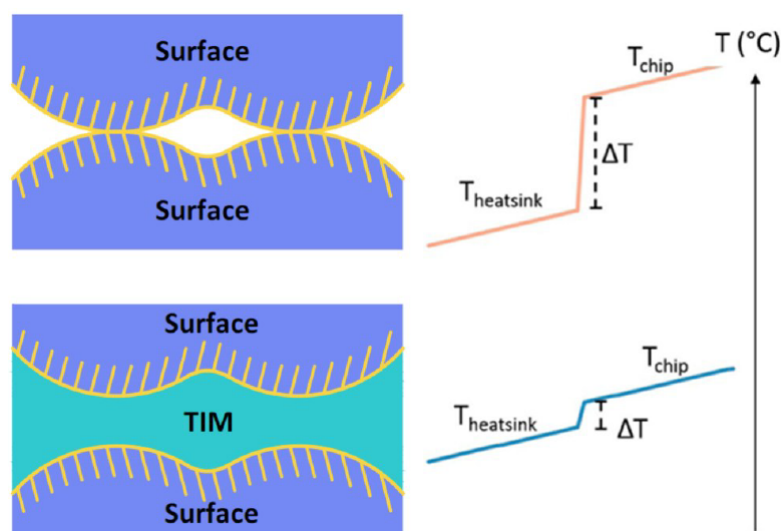


Figure II.12. – Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un matériau d'interface thermique (MIT). Une interface sans un MIT a un flux de chaleur très concentré, ce qui provoque une chute de température importante à l'interface. Un MIT remplace les vides en réduisant la chute de température à l'interface.

flexibilité élevée des MITs réduit les contraintes sur les composants, et une conductivité thermique plus élevée permet d'obtenir les performances thermiques nécessaires pour les conceptions de la prochaine génération qui continuent d'avoir plus de puissance dans des espaces plus réduits. Les MITs sont utilisés dans des nombreuses applications telles que les ordinateurs portables, les dispositifs de stockage à grande capacité et les composants audio et vidéo.

Matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques, qui permettent de produire de l'électricité à partir de la chaleur dissipée ou peuvent être utilisés comme refroidisseurs à l'état solide, jouent un rôle important dans le cadre d'une solution énergétique mondiale durable. Le chauffage domestique, le gaz d'échappement des véhicules et les processus industriels produisent une quantité énorme de chaleur résiduelle inutilisée qui peuvent être convertie en électricité grâce à la thermoélectricité. En tant que dispositifs à l'état solide sans pièces mobiles, les générateurs thermoélectriques sont sans bruit, fiables et ajustables, ce qui les rend adaptés à la production des petites quantités d'énergie distribuée [95, 96].

Les deux phénomènes majeurs impliqués dans les performances thermoélectriques sont les effets Seebeck et Peltier. Si on applique un gradient de température à un conducteur électrique, il est possible de générer une tension entre les deux extrémités du conducteur, ce qui est connu comme l'effet Seebeck. Grâce à l'effet Seebeck, on peut convertir la cha-

leur perdue en énergie électrique. En revanche, dans le cas de l'effet Peltier, il est possible d'obtenir une différence de température lorsqu'une tension est appliquée sur le conducteur, ce qui nous permet d'utiliser les matériaux thermoélectriques comme systèmes de refroidissement ou dispositifs de réfrigération à l'état solide.

Les dispositifs thermoélectriques contiennent de nombreux couples thermoélectriques constitués d'éléments thermoélectriques de type n contenant des électrons libres et de type p contenant des trous libres, connectés électriquement en série par des plots de contact électriques métalliques et thermiquement en parallèle, comme illustré à la figure II.13

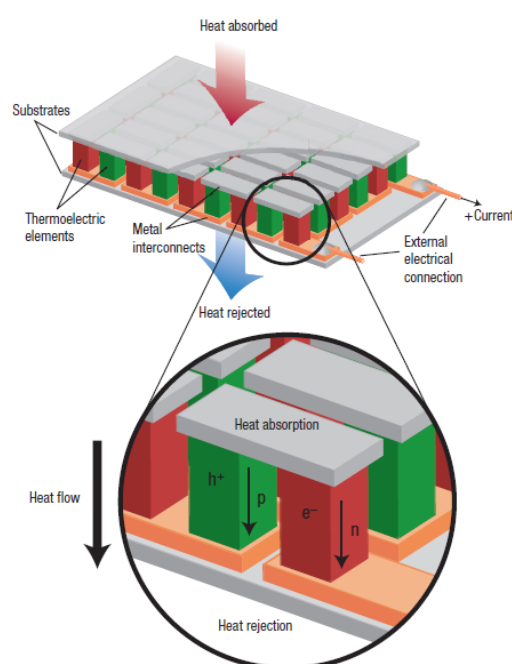


Figure II.13. – Représentation schématique du module thermoélectrique pour le refroidissement et la production d'énergie.

Le rendement d'un matériau thermoélectrique, pour la production d'énergie et le refroidissement, est caractérisé par le facteur de mérite sans dimension (ZT) :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{II.4})$$

Où T représente la température absolue. σ et S sont la conductivité électrique et le coefficient Seebeck, respectivement. $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ est la conductivité thermique, κ_e et κ_{ph} représentant les conductivités thermiques des électrons et des phonons. En principe, plus la valeur ZT est importante, plus elle est favorable. Ainsi, il est nécessaire de rendre le facteur de puissance $S^2 \sigma T$ maximal et/ou de diminuer la conductivité thermique κ afin d'améliorer le facteur de mérite. Vu que S , σ et κ sont liés les uns aux autres et dépendent

de la structure électronique détaillée, la concentration de porteurs, et la structure cristalline, il est très difficile de trouver de nouveaux matériaux ayant des grandes valeurs de ZT . Jusqu'à présent, les meilleurs matériaux thermoélectriques présentent un ZT compris entre 1 et 2. Cependant, un $ZT \sim 4$ est nécessaire pour une production d'énergie compétitive.

Le contrôle du transfert thermique ou la manipulation des phonons est essentiel pour les applications modernes. En effet, selon les applications, différents comportements de transport thermique sont nécessaires : faible conductivité thermique pour les matériaux thermoélectriques, conductivité thermique élevée pour les matériaux d'interface. Il est donc essentiel de développer de nouvelles structures qui permettent de contrôler le transfert de chaleur de manière spécifique pour répondre à des applications ciblées.

II.2 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (FDR) ou fonction de corrélation de paires permet d'analyser les informations structurales d'un matériau. Cette fonction est déterminée en tenant compte de la distance entre toutes les paires d'atomes. Si $g_{AB}(r)$ représente la fonction de distribution radiale, on peut dire que $g_{AB}(r)\Delta r$ est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome de type B à une distance comprise entre r et $r + \Delta r$ d'un atome de type A . Dans le cas d'un système bidimensionnel, cette probabilité est définie comme suit :

$$g_{AB}(r) = \frac{\Delta n_{AB}}{2\pi r \Delta r \rho_B} \quad (\text{II.5})$$

où ρ_B est la densité moyenne des espèces B dans l'ensemble du matériau et Δn_{AB} est le nombre moyen de particules de type B présente dans la région circulaire entre r et $r + \Delta r$ avec un atome A au centre. La moyenne est établie sur tous les atomes A qui se trouvent dans la boîte de simulation. Les fonctions de distribution radiale sont des fonctions delta à 0 K. Néanmoins, en raison des vibrations thermiques, ces distances deviennent moins précises au fur et à mesure que la température du système augmente. Les fonctions delta sont élargies en pics réguliers. La largeur du pic augmente avec la température. Cette largeur est proportionnelle au déplacement quadratique moyen des atomes par rapport à leur position d'équilibre. La position du n ème pic dans $g_{AB}(r)$ correspond à la distance moyenne entre l'atome B et l'atome A dans les n èmes positions voisines. Par conséquent, la valeur de FDR pour chaque r diminue quand la température augmente en raison de la dilatation thermique. Pour le hBN [97], les positions des pics du premier, du deuxième

et du troisième voisin correspondent à 1.45Å, 2.511Å et 2.85Å respectivement, comme illustré dans la figure II.14.

En effet, les positions des pics de la FDR indiquent correctement les différentes distances

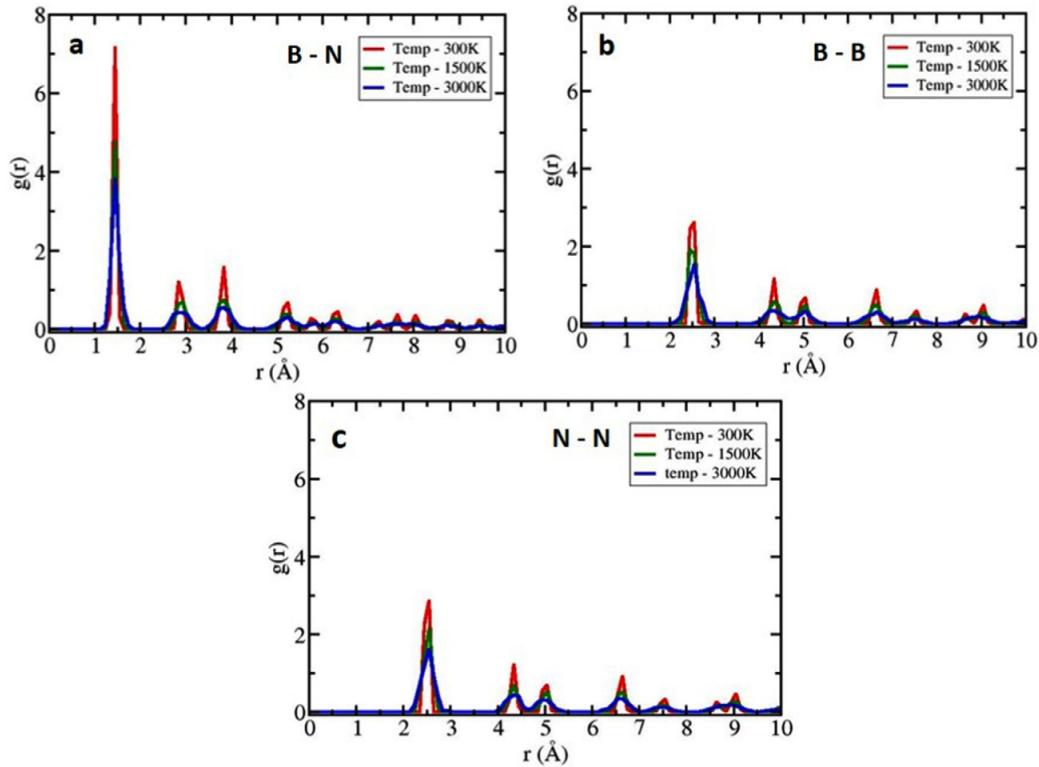


Figure II.14. – Fonction de distribution radiale des paires (a) B–N, (b) B–B et (c) N–N dans le hBN à différentes températures.

entre les atomes, qui sont obtenues par une analyse de la géométrie et de la structure à l’aide d’autres techniques [98, 99]. Avec l’augmentation de la température, les atomes commencent à se déplacer de leur position d’équilibre. Puisque la propagation des positions augmente avec la température, la probabilité de trouver un atome particulier au voisinage de l’atome de référence diminue avec l’augmentation de la température. Les figures II.14(a)-(c) montrent les différentes contributions (B-B, B-N et N-N) de la FDR dans le hBN à différentes températures en fonction de la distance r .

II.3 Ondulations excitées thermiquement

D’un point de vue théorique, le problème de la stabilité des couches et des membranes bidimensionnelles (2D) a fait l’objet des nombreux débats. L’ondulation dynamique de la surface due aux vibrations thermiques a été observée dans les couches et les membranes bidimensionnelles. De nombreuses simulations atomistiques réalisées précédemment sur des

structures hybrides hexagonales 2D ont permis d’observer des ondulations excitées thermiquement, autrement dit le mouvement hors du plan des atomes [100]. Mermin a signalé que les fluctuations à grande longueur d’onde dans un cristal 2D peuvent détruire son ordre à grande portée [101]. Les membranes 2D intégrées dans un espace 3D ont tendance à former des rides. Ces fluctuations de hauteur peuvent être supprimées par le couplage anharmonique entre les modes de flexion et de dilatation. Autrement dit, une membrane 2D peut exister, mais elle montre de fortes fluctuations de hauteur [100, 102, 103]. Selon [97], la présence d’ondulations thermiquement excitées est aussi constatée dans la feuille de hBN comprenant 20 000 atomes et les hauteurs des ondulations formées sont proportionnelles à la température appliquée au système, comme le montre la figure II.15. Pour expliquer la formation des ondulations thermiquement excitées dans le hBN, le dé-

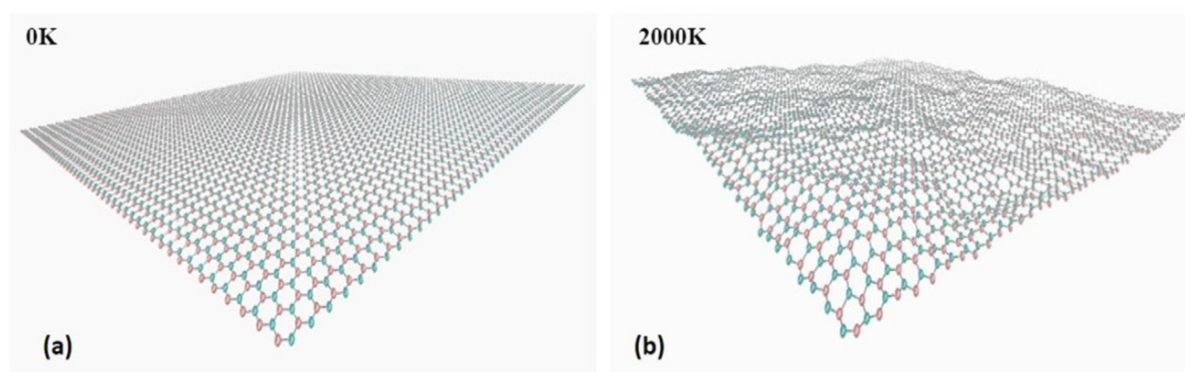


Figure II.15. – Feuille de nitrure de bore hexagonal bidimensionnel à (a) 0K et (b) ondulations excitées thermiquement à 2000K.

placement quadratique moyen (DQM) des fluctuations hors du plan $\langle h^2 \rangle$ dans la feuille est calculé. La fonction de corrélation de hauteur $\langle h^2 \rangle$ des feuilles de hBN pures et avec défauts est également étudiée par la théorie du continuum des membranes. Il s’avère que la formation des ondulations dépend fortement des ondulations atomiques. En comparaison avec les liaisons C-C sp^2 covalentes du graphène, les liaisons B-N du hBN ne sont pas totalement covalentes par nature. Vu la différence d’électronégativité des deux atomes, elles présentent un caractère partiellement ionique. Les plus grandes ondulations dans la direction hors du plan proviennent des liaisons atomiques B-N plus faibles. Le caractère ionique du hBN renforce les interactions intercouches, ce qui entraîne une valeur plus importante de la rigidité du hBN massif par rapport à celle du graphite. Par contre, dans le cas du hBN monocouche, sa rigidité est inférieure à celle du graphène [104].

Dans le cas d’une feuille de hBN pure, le DQM augmente de manière progressive en fonction de la température. Dès que le matériau est relié à un thermostat, les atomes commencent à vibrer à partir de leur position d’équilibre. Lors d’une simulation prolongée, le

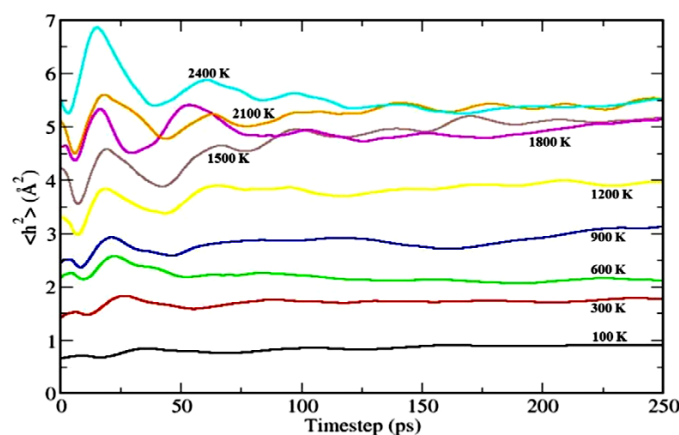


Figure II.16. – Variation de $\langle h^2 \rangle$ avec le pas d'intégration pour différentes températures dans une feuille de hBN.

matériau atteint son état d'équilibre, les fluctuations de hauteur hors du plan diminuent de façon monotone avec le temps et la valeur de $\langle h^2 \rangle$ se stabilise à un niveau constant. Sur la figure II.17, la courbe noire indique une température de 100K et la courbe cyan une température de 2400K. Le reste des courbes décrit des températures comprises entre 100K et 2400K. La feuille de hBN défectueuse est obtenue à partir de la feuille pure par suppression des atomes, ce qui provoque une irrégularité dans l'arrangement atomique. Une forte concentration de défauts peut provoquer une modification des interactions interatomiques effectives dans le matériau, et cela peut se traduire par des changements non triviaux dans des propriétés physiques diverses. La figure illustre la variation du déplacement quadratique moyen $\langle h^2 \rangle$ en fonction de la concentration des défauts de Stone Wales et des lacunes à température ambiante.

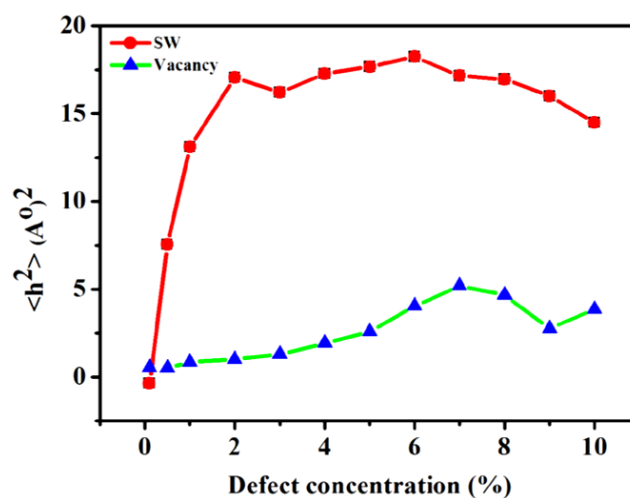


Figure II.17. – Variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la concentration des défauts de Stone Wales et lacunes à 300K pour le hBN.

II.4 Défauts cristallins

Comme les nanomatériaux sont synthétisés à partir de leurs contreparties massif par exfoliation mécanique ou par dépôt chimique en phase vapeur, les défauts structuraux se forment inévitablement au cours du processus de fabrication. Plusieurs formes de défauts existent dans le système et peuvent modifier de façon significative les propriétés structurales, électroniques, thermiques et mécaniques des matériaux. Dans les matériaux 2D, il existe divers types de défauts, notamment les défauts ponctuels (lacunes, dislocations, défauts Stone-Wales (S-W)), les défauts linéaires (joints de grains (GB)), les défauts de motifs (fonctionnalisation chimique), défaut de surface (trou) [105, 106], comme décrit dans la figure II.18.

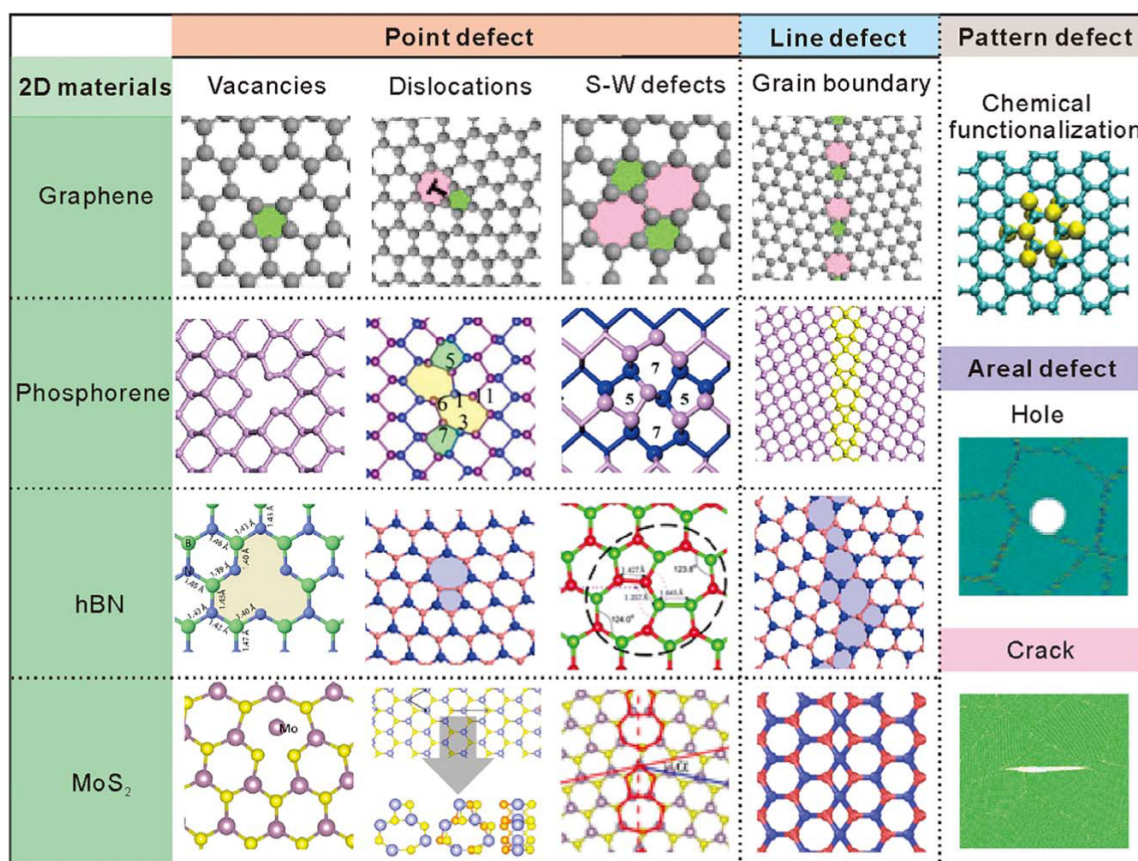


Figure II.18. – Matériaux bidimensionnels présentant divers types de défauts.

II.4.1 Lacunes

Les lacunes, illustré dans la figure II.19(a-b), représentent les défauts ponctuels les plus examinés dans les matériaux 2D [107–109]. Ces défauts sont produits de manière

involontaire au cours des processus de fabrication ou introduits de manière délibérée par le traitement. Dans les simulations atomistiques, ces défauts sont générés en retirant des atomes de leurs réseaux bidimensionnels. Une seule lacune consiste à enlever un seul atome, tandis qu'une double lacune nécessite la suppression d'une paire d'atomes adjacents. Il faut noter que les doubles lacunes avec un nombre pair d'atomes manquants assurent la saturation complète des liaisons pendantes, et par conséquent, elles sont favorisées thermodynamiquement par rapport aux lacunes simples ou aux trois lacunes avec un nombre impair d'atomes manquants [110]. La structure atomique autour de la lacune créée est ensuite relaxée par optimisation de la géométrie. Il s'avère que les modes de vibrations du graphène sont modifiés par les défauts de lacunes. De plus, la présence des lacunes dans des motifs spécifiques dans la feuille de graphène permet de contrôler la direction et le comportement dynamique de sa fracture [111].

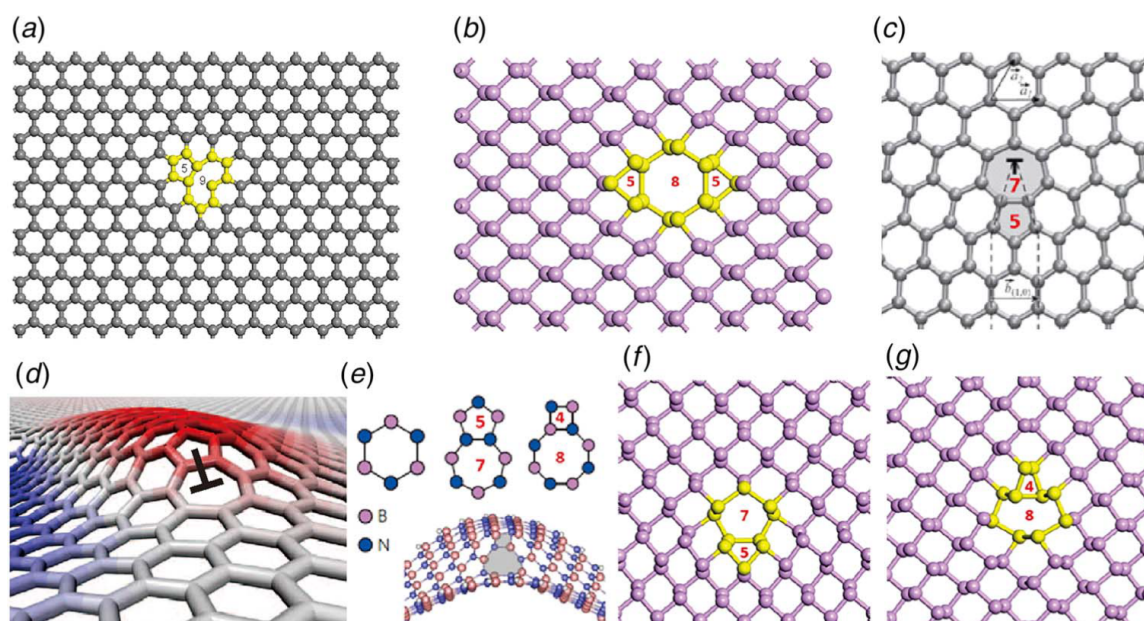


Figure II.19. – Lacunes et dislocations dans les matériaux 2D : (a) lacune simple (5|9) dans le graphène, (b) lacune double (5|8|5) dans le phosphorène, et (c) dislocation de bord dans le graphène : les pentagones et les heptagones sont ombrés. (d) Déformation hors plan du graphène due à la présence de dislocations de bord. (e) Dislocations de bord dans le nitrure de bore hexagonal. (f) Dislocation de bord dans le phosphorène : type (5|7). (g) Dislocation de bord dans le phosphorène : type (4|8).

II.4.2 Dislocations

Les dislocations représentent un type différent de défauts ponctuels dans les matériaux 2D comme il est indiqué sur la figure II.19(c-g), qui peuvent se former au cours de la croissance DCV, lors de la pulvérisation par faisceau d'électrons ou en tant que combinaison

d'autres défauts ponctuels [111]. Ces dislocations peuvent entraîner la formation de joints de grains et provoquer le repliement hors du plan des monocouches [112]. Elles exercent souvent un impact considérable sur les propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux 2D.

Les dislocations dans le graphène sont formées par des paires pentagone-heptagone (5|7) (Figure II.19(c)). Une paire (5|7) est la dislocation de bord qui présente la meilleure énergie et le plus petit vecteur de Burger [113]. Dans le graphène, les dislocations produisent un champ de contrainte à longue portée avec une énergie de déformation élevée, qui est partiellement éliminée par la déformation hors plan du graphène qui se produit autour d'elles (Figure II.19(d)).

Les dislocations dans le hBN sont représentées par des paires (5|7) et (4|8) (Figure II.19(e)). Deux types d'atomes différents dans le hBN donnent lieu à un nouveau type de dislocations (4|8). Les dislocations (4|8) conservent l'ordre alterné des atomes B et N et présentent par conséquent une énergie électrostatique inférieure à celle des dislocations (5|7), mais une énergie de déformation supérieure. Comme dans le cas du graphène, l'énergie de déformation est partiellement réduite par le bouclage hors du plan autour des dislocations.

Dans le phosphorène, les dislocations (5|7) et (4|8) (Figure II.19(f-g)) sont présentes en raison de la structure anisotrope bouclée. Alors que les liaisons hybrides sp^2 du graphène ou du hBN sont résilientes, les liaisons P-P hybrides sp^3 du phosphorène, qui sont plus faibles, produisent un réseau flexible capable d'accueillir des dislocations sans déformation apparente hors du plan.

II.4.3 Défauts de Stone Wales

Une caractéristique particulière des matériaux 2D à structure hexagonale est la possibilité de former des anneaux non hexagonaux par des rotations locales des liaisons. La formation de cette nouvelle classe de défauts ponctuels dans les matériaux 2D est réalisée sans addition ou suppression d'atomes. Ces défauts sont dits topologiques, et le défaut le plus étudié est le défaut de Stone Wales (S-W) du graphène [113, 114]. Un défaut S-W est formé par une rotation de 90 degrés d'une paire d'atomes de carbone adjacents autour du milieu de la liaison qui les relie, comme il est indiqué sur la figure II.20(a). Le mouvement de rotation transforme quatre hexagones voisins adjacents en deux pentagones et deux heptagones (défaut 5|7|7|5). Les liaisons entre le pentagone et les hexagones adjacents, ainsi que la liaison rotative centrale, sont resserrées, tandis que les liaisons entre les hepta-

gones et les pentagones sont étirés. L'énergie de déformation d'un défaut S-W est réduite davantage à cause du bouclage hors plan qui se produit autour de ce défaut [115].

Les défauts S-W existent également dans d'autres matériaux 2D tels que le hBN, les dichalcogénures de métaux de transition et le phosphorène. Dans le hBN, comme pour le graphène, un défaut S-W est produit par la rotation de 90 degrés de deux atomes B et N adjacents autour du milieu de la liaison qui les relie (figure II.20(b)), bien que la rotation de la liaison entraîne la création de deux liaisons, qui sont énergétiquement défavorables. Ainsi, l'énergie de formation d'un défaut S-W dans le hBN est supérieure à celle du graphène, tandis que l'énergie de formation la plus faible se trouve dans le phosphorène à cause de sa structure bouclée particulière.

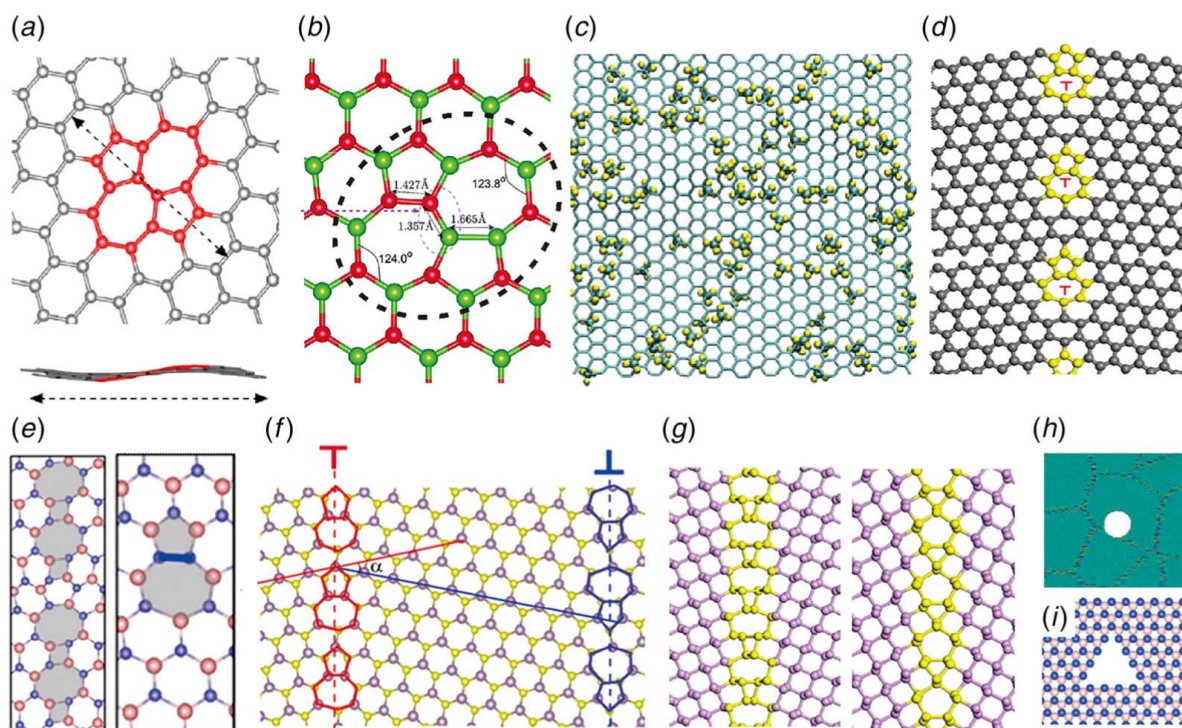


Figure II.20. – (a) Défaut topologique de Stone-Wales (5|7|5|7) dans le graphène. (b) Défaut topologique de Stone-Wales (5|7|5|7) dans le hBN. (c) Graphène fonctionnalisé de façon aléatoire avec des groupes méthyles. (d) Joint de grain dans le graphène formé par un réseau de dislocations de bord (5|7). (e) Joint de grain dans le hBN, (f) Joints de grains formés par un réseau de dislocations de bord (5|7) dans le MoS₂. (g) Joint de grain dans le phosphorène formé par un réseau de (4|8) dislocations de bord (à gauche) et de (5|7) dislocations de bord (à droite). (h) Défaut de trou dans un graphène polycristallin. (i) Défaut de trou dans le hBN.

II.4.4 Fonctionnalisation chimique

La fonctionnalisation chimique fait partie des principaux outils employés pour analyser les mécanismes d'interaction des matériaux 2D avec leur environnement [116]. Différents groupes chimiques (hydrogène, chlore, fluor et oxygène) peuvent être attachés aux matériaux 2D (figure II.20(c)) pour modifier leurs structures et leurs propriétés [117]. La fonctionnalisation des matériaux 2D est cruciale pour une variété d'applications technologiques, comme le stockage de l'hydrogène, la spintronique, les transistors, les capteurs, les supercondensateurs, l'administration de médicaments, les électrodes flexibles et les nanocomposites polymères.

On distingue deux principaux types de fonctionnalisation : la fonctionnalisation covalente (avec formation de liaisons covalentes) et la fonctionnalisation non covalente (avec adsorption physique des molécules sur les matériaux 2D). La fonctionnalisation covalente entraîne une modification bien plus importante des structures et des propriétés des matériaux 2D. L'altération structurelle peut se produire sur les bords, à l'intérieur ou bien les deux. Dans le graphène et le hBN, la fonctionnalisation chimique est associée à la ré-hybridation des configurations sp^2 en configurations sp^3 . Les défauts sp^3 sont très fréquents dans les matériaux 2D fonctionnalisés. La modification covalente des matériaux 2D peut être obtenue par différents procédés avec différents agents modificateurs [118].

II.4.5 Joint de grain

Le joint de grain, une interface entre deux grains adjacents, est un défaut linéaire dans les matériaux 2D, comme le montre la figure II.20(d-g). Le graphène fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur (DCV) à grande échelle comprend des grains monocristallins avec des orientations de réseau différentes. Cette différence d'orientation des grains conduit inévitablement à la présence de joints de grains. Un joint de grain dans les matériaux 2D consiste en un réseau de dislocations arrangées de manière linéaire. On classe généralement les joints de grain selon la valeur de l'angle d'inclinaison séparant deux grains voisins : les joints de grains à petit et grand angle. Dans les joints de grain à petit angle, les dislocations sont séparées par une distance suffisamment grande, tandis que dans les joints de grain à grand angle, les dislocations sont peu écartées et parfois superposées.

Les joints de grain dans le graphène sont formés par des arrangements linéaires de dislocations alignées (5|7) (figure II.20(d)). Cette configuration atomique symétrique est fa-

variable énergétiquement : la déviation de la bissectrice augmente l'énergie de l'interface. L'introduction de joint de grain dans le graphène se traduit par une déformation hors du plan près des joints de grain à faible angle, ce qui réduit la déformation dans le plan au niveau des joints de grain [119].

Les joints de grain dans le hBN se forment par des arrangements linéaires de dislocations (4|8) (figure II.20(e), à gauche). La contrainte et le type de liaison déterminent l'énergie de formation des joints de grain dans le hBN. Les liaisons B-B et N-N dans les dislocations (5|7) (figure II.20(e), à droite) rendent les dislocations (4|8) avec des liaisons B-N énergétiquement préférables, même si l'énergie de déformation du réseau augmente [120]. Les joints de grain dans le MoS₂ sont formés par des arrangements de dislocations (5|7) (figure II.20(f)). Contrairement au hBN les joints de grain dans le MoS₂ ne contiennent que des dislocations (5|7) car la rigidité élevée de flexion du MoS₂ à trois couches exclut la possibilité d'un bouclage hors du plan le long des joints de grain.

Les joints de grain dans le phosphorène sont formés par (4|8) dislocations le long de la direction zigzag (figure II.20(g), à gauche) et (5|7) dislocations le long de la direction armchair (figure II.20(g), à droite). Le phosphorène contenant des joints de grain maintient sa forme planaire en évitant l'enveloppement hors du plan, en raison de sa structure bouclée.

II.4.6 Trou

Les trous dans les matériaux 2D représentent un type de défauts structurels qui peuvent être formés soit par l'assemblage d'un certain nombre de lacunes, soit sous l'effet de l'irradiation par un faisceau d'électrons, en éliminant des clusters atomiques du réseau (figure II.20(h-i)). Une fois qu'un trou est formé, il se développe de manière continue sous le faisceau d'électrons. La taille des trous défectueux peut être contrôlée par le temps d'irradiation du faisceau d'électrons à une tension d'accélération donnée.

Les trous dans le graphène (figure II.20(h)) ont des structures atomiques armchair et zigzag mixtes, et des configurations 5-7 zigzag reconstruites sur les bords. Le graphène présente une forte réactivité sur les bords des trous qui ont des liaisons pendantes. Les bords des trous dans le graphène sont remplis d'adatoms C proches au bout de quelques heures, même dans des conditions d'ultravide [121]. De ce fait, la stabilité des bords des trous par passivation est un point crucial pour l'application du graphène en tant que membranes avec des pores nanométriques.

Dans le hBN, la plupart des défauts de trous présentent une forme triangulaire avec des bords comportant une extrémité N (figure II.20(i)), ce qui est une caractéristique par-

ticulière car le hBN contient deux types d'atomes. La forme triangulaire est maintenue pendant la croissance sous l'irradiation prolongée du faisceau d'électrons. Les bords ont une configuration en forme de zigzag, ce qui est une autre caractéristique spécifique du hBN par rapport aux bords des autres matériaux 2D [121].

Dans ce chapitre, nous avons donné une présentation de la structure de la famille des matériaux bidimensionnels et leurs hétérostructures, en partant du premier matériau qui a été isolé dans la nature (graphène) et quelques dérivés, à savoir les éléments du groupe IV (silicène et germanène), les composés binaires des groupes IV-IV (carbure de silicium) et III-V (nitrure de bore hexagonal), les dichalcogénures de métaux de transition. Les applications potentielles de ces matériaux dans la gestion de la thermique et les dispositifs thermoélectriques sont également discutés. De plus, plusieurs formes de défauts générées lors de la fabrication de nanostructures, notamment les défauts ponctuels, les défauts linéaires, les défauts de motifs et les défauts de surface sont résumés à la fin de ce chapitre.

Transport thermique dans les nanomatériaux

La théorie du transport dans un matériau est consacrée à l'étude de la réponse d'un système à une perturbation extérieure et de relier certains phénomènes macroscopiques et les quantités mesurables correspondantes à leurs explications microscopiques [121]. Dans le cas du transport thermique, le coefficient mesurable est la conductivité thermique κ qui peut être calculée à partir des vibrations d'un réseau solide. La première section est consacrée à la théorie cinétique basé sur l'équation du transport de Boltzmann des phonons. Dans la deuxième section, nous abordons les méthodes d'équilibre (basé sur les relations de Green-Kubo reliant la conductivité thermique et les fluctuations spontanées du flux thermique à l'équilibre) et hors équilibre (application directe de la loi de Fourier) utilisés dans la dynamique moléculaire. Ensuite, la troisième section souligne les principaux paramètres qui ont un impact sur la conductivité thermique des nanomatériaux et dans la dernière, nous rapportons les propriétés des phonons.

III.1 Théorie de base du transport thermique

III.1.1 Introduction aux problèmes du transport thermique

Le transfert de chaleur est un transfert d'énergie thermique dû à une différence de température spatiale [122]. On distingue trois formes de transfert de chaleur. Le premier mode est la conduction qui correspond au cas du transfert de chaleur à travers un milieu stationnaire, qui peut être un solide ou un fluide, lorsqu'on impose un gradient de température. Alors que le mode convection concerne le transfert de chaleur qui se produit

entre une surface et un fluide en mouvement à des températures différentes. Finalement, le troisième mode est le transfert de chaleur par rayonnement thermique, où l'énergie est transmise sous forme d'ondes électromagnétiques.

En effet, les processus qui assurent le transfert de chaleur par conduction sont liés à des phénomènes physiques microscopiques. La conduction peut être considérée comme le transfert d'énergie des particules les plus énergétiques aux particules les moins énergétiques d'un système à cause des interactions entre elles. Afin d'analyser tout phénomène thermique, nous devons commencer par une définition microscopique claire de la température. En considérant un système des atomes, la température est associée en tout point à l'énergie liée au mouvement aléatoire de translation ainsi qu'aux mouvements internes de rotation et de vibration des atomes à proximité du point. Dans ce contexte, les températures élevées sont associées à des énergies des atomes plus importantes.

Pour décrire les processus de conduction thermique, une équation de chaleur est adoptée pour calculer la quantité d'énergie transférée par unité de temps [123]. Cette équation est connue sous le nom de la loi de Fourier :

$$J_x = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (\text{III.1})$$

où J_x est le flux de transfert de chaleur dans la direction x par unité de surface perpendiculaire à la direction de transfert, $\frac{dT}{dx}$ est le gradient de température dans cette direction et le coefficient de proportionnalité κ est une propriété de transport qui dépend du matériau dites conductivité thermique. Le signe " - " est une conséquence du fait que le flux de chaleur circule dans le sens de la réduction de la température, c'est-à-dire des zones chaudes vers les zones froides. L'équation (III.1) peut être écrit sous la forme :

$$\kappa = -\frac{J_x}{\frac{dT}{dx}} \quad (\text{III.2})$$

qui est la définition de la conductivité thermique dans un matériau solide dans la direction x . Des définitions similaires sont associées aux conductivités thermiques dans les directions y et z . Pour un matériau isotrope, la conductivité thermique est indépendante de la direction de transfert, ce qui implique $\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z$. κ dépend de la structure physique du matériau. Si on considère un solide comme un système d'électrons libres et d'atomes liés dans un réseau périodique, le transport de l'énergie thermique peut être dû à deux effets : les électrons libres et les phonons [124]. Si les électrons et les phonons sont les porteurs de la chaleur, la conductivité thermique peut être exprimée par : $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$.

III.1.2 De l'analyse macroscopique à l'analyse microscopique : L'équation de transport de Boltzmann

La théorie cinétique qui donne une description qualitative du transport thermique dans les solides, est représentée par l'équation de transport de Boltzmann [124]. Cette équation s'applique aux solides périodiques loin du point de fusion, où les effets anharmoniques et de désordre peuvent être traités comme une perturbation et fournissent une valeur finie de la conductivité thermique. Les phonons sont traités comme des quasi-particules semi-classiques, qui possèdent des valeurs bien déterminées de position \mathbf{r} , de quantité de mouvement \mathbf{k} et d'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Le principe d'incertitude $|\Delta\mathbf{x}||\Delta\mathbf{k}| \geq 1$ n'est pas considéré dans une description à gros grain qui utilise des paquets d'ondes de phonons avec une vitesse de groupe bien définie $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Pour faciliter les calculs, on considère le cas d'une seule bande avec les équations semi-classiques du mouvement donner par :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (\text{III.3})$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}_{ext} \quad (\text{III.4})$$

Où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est la relation de dispersion des phonons et \mathbf{F}_{ext} représente les champs externes et les durées de vie finies provenant des événements de diffusion. Un des éléments principaux de la théorie est la fonction de distribution $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ qui détermine le nombre de porteurs de quantité de mouvement \mathbf{k} à la position \mathbf{r} . Le flux d'énergie, qui est nécessaire pour le calcul de la conductivité thermique est défini par :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \epsilon_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad (\text{III.5})$$

ce qui permet d'identifier les phonons comme des porteurs d'énergie. L'équation de transport de Boltzmann est une équation d'évolution correspondant à la fonction de distribution des phonons $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. La valeur de cette technique est due à la forme semi-classique simple de l'équation d'évolution. Dans le cas où les champs externes macroscopiques sont

absents, cette équation peut être exprimée comme suit :

$$\dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{diff} + \dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{scatt} = -\mathbf{v}_k \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{scatt} = 0 \quad (III.6)$$

on a imposé la stationnarité assimilant la dérivée totale en temps à zéro. $\dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{diff}$ est la composante de diffusion qui décrit le mouvement dans l'espace dans un régime sans collision, lié à la vitesse de groupe des phonons. La deuxième contribution $\dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{scatt}$, comprend les événements de diffusion avec d'autres phonons, qui peuvent modifier la quantité de mouvement du phonon. Les coefficients de diffusion comprennent tous les effets dynamiques, où les effets quantiques peuvent être introduits par la règle d'or de Fermi [125].

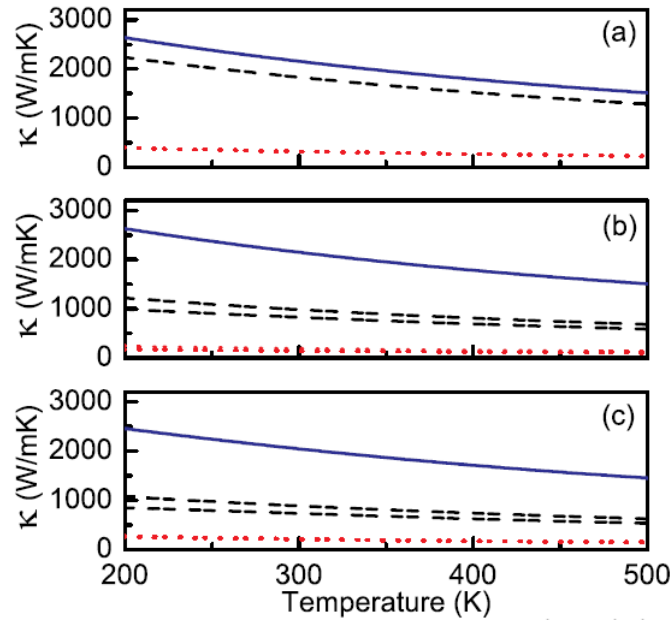


Figure III.1. – Conductivité thermique calculée par l'équation de transport de Boltzmann le long de la direction $\Gamma - M$ du (a) graphène monocouche, (b) graphène bicouche avec un empilement AB, et (c) graphène bicouche avec un empilement AA. Les lignes pointillées et en pointillés correspondent aux branches TA et LA, respectivement, tandis que les lignes continues indiquent la contribution combinée TA+LA. De [129]

Dans la limite des faibles gradients de température, la distribution de non-équilibre est proche de la distribution d'équilibre de Bose-Einstein établie à la température locale : $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}, T(\mathbf{r}))$, avec $f_0(\epsilon, T) = \left(\exp \left[\frac{\epsilon}{k_B T} \right] - 1 \right)^{-1}$. L'approximation du temps de relaxation est l'approximation des termes de diffusion la plus simple :

$$\dot{f}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|_{scatt} = -\frac{f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}, T(\mathbf{r}))}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad (III.7)$$

Il est possible de déterminer $\tau_{\mathbf{k}}$ à l'aide de modèles semi-empiriques [126] ou à partir des premiers principes [125, 127]. Le temps de relaxation est plus élevé que le temps de collision moyen, puisque toutes les collisions ne peuvent pas contribuer à la réduction du flux thermique [128]. Il faut noter que même si l'approximation de temps de relaxation permet de simplifier la résolution de l'équation de transport de Boltzmann, on peut la déduire à partir de l'équation de transport de Boltzmann générale à condition qu'il existe des événements de diffusion élastique [124]. Dans cette approximation, on peut résoudre l'équation de transport de Boltzmann et le flux thermique résultant est défini par :

$$J_i = \sum_j \kappa_{i,j} \partial_j T(\mathbf{r}) \quad (\text{III.8})$$

$$\kappa_{i,j} = \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k},i} v_{\mathbf{k},j} \tau_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \quad (\text{III.9})$$

Où $c_{\mathbf{k}}$ est donnée par :

$$c_{\mathbf{k}} = \frac{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{e k_B T}}{\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{e k_B T} - 1\right)^2} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}^2}{k_B T^2} \quad (\text{III.10})$$

L'équation (III.9) permet de calculer la conductivité thermique en modes de phonons individuels, comme indiqué sur la figure III.1.

III.2 Conductivité thermique dans la dynamique moléculaire

III.2.1 Dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD) : Formalisme de Green-Kubo

Dans les simulations de la dynamique moléculaire à l'équilibre, le théorème de fluctuation-dissipation de la théorie de la réponse linéaire est utilisé afin de fournir la liaison entre la dissipation d'énergie dans les processus irréversibles et les fluctuations thermiques à l'équilibre [130]. Le flux de chaleur dans un solide, exprimé par le vecteur de courant thermique \mathbf{J} , fluctue autour de zéro à l'équilibre. Selon la méthode de Green-Kubo (GK), la conductivité thermique correspond au temps nécessaire pour que ces fluctuations atteignent l'équilibre. Pour un matériau isotrope, la conductivité thermique est déterminée

par la formule suivante :

$$\kappa = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{J}_x(t) \mathbf{J}_x(0) \rangle dt = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle \vec{\mathbf{J}}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (\text{III.11})$$

Où V représente le volume de la boîte de simulation, t est le temps, $\mathbf{J}_x(t)\mathbf{J}_x(0)$ et $\langle \vec{\mathbf{J}}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle$ représentent les fonctions d'auto-corrélation du flux de chaleur (HCACF) dans la direction x et dans toutes les directions, respectivement. Dans le cas des cristaux ayant de libres parcours moyen des phonons importants, la fonction d'auto-corrélation du flux de chaleur diminue lentement. Par conséquent, la conductivité thermique qui dépend de l'intégrale de ces fonction d'auto-corrélation est élevée. Alors que dans les matériaux dont le libre parcours moyen des phonons est faible comme les solides amorphes, les fluctuations thermiques sont rapidement amorties, ce qui conduit à une petite intégrale de la fonction d'auto-corrélation du flux de chaleur et à une faible conductivité thermique [131].

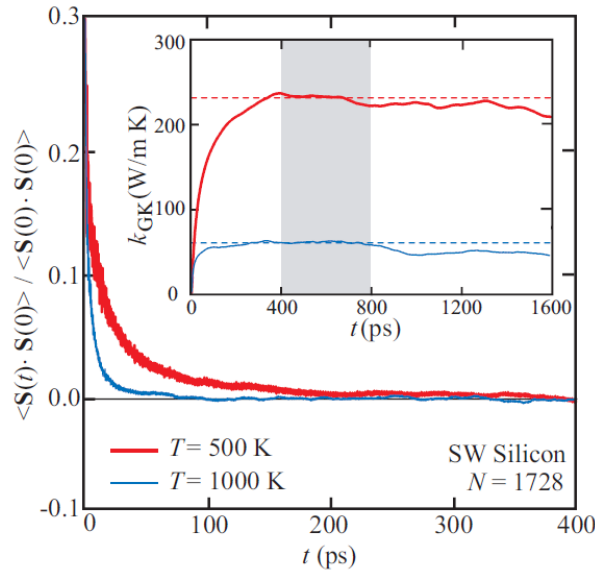


Figure III.2. – Fonction d'auto-corrélation du flux thermique et son intégrale pour le silicium en utilisant la dynamique moléculaire à l'équilibre. De [132]

Dans les calculs, au lieu d'intégrer à l'infini dans l'équation (III.11), la limite supérieure est remplacé par une période de temps finie qui est suffisamment longue pour obtenir les statistiques correctes. L'intégrale continue est également remplacée par une sommation discrète. Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour éviter le choix de la limite supérieure arbitraire [131, 133, 134]. La figure III.2 montre les résultats d'un calcul de Green-Kubo.

III.2.2 Dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD-RNEMD) : Méthode de Müller-Plathe

Les calculs de la dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) et hors équilibre inversée (RNEMD) permettent de calculer la conductivité thermique d'une manière similaire aux mesures expérimentales, soit en imposant un gradient de température dans le système [135], soit en introduisant un flux de chaleur [136], respectivement. Les deux approches permettent de déterminer la conductivité thermique en appliquant la loi de Fourier de conduction (figure III.3). La méthode qui impose un gradient thermique par le contrôle de la température de deux régions du système est simple à appliquer, mais elle nécessite souvent de longues simulations pour obtenir une distribution linéaire de la température en état d'équilibre [135].

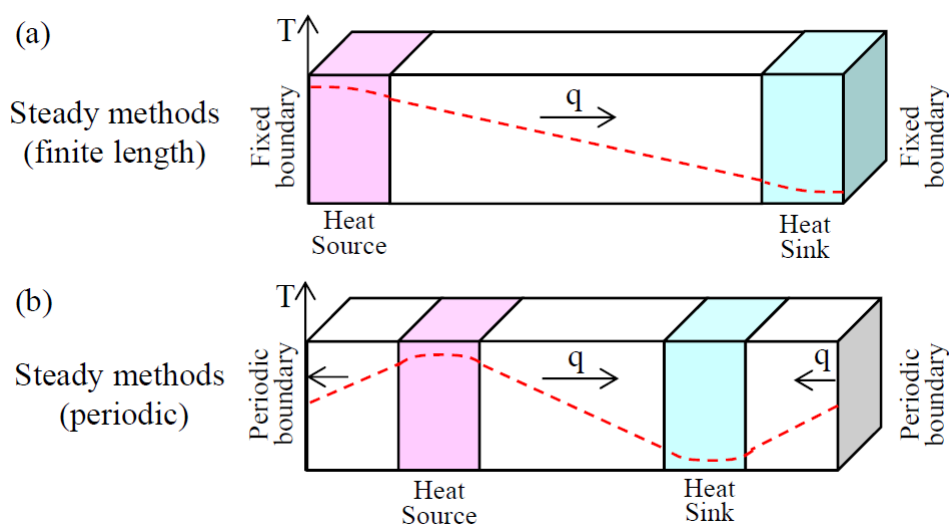


Figure III.3. – Représentation schématisée des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre et hors équilibre inversée pour calculer la conductivité thermique dans (a) un système de longueur finie et (b) un système périodique.

Par contre, la RNEMD ou la méthode de Müller-Plathe utilisée pour déterminer des coefficients de transport est basée sur l'inversion de la représentation expérimentale de cause et d'effet [136]. L'effet, qui est le flux de chaleur, est imposé au système étudié et la cause, qui est le gradient de température, est obtenue à partir de la simulation à l'aide de la loi de Fourier. Pour éviter la présence des perturbations thermiques, il faut diviser le système en un certain nombre de sous-systèmes qui sont choisis assez grands pour réaliser un équilibre thermodynamique local. Cette condition est nécessaire pour définir une température locale et un gradient de température. La méthode de Müller-

Plathe consiste à diviser la boîte de simulation en blocs perpendiculaires à la direction du flux de chaleur. Au cours de la simulation, on évalue les différentes températures pour chaque bloc et on détermine le gradient de température par la méthode des différences finies. La définition de la température locale dans chaque bloc est donné par :

$$T_s = \frac{1}{3N_s k_B} \sum_{n \in s\text{-slab}} \frac{1}{2} m \mathbf{v}_n^2 \quad (\text{III.12})$$

On suppose que chaque atome a la même masse m et N_s est le nombre d'atomes à l'intérieur du bloc s . Les deux blocs qui sont choisies comme le bloc chaud et le bloc froid, sont liées à deux réservoirs thermiques maintenus à des températures différentes. La figure III.4 indique la configuration correspondant à la divisions des blocs utilisée pour appliquer les conditions aux limites périodiques.

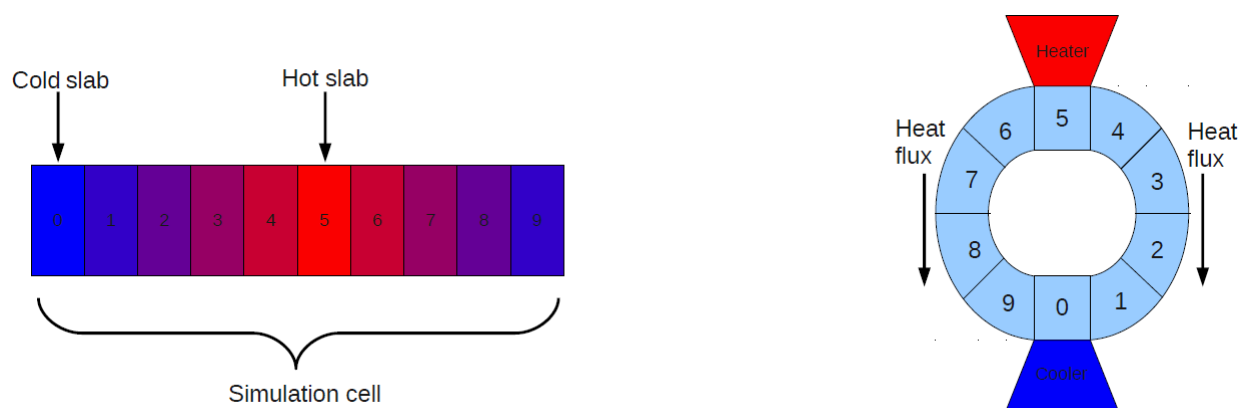


Figure III.4. – Gauche : Exemple d'une division en blocs de la boîte de simulation dans la méthode de Müller-Plathe. À partir du bloc $n = 0$ jusqu'à $n = 5$, la température commence à augmenter, puis elle diminue en passant de $n = 5$ à $n = 9$, pour revenir à sa valeur initiale au bloc $n = 0$. Droite : Configuration correspondant à la division en blocs.

La méthode de Müller-Plathe est caractérisée par la manière dont les réservoirs sont représentés, où un flux d'énergie est produit grâce à une modification des vitesses des atomes du bloc froid et de ceux du bloc chaud, au lieu de fixer deux températures externes. À fin d'appliquer la conservation de la quantité de mouvement, on identifie l'atome le plus chaud du bloc froid et l'atome le plus froid du bloc chaud et on échange leurs vitesses dans des intervalles fixes. Cette méthode permet de produire un flux d'énergie dans le système si l'atome le plus chaud du bloc froid est plus chaud que l'atome le plus froid du bloc froid. Cela se produit si le gradient de température est petit, et la valeur du flux d'énergie obtenu est une fonction de la fréquence de permutation.

L'expression résultante de la conductivité thermique est donnée par :

$$\kappa = - \frac{\sum_{\text{transdf}} \frac{m}{2} (\mathbf{v}_h^2 - \mathbf{v}_c^2)}{2At\nabla T} \quad (\text{III.13})$$

Où t , m , \mathbf{v}_h et \mathbf{v}_c sont respectivement le pas d'intégration, la masse des atomes, les vitesses de l'atome le plus chaud dans le bloc froid et de l'atome le plus froid dans le bloc chaud, et A est la section transversale perpendiculaire à la direction du flux thermique. ∇T est le gradient de température observé. Le facteur deux est dû à la configuration choisie.

Le principe de la méthode de Müller-Plathe repose sur le fait que le flux de chaleur est une quantité caractérisée par des grandes fluctuations, contrairement à la température, qui est une quantité calculée et qui ne fluctue pas de manière aussi importante. Il est donc préférable d'imposer un flux de chaleur au système et de mesurer une température plutôt que d'imposer un gradient de température et de mesurer le flux résultant. La figure III.5 illustre le profil de température mesuré dans un calcul par la méthode de Müller-Plathe.

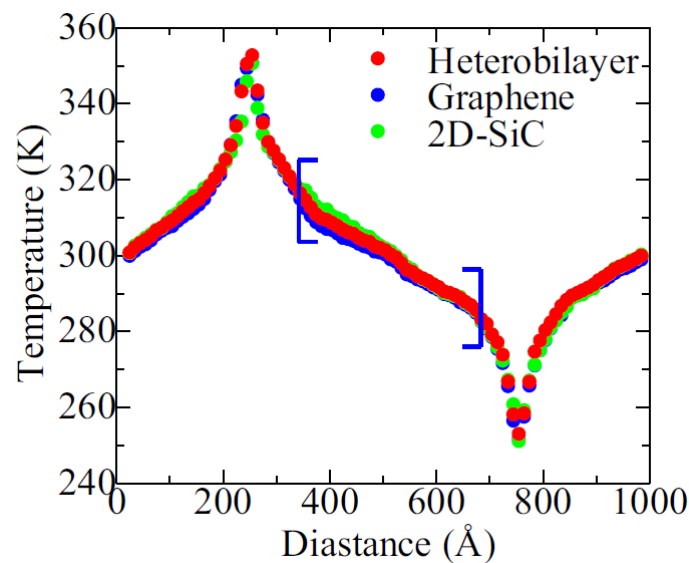


Figure III.5. – Profil de distribution de la température du graphène, du 2D-SiC et de l'hétérostructure de graphène/2D-SiC. De [137].

III.3 Dépendance de la conductivité thermique sur quelques paramètres

Le transport thermique dans les nanomatériaux 2D est très différent de la situation dans les matériaux massifs et dépend de plusieurs paramètres. Les études de conducti-

tivité thermique des matériaux montrent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la température [138, 139]. De plus, les défauts ont également des impacts importants sur la réponse thermique des matériaux [140]. Ces nouveaux comportements présentent une grande signification pour les études fondamentales et les applications technologiques modernes tels que les applications thermoélectriques ou applications de gestion thermique.

III.3.1 Dimension du système

La conductivité thermique en fonction de la dimension rapportée pour les nanotubes de carbone [141], les nanofils de silicium [142] et les nanorubans de graphène (GNR) [143] est un paramètre important pour le développement et la fabrication des nanomatériaux de faible dimension pour des applications potentielles dans les générateurs thermoélectriques et énergétiques à l'échelle nanométrique.

Une caractéristique exceptionnelle du transport thermique du graphène, qui a été prédite par plusieurs travaux théoriques [144–147] et récemment observée expérimentalement [138], est la dépendance de la longueur du système L_x dans la direction du gradient de température. A présent, plusieurs interprétations sont proposées pour un tel comportement de dépendance à la longueur. Avec l'augmentation de la longueur du système, les phonons qui possèdent un libre parcours moyen plus élevé participent au transport thermique, ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité thermique. En conséquence, lorsque la longueur du système est inférieure au libre parcours moyen des phonons, le processus de transport thermique est de nature balistique [148–150]. Ainsi, la conductivité thermique augmente rapidement avec l'augmentation de la longueur du système lorsque la quantité des phonons excités qui participent au processus de transport thermique augmente et que la contribution relative du processus de diffusion aux bords diminue. Cependant, lorsque la longueur du système devient supérieure au libre parcours moyen des phonons, le transport thermique devient diffusif, et la présence d'un grand nombre de phonons excités se traduit par des interactions anharmoniques des phonons importantes [148, 150]. La dépendance de la conductivité thermique de L_x dans la dynamique moléculaire est due à la taille de la boîte de simulation qui empêche les phonons ayant un libre parcours moyen supérieur à la longueur réelle de la boîte [151]. En général, pour obtenir une description correcte de la conductivité thermique intrinsèque, il faut atteindre le régime diffusif en augmentant la longueur de la cellule de simulation pour atteindre une longueur critique L_{diff} . L_{diff} est la longueur nécessaire pour que tous les

phonons deviennent diffusifs, qui varie entre 1 et $10\mu\text{m}$ pour le graphène [152]. Pour la dynamique moléculaire hors équilibre, en plus du phénomène décrit précédemment, la dépendance du conductivité thermique est amplifiée par la présence de thermostats aux bords du système, qui diffusent de manière artificielle les phonons [147].

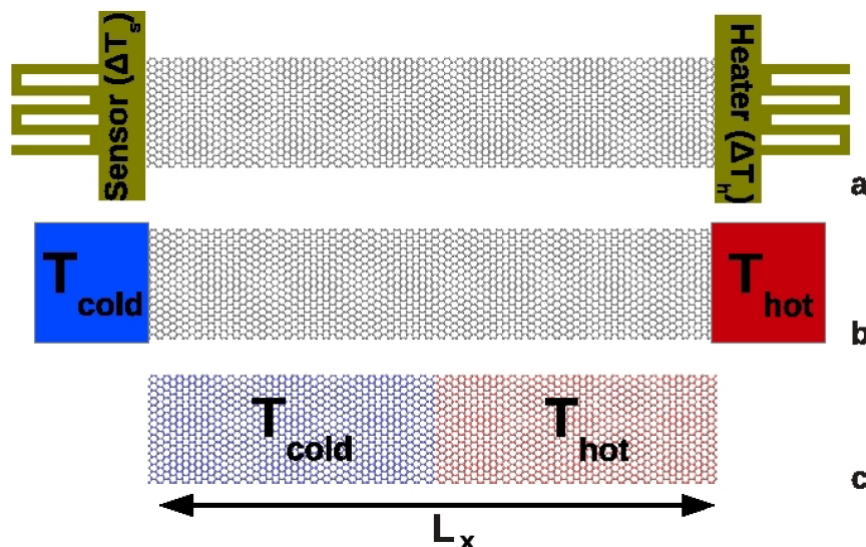


Figure III.6. – Représentation schématique de la longueur caractéristique L_x dans différentes approches : (a) mesures expérimentales de la résistance thermique [138], (b) simulations NEMD [147], (c) simulations AEMD [153].

Une représentation schématique de la longueur caractéristique L_x pour différentes méthodologies est illustrée dans la figure III.6. L_x est la longueur de l'échantillon suspendu entre les deux résistances dans le cas des mesures expérimentales de résistance thermique [138]. L_x correspond à la distance entre les thermostats qui diffusent artificiellement les phonons pour les simulations NEMD [147]. Alors que dans la simulation de la dynamique moléculaire proche de l'équilibre (AEMD), L_x est la dimension réelle de la cellule le long de la direction x .

Récemment, la dépendance de la conductivité thermique par rapport à la taille a été démontrée expérimentalement lors des mesures de la résistance thermique sur des échantillons de graphène suspendus [138]. Plus précisément, le graphène monocouche est placé entre deux membranes SiN, l'une servant de résistance de chauffage R_h et la deuxième jouant le rôle de capteur R_s pour mesurer l'augmentation de température à l'extrémité de l'échantillon (figure III.6(a)). Un courant $\mu\text{A} - DC$ est appliqué à R_h pour produire un effet Joule et ainsi pour augmenter la température par rapport à l'environnement. En même temps, un courant alternatif est utilisé pour mesurer la résistance de R_h . L'effet Joule produit est progressivement dissipée à travers la feuille de graphène, ce qui pro-

voque une augmentation de la température dans la résistance du capteur R_s . En régime permanent, la conductivité thermique de la feuille de graphène peut être déterminée en mesurant la croissance de la température dans R_h et R_s et l'effet Joule appliqué au système de chauffage. Une dépendance logarithmique de la conductivité thermique par rapport à L_x est observée observée pour les longueurs d'échantillon jusqu'à $9\mu\text{m}$.

Bien que les expériences et la théorie s'accordent sur la dépendance de la longueur, la question d'une éventuelle divergence de la conductivité thermique pour $L_x \rightarrow \infty$ reste ouverte. En particulier, selon les modèles théoriques qui ne prennent en compte que les modes de phonons dans le plan et ne tiennent pas compte des modes de flexion hors du plan, une divergence logarithmique de la conductivité thermique par rapport à L_x est prévue à température ambiante [154]. En fait, les modes ZA ont une contribution importante pour la conductivité thermique dans le graphène, alors qu'une description non fiable du transport thermique est obtenue lorsque ces modes ne sont pas considérés. La divergence logarithmique est suggérée dans la référence [138], selon la dynamique moléculaire hors équilibre et les expériences réalisées sur des longueurs d'échantillon de $9\mu\text{m}$. Cette divergence est attribuée à la nature bidimensionnelle des phonons et à leur distribution hors équilibre. Néanmoins, le caractère logarithmique de la conductivité thermique observé pour des longueurs atteignant $9\mu\text{m}$ ne traduit pas nécessairement une conductivité thermique divergente pour L_x .

Dans le même domaine de longueur, le comportement logarithmique est constaté par des simulations de la AEMD avec le potentiel empirique de type Tersoff, et cela même pour un matériau 3D très bien connu comme le silicium. Ce qui implique probablement que cette dépendance de $\kappa(L_x)$, dans le cas des calculs de la AEMD au moins, ne dépend pas de la nature bidimensionnelle particulière du graphène, mais plutôt du régime spécifique de réalisation des mesures.

Par ailleurs, la référence [138] indique que, même en considérant que $\kappa = \kappa(L_x)$ provient d'un régime de transport balistique des phonons dans les échantillons avec $L_x < L_{diff}$, la conductivité thermique devrait quand même atteindre une limite supérieure pour les échantillons suffisamment longs $L_x > L_{diff}$, pour lesquels un régime complètement diffusif peut éventuellement être atteint. Les calculs ont également montré qu'un tel régime diffusif est atteint uniquement pour une longueur d'échantillon de l'ordre du millimètre, ce qui permet de recevoir non seulement des phonons avec un libre parcours moyen de $\sim 1\mu\text{m}$, mais également des excitations collectives. Ces résultats suggèrent l'existence d'un régime hydrodynamique. Dans ce cas, le transport de chaleur est caractérisé par la formation des paquets de phonons qui conservent leur quantité de mouvement. De ce fait, la diffu-

sion de la chaleur est modifiée tant que L_x n'est pas inférieur aux libres parcours moyens de ces excitations de phonons collectifs qui atteignent généralement $\sim 100\mu\text{m}$ [155]. La présence d'un régime purement diffusif dans des systèmes mesurant plusieurs millimètres de longueur reste à confirmer, vu que les simulations de la dynamique moléculaire et les expériences ont exploré à ce jour des échantillons beaucoup plus petits.

III.3.2 Défauts cristallins

Les défauts sont d'une importance cruciale pour la conception des propriétés mécaniques, électroniques, optiques, thermiques et d'autres propriétés nombreuses en science et ingénierie des matériaux. Les défauts des cristaux peuvent généralement être catégorisés en trois types : les défauts ponctuels, les défauts linéaires et les défauts planaires. Les phonons et les vibrations du réseau étant fortement liés, les imperfections du réseau ont un énorme impact sur le transport des phonons.

La présence des défauts ponctuels comme les lacunes et les isotopes peut entraîner des modes localisés autour de la lacune qui peuvent interagir avec les phonons mobiles, surtout avec les phonons optiques qui ont une longueur d'onde plus courte. Termentzidis et al ont examiné la conductivité thermique du matériau thermoélectrique Bi_2Te_3 à température ambiante avec des lacunes de Bi et Te [156]. Comme illustré dans la figure III.7, la conductivité thermique du tellurure de bismuth décroît dans la présence des lacunes de Bi et de Te. Cette réduction est supérieure à 60% lorsque la concentration des lacunes de bismuth est de 5% et dépasse 70% pour une concentration des lacunes de tellure de 4%. Les défauts linéaires, qui se traduisent généralement par des dislocations de bord ou de vis, entraînent une déformation non uniforme des matériaux. Il est assez compliqué de calculer les conductivités thermiques dans les matériaux avec ces dislocations en raison de la nature anisotrope du champ de déplacement. Une dislocation peut généralement être divisée en deux parties : la région de noyau subissant une déformation plastique et ayant un volume limité par le rayon $r = b$, sachant que b est la magnitude du vecteur de Burger, et la région de la coquille avec une déformation élastique qui se produit dans le volume désigné par $r > b$. C'est la méthode bien connue de Klemens qui permet d'estimer l'impact des dislocations sur la conductivité thermique [157]. Selon la théorie de Klemens, la diffusion spécifique par le noyau est faible suite à la petite taille de cette région et peut être modélisée comme une ligne de lacunes. Le temps de relaxation est donné par $1/\tau \propto \omega^3$. Dans la région de la coquille, le champ de déformation possède une très longue portée. Il est possible de déterminer approximativement le temps de relaxation en appliquant la

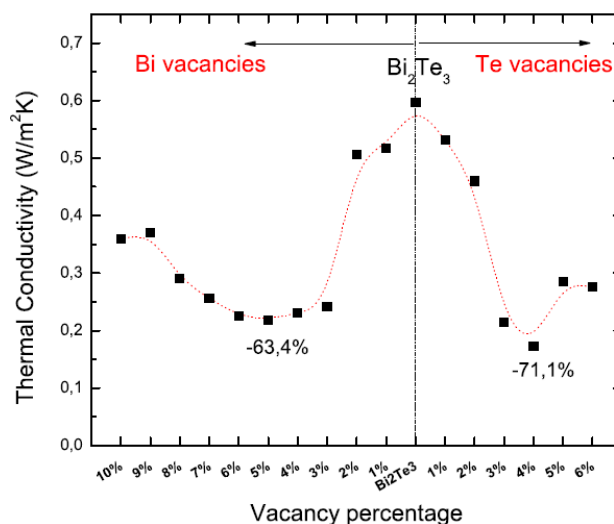


Figure III.7. – Conductivité thermique calculée pour le Bi_2Te_3 défectueux en fonction de la concentration des lacunes. De [156]

théorie élastique par :

$$\frac{1}{\tau} \approx C \rho b^2 q \quad (\text{Dislocation de bord}) \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{1}{\tau} \approx \rho \gamma^2 b^2 \omega \quad (\text{Dislocation de vis}) \quad (\text{III.15})$$

Où C est une constante associée aux propriétés des matériaux, ρ est la densité de dislocation, q et γ sont respectivement le vecteur d'onde et le paramètre de Grüneisen.

Les défauts planaires correspondent à des imperfections cristallines bidimensionnelles de types différents. On peut considérer comme des défauts planaires toute interface ou bordure dans les cristaux, comme les interfaces des hétérostructures. Les défauts planaires permettent de diffuser les phonons de manière efficace car ils présentent une extension en deux dimensions. Ces dernières années, les systèmes contenant des défauts planaires les plus étudiés dans le domaine du transfert de chaleur sont les super-réseaux des hétérostructure, qui consistent en des réseaux périodiques de matériaux alternés où une couche du réseau est constituée de n couches atomiques d'un matériau A et la couche alternée de m couches atomiques d'un matériau B. La conductivité thermique d'un super-réseaux des hétérostructure parallèle en couches est généralement comparable à la moyenne des deux matériaux purs, à condition que les interfaces entre les couches ne présentent pas une forte densité de défauts. Cependant, la mesure la plus intéressante est la conductivité thermique dans le plan transversal, qui peut être inférieure d'un ordre de grandeur aux valeurs des constituants massifs correspondants, et dans certains cas, même inférieure à la

valeur d'un alliage aléatoire avec les mêmes composants en raison des nombreuses dispersions à l'interface [156–159]. Par ailleurs, dans certains super-réseaux, une conductivité thermique minimale est observée pour une longueur de période spécifique [160].

Dans le 4ème chapitre de cette thèse, nous mettrons l'accent sur l'impact des défauts ponctuels tels que les lacunes simples, les lacunes doubles, les lacunes de bord, les défauts de Stone-Wales ainsi que les dislocations sur les phénomènes de transport thermique.

III.4 Phonons

III.4.1 Revue de la littérature

Dans les matériaux, les atomes constitutifs oscillent autour de leur position d'équilibre en raison de la température des atomes de ce système. Ces vibrations correspondent à des ondes élastiques quantifiées qui peuvent être considérées comme des quasi particules ou phonons [161]. Les phonons correspondent aux ondes de vibrations thermiques du réseau qui se propagent dans un matériau. La relation qui lie la fréquence du phonon ω et son vecteur d'onde \mathbf{q} est appelée spectre du phonon ou relation de dispersion du phonon. La dispersion des phonons est une caractéristique physique fondamentale des matériaux, qui permet de déduire et de calculer des quantités thermodynamiques telles que la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

En effet, il existe deux catégories de phonons selon la relation de dispersion des phonons : le mode ou branche dite acoustique (A) quand les atomes vibrent en phase. Ces modes ayant la plus basse fréquence représentent les ondes sonores. Dans le cas où les atomes vibrent en opposition de phase, le mode ou branche dite optique (O). D'autre part, quand les atomes vibrent suivant l'axe de leur liaison, on parle de la polarisation longitudinale (L), et on parle de la polarisation de transverse (T) quand les atomes vibrent dans un plan perpendiculaire (figure III.8). La fréquence des phonons acoustiques tend vers zéro pour les grandes longueurs d'onde, tandis que les phonons optiques ont une fréquence minimale même lorsque leur longueur d'onde est infinie. Pour les branches acoustique et optique, il existe trois polarisations, une longitudinale et deux transversales. En général, si on considère N atomes par maille élémentaire, il y aura trois branches acoustiques et $3(N - 1)$ branches optiques. Le graphène a deux atomes de carbone dans sa maille élémentaire, ce qui donne six branches de phonons dans son spectre de phonons : (i) les phonons acoustiques dans le plan (LA et TA) et les phonons optiques dans le plan (LO et TO) qui

correspondent aux vibrations atomiques dans le plan du graphène, (ii) les phonons acoustiques hors du plan (ZA) et les phonons optiques hors du plan (ZO) qui correspondent aux vibrations atomiques le long de l'axe z et perpendiculaire au plan du graphène. Alors que les modes LA et TA présentent une dispersion linéaire normale autour du point Γ , le mode ZA présente une dispersion quadratique $\omega \sim q^2$.

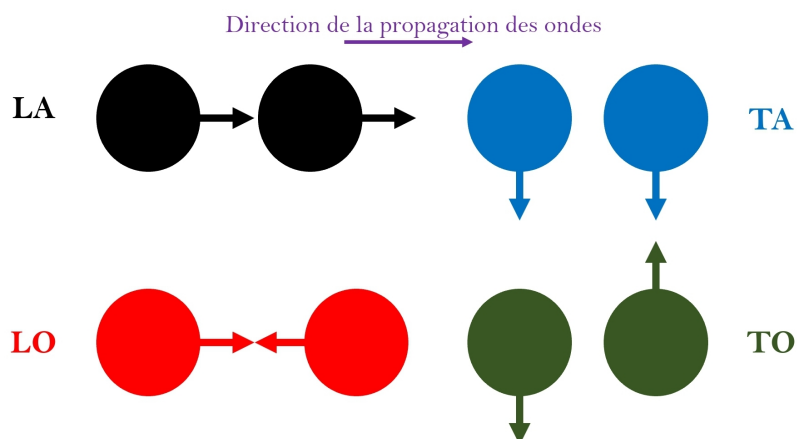


Figure III.8. – Types de mouvements atomiques pour deux atomes dans la maille élémentaire.

Le graphène possède une conductivité thermique exceptionnellement élevée. Selon les études, la conductivité thermique du graphène à température ambiante se situe entre 2000 et 6000W/mK [162–164], dépassant ainsi les résultats mesurés pour le graphite [165] et le diamant [166]. Le graphène multicouches et le graphite sont considérés comme des matériaux en couches, dont les propriétés structurales et élastiques sont anisotropes. Ce type de matériaux est caractérisé par des couches rigides, légèrement empilées les unes sur les autres de façon perpendiculaire. Les couches atomiques du graphite sont formées de séquences bidimensionnelles d'hexagones réguliers (graphène). La distance intracouche est plus petite que la distance intercouche. Cette caractéristique qui est connue dans tous les matériaux en couches, entraîne l'anisotropie des forces de liaison dans ces matériaux [167–170]. Cette anisotropie se traduit par des caractéristiques spécifiques dans les spectres de phonons. Autrement dit, les modes intercouches de faible fréquence et les modes intracouches de haute fréquence caractérisent les relations de dispersion des phonons des matériaux cristallins en couches. Ces caractéristiques apparaissent dans les propriétés physiques qui dépendent des phonons, comme la capacité thermique, la dilatation thermique et la conductivité thermique [171–173].

III.4.2 Théorie des vibrations thermiques

Plusieurs études ont abordé la théorie des vibrations thermiques des atomes de carbone dans le cristal de graphite [174–177]. En raison de la symétrie hexagonale du graphite, la conductivité thermique est indépendante de la direction parallèle au plan basal, c'est-à-dire que les conductivités principales κ_{xx} et κ_{yy} dans le plan sont égales, contrairement à la troisième conductivité principale κ_{zz} [175]. En partant du principe que seule la contribution des phonons doit être prise en compte, les calculs de conductivité thermique sont tous réalisés suivant le modèle de semi-continuum dans lequel la composante $\kappa_{\alpha\beta}^{th}$ du tenseur de la conductivité thermique est défini par [161, 174] :

$$\kappa_{\alpha\beta}^{th} = \sum_{\mathbf{q},p} \left[\frac{\hbar\omega_p(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 \tau_p(\mathbf{q}) \frac{\exp[\hbar\omega_p(\mathbf{q})/k_B T]}{\{\exp[\hbar\omega_p(\mathbf{q})/k_B T] - 1\}^2} \times \{v_p(\mathbf{q})\}_\alpha \{v_p(\mathbf{q})\}_\beta \quad (\text{III.16})$$

Où $\tau_p(\mathbf{q})$ est le temps de relaxation d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} dans la p ième branche vibrationnelle, $\omega_p(\mathbf{q})$ est la fréquence du phonon, $\{v_p(\mathbf{q})\}_\alpha$, $\{v_p(\mathbf{q})\}_\beta$ sont les composantes de la vitesse du phonon dans la direction α , β ($\alpha, \beta = x, y$ ou z), T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann, et \hbar est la constante de Planck réduite. La sommation sur les vecteurs d'onde \mathbf{q} et chaque branche vibrationnelle dans l'équation (III.16) devrait être effectuée sur la zone de Brillouin appropriée. Pour le modèle de semi-continuum appliqué ici, la zone de Brillouin du graphite est remplacée par un cylindre circulaire de hauteur $q_z^{max} = \pi/c$. Dans le cas du graphène, la zone de Brillouin dans le plan $q_x - q_y$ est remplacée par un cercle de surface équivalente dont le rayon de Debye q_a est défini par la relation $\pi^2 q_a^2 = 2\pi A$, où $A = a^2\sqrt{3}/2$ est la surface de la zone de Brillouin du graphène et $q_a = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$ varie dans l'intervalle $0 - q_a^{max} = 4(\pi/3\sqrt{3})^{1/2}/a_{cc}$, avec a_{cc} est la distance atomique entre les plus proches voisins. La sommation est remplacée dans tous les cas par une intégration et q est exprimé en fonction de la fréquence ω_p selon les relations de dispersion des phonons. Dans le formalisme de Callaway, le tenseur de conductivité thermique du réseau est exprimé comme suit [161, 178] :

$$\{\kappa_{\alpha\beta}\}_C = \{\kappa_{\alpha\beta}\}_D + \{\kappa_{\alpha\beta}\}_{N-drift} \quad (\text{III.17})$$

La contribution de conductivité thermique de Debye $\{\kappa_{\alpha\beta}\}_D$ définie par :

$$\{\kappa_{\alpha\beta}\}_D = \frac{\hbar^2}{2A_m k_B T^2} \sum_p \int d\omega \omega_p^2 \{v_p(\omega)\}_\alpha \{v_p(\omega)\}_\beta \times \tau_p(\omega) \bar{n}(\bar{n} + 1) D(\omega_p) \quad (\text{III.18})$$

Où A_m est la surface molaire, \bar{n} est la fonction de distribution de Bose-Einstein et $D(\omega_p)$ est la fonction de densité d'états par mole pour toutes les branches. L'expression de $\{\kappa_{\alpha\beta}\}_{N-drift}$ est donnée par :

$$\{\kappa_{\alpha\beta}\}_{N-drift} = \frac{\hbar^2}{2A_m k_B T} \sum_p \frac{[\int d\omega \mathbf{D}(\omega_p) \omega_p^2 \{v_p(\omega)\}_\alpha \{v_p(\omega)\}_\beta \tau_p \tau_N^{-1} \bar{n}(\bar{n} + 1)]^2}{\int d\omega \mathbf{D}(\omega_p) \omega_p^2 \{v_p(\omega)\}_\alpha \{v_p(\omega)\}_\beta \tau_N^{-1} (1 - \tau_p \tau_N^{-1}) \bar{n}(\bar{n} + 1)} \quad (\text{III.19})$$

Dans les equations ci-dessus, $\tau \equiv \tau_p(\mathbf{q})$ est le temps de relaxation mono-mode pour un phonon de vecteur d'onde q , branche de polarisation \mathbf{p} , et le facteur 1/2 dans les equations (III.18) et (III.19) correspond à la nature de la géométrie bidimensionnelle du graphène. Pour le graphène, le temps de relaxation des phonons dépend de la diffusion des phonons par les frontières, les défauts ponctuels et l'anharmonicité : $\tau = \tau_{bs}^{-1} + \tau_{pd}^{-1} + \tau_{anh}^{-1}$. La contribution anharmonique dominante provient des processus de diffusion de trois phonons de types normal et umklapp : $\tau_{anh}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1}$. La contribution de $\{\kappa_{\alpha\beta}\}_{N-drift}$ provient de la condition de conservation du moment pour les processus de diffusion normale à trois phonons. Le calcul numérique du tenseur de conductivité thermique nécessite donc la connaissance des quantités suivantes du système : $\omega_p(\mathbf{q})$, $\tau_p(\mathbf{q})$, $\{v_p(\mathbf{q})\}_x$ et $\{v_p(\mathbf{q})\}_z$.

Relations de dispersion

Les relations de dispersion des trois modes acoustiques pour le graphite selon le modèle de semi-continuum proposé par Komatsu et Nagamiya sont données par les formules suivantes [179] :

$$\begin{aligned} \omega_{LA}^2 &= v_{LA}^2 (q_x^2 + q_y^2) + \frac{4\zeta}{c^2} \sin^2(cq_z/2) \\ \omega_{TA}^2 &= v_{TA}^2 (q_x^2 + q_y^2) + \frac{4\zeta}{c^2} \sin^2(cq_z/2) \\ \omega_{ZA}^2 &= b^2 (q_x^2 + q_y^2)^2 + 4\mu^2 \sin^2(cq_z/2) + \zeta (q_x^2 + q_y^2) \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

Les indices LA, TA et ZA désignent les vibrations polarisées dans les plans basals et les vibrations des atomes perpendiculaires aux plans, à savoir le mode longitudinal LA dans le plan, le mode transversal TA dans le plan et mode hors plan ou flexural ZA respectivement. v_{LA} et v_{TA} sont les vitesses d'onde, c est la distance entre les couches de graphite, b qui est le paramètre élastique de flexion correspond à la mesure de la résistance du graphène monochouche à la flexion. v_{LA} , v_{TA} , ζ et μ sont exprimés en fonctions des

constantes élastiques C_{ij} et la densité volumique ρ :

$$\begin{aligned} v_{LA} &= [C_{11}/\rho] \\ v_{TA} &= \left[\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho} \right]^{1/2} \\ \zeta &= C_{44}/\rho \\ \mu^2 &= C_{33}/c^2\rho \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Les relations de dispersion des phonons pour le graphène bidimensionnel peuvent être déterminées en utilisant les conditions aux limites : $q_z = 0$ puisque aucune propagation des phonons ne se produit le long de l'axe z ou c . De même, $\zeta = 0$ puisque ce paramètre décrit le mouvement des couches de graphène parallèlement les unes aux autres, alors qu'il n'existe pas dans le graphène bidimensionnel. Les relations de dispersion des phonons pour le graphène (III.20) deviennent :

$$\begin{aligned} \omega_{LA}^2 &= v_{LA}^2 (q_x^2 + q_y^2) \\ \omega_{TA}^2 &= v_{TA}^2 (q_x^2 + q_y^2) \\ \omega_{ZA}^2 &= b^2 (q_x^2 + q_y^2)^2 \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

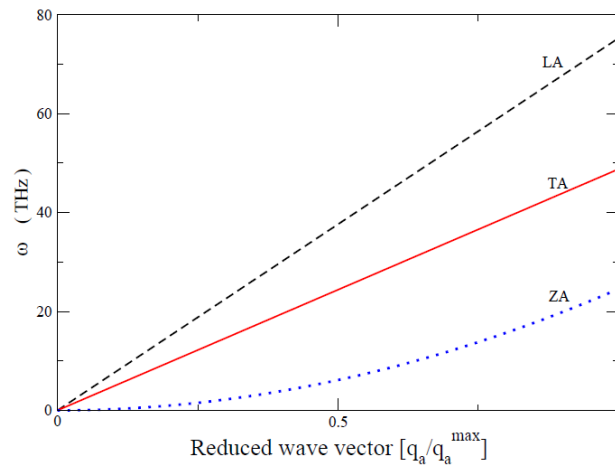


Figure III.9. – Dispersion des phonons acoustiques du graphène. De [180].

Les courbes de dispersion pour le graphène déterminées à partir de l'équation (III.22) sont présentées dans la figure III.9. Les paramètres liés aux relations de dispersion des phonons sont issus des travaux réalisés dans [179]. On peut clairement noter la dispersion quadratique de la branche ZA, qui est une caractéristique des dispersions de phonons des matériaux en couches [181].

Densité d'états des phonons

La densité d'états des phonons (Ph-DOS) d'un système désigne généralement le nombre de niveaux d'énergie autorisés de ce système par unité d'intervalle d'énergie. La Ph-DOS joue un rôle important dans la plupart des phénomènes impliquant les vibrations du réseau, notamment la chaleur spécifique et la conductivité thermique. De plus, la densité d'états des phonons d'un système dépend fortement de ses dimensions physiques. D'après [182], les fonctions de densité d'états des phonons par mole $D(\omega_p)$ pour les différentes branches sont données par :

- Pour $p = LA, TA$ et $\omega \leq \omega_z$:

$$D_p(\omega) = \frac{A_m \omega}{\pi^2 v_p^2} \sin^{-1} \left(\frac{\omega}{\omega_z} \right) \quad (\text{III.23})$$

- Pour $p = LA, TA$ et $\omega \geq \omega_z$:

$$D_p(\omega) = \frac{A_m \omega}{2\pi v_p^2} \quad (\text{III.24})$$

- Pour $p = ZA$ et $\omega \leq \omega'_z$:

$$D_p(\omega) = \frac{A_m}{2\pi^2 b} \left(\frac{\omega}{\omega'_z} \right) \int_0^{\sin^{-1}\{[1+(\zeta^2/4b^2\omega^2)]^{-1/2}\}} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega'_z} \right)^2 \left(1 + \frac{\zeta^2}{4b^2\omega^2} \right) \sin^2 \phi \right]^{-1/2} d\phi \quad (\text{III.25})$$

- Pour $p = ZA$ et $\omega \geq \omega'_z$:

$$D_p(\omega) = \frac{A_m}{2\pi^2 b} \left(1 + \frac{\zeta^2}{4b^2\omega^2} \right)^{-1/2} \int_0^{\pi/2} \left[1 - \left(\frac{\omega'_z}{\omega} \right)^2 \left(1 + \frac{\zeta^2}{4b^2\omega^2} \right)^{-1} \sin^2 \phi \right]^{-1/2} d\phi \quad (\text{III.26})$$

Avec $\omega_z = 2\zeta^{1/2}/c$ et $\omega'_z = 2\mu$. Pour le graphène, nous avons $\mu = \zeta = 0$ puisque les plans des couches sont découplés, et le fait que $q_z = 0$ permet de traduire la nature bidimensionnelle du graphène. La densité d'états des phonons pour le graphène calculée à partir des équations (III.23) à (III.26) est indiqué dans la figure III.10. D'après la figure III.10, il est clair que la densité d'états des phonons ZA est supérieure par rapport à celle des phonons LA et TA jusqu'à environ $24THz$.

Vitesses de groupe des phonons

Les vitesses de groupe des phonons dans les matériaux sont déterminées à partir des relations de dispersion des phonons. Les vitesses $\{v_p(\mathbf{q})\}_{\alpha,\beta}$ dans l'équation (III.16) sont

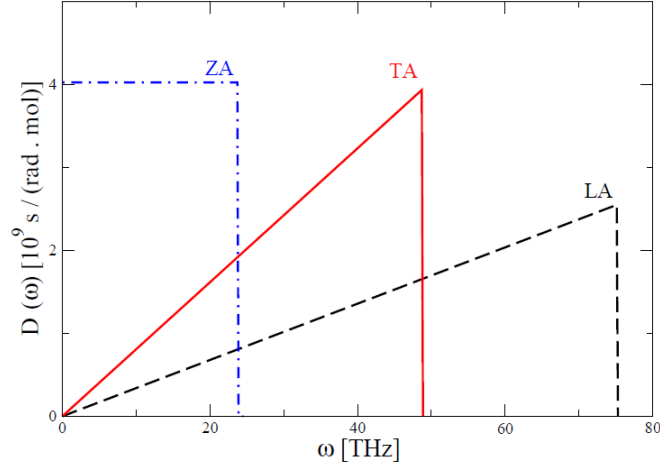


Figure III.10. – Densité d'états des phonons de graphène pour les branches LA, TA et ZA. De [180].

prises comme étant des vitesses de groupe de chaque mode vibratoire et elles sont définies par :

$$\{v_p(\mathbf{q})\}_x = \frac{\partial \omega_p(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_x}, \quad \{v_p(\mathbf{q})\}_z = \frac{\partial \omega_p(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_z} \quad (\text{III.27})$$

Les vitesses de groupe des phonons dans le graphène, dérivées de l'équation (III.22), sont données par :

$$\begin{aligned} (v_1)_x &= v_{LA} \\ (v_2)_x &= v_{TA} \\ (v_3)_a &= 2bq_a = 2\sqrt{b\omega_3} \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

où $(v_1)_x$ et $(v_2)_x$ sont les composantes de vitesse des phonons LA et TA dans le plan basal respectivement et $(v_3)_a$ est la composante de la vitesse des phonons ZA perpendiculaires au plan basal. Les variations de la vitesse des phonons en fonction de la fréquence pour différents modes acoustiques du graphène sont illustrés dans la figure III.11. La vitesse des phonons LA et TA est constante. Par contre la vitesse des phonons ZA est non linéaire suite à la relation de dispersion non linéaire.

Temps de relaxation et diffusion des phonons

Dans les matériaux, la diffusion des phonons est due à des collisions avec des bords, des défauts, des impuretés et d'autres phonons [161]. Des mécanismes de diffusion distincts peuvent dominer à des températures différentes. Le problème majeur du calcul de la conductivité thermique est de déterminer les temps de relaxation τ des différents types de processus de diffusion des phonons. Les processus de diffusion sont généralement

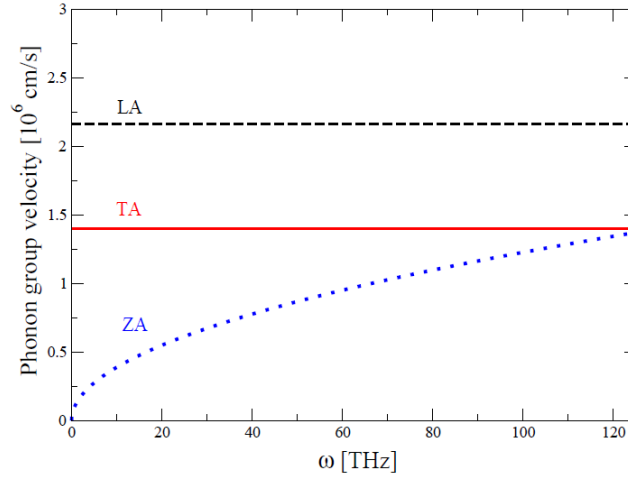


Figure III.11. – Vitesse des phonons pour des modes acoustiques distincts dans le graphène. De [180].

indépendants les uns des autres. D'après la règle de Matthiessen [161], nous avons :

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (\text{III.29})$$

Où τ est la durée de vie d'un phonon, et τ_i^{-1} est la contribution du i ème processus de diffusion. Dans ce qui suit, nous considérons trois mécanismes de diffusion des phonons importants pour nos calculs.

• Diffusion par les frontières

L'effet de la structure géométrique et de la taille ont un effet important sur la valeur du flux thermique [64, 183, 184]. Lorsque les températures sont basses, la longueur d'onde des phonons est comparable aux dimensions du matériau, de sorte qu'ils ne peuvent pas être diffusés à l'intérieur du matériau. Par conséquent, la seule diffusion qui limite le flux de chaleur se produit aux frontières extérieures du cristal. Ce processus est appelé diffusion par les frontières. Le temps de relaxation des phonons τ_{bs}^{-1} résultant de la diffusion par les frontières est exprimé comme suit :

$$\tau_{bs}^{-1} = \frac{v_p}{L} \quad (\text{III.30})$$

où v_p est la vitesse des phonons dans la branche de polarisation p , et L désigne une longueur effective déterminée à partir de la géométrie du système. On suppose qu'il existe des frontières parallèles et perpendiculaires à l'axe hexagonal qui déterminent les longueurs de diffusion L_c et L_a respectivement où chaque phonon peut être diffusé par un type de

frontière ou l'autre. Dans ce cas, le temps de relaxation d'un phonon est donc défini comme suit :

$$\tau_{bs}^{-1} = \frac{L_a}{\{v_p\}_a}; \quad \tau_{bs}^{-1} = \frac{L_c}{\{v_p\}_z} \quad (\text{III.31})$$

La frontière perpendiculaire à l'axe hexagonal est dominante pour la diffusion des phonons pour lesquels $L_a/\{v_p\}_a \gg L_c/\{v_p\}_z$ alors que la frontière parallèle à l'axe hexagonal domine la diffusion des phonons pour lesquels $L_c/\{v_p\}_z \gg L_a/\{v_p\}_a$. Le taux de diffusion par les frontières dépend clairement du mode de phonons impliqué.

•Diffusion par les défauts

Plus la température augmente et se rapproche de l'intervalle où la conductivité thermique a une valeur maximale, plus la longueur d'onde dominante des phonons décroît et devient comparable aux dimensions des défauts du matériau. Dans cet intervalle de température, les défauts, les impuretés et les imperfections du matériau déterminent le libre parcours moyen des phonons et ainsi la conductivité thermique du matériau. Selon [154], le temps de relaxation des phonons pour chaque polarisation p provenant de ces diffusions se traduit par :

$$\tau_{pd}^{-1} = \frac{2\pi c_d \omega^3}{\omega_{p,max}^2} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \quad (\text{III.32})$$

où c_d est la concentration du défaut ponctuel et $\Delta M/M$ est le changement fractionnel de la masse atomique. Dans les matériaux à base de carbone, les défauts ponctuels les plus communs sont les lacunes.

Les matériaux à base de carbone dans la nature sont constitués de deux isotopes stables ^{12}C et ^{13}C avec une abondance de $\sim 99\%$ et $\sim 1\%$ respectivement [185,186]. Le temps de relaxation des phonons lié à la diffusion des isotopes est défini comme suit :

$$\tau_I^{-1} = \frac{2\pi\omega^3}{\omega_{p,max}^2} \left[f_1 \left(\frac{\Delta M_1}{\bar{M}} \right)^2 + f_2 \left(\frac{\Delta M_2}{\bar{M}} \right)^2 \right] \quad (\text{III.33})$$

où τ_I^{-1} est le temps de relaxation de la diffusion par les isotopes, M_1 et M_2 sont les masses atomiques du ^{13}C et ^{12}C respectivement, f_1 et f_2 sont les parties des cellules unitaires ayant les masses M_1 et M_2 , respectivement, et $\bar{M} = \sum_i f_i M_i$ est la masse atomique moyenne.

•Diffusion phonon-phonon

Dans les solides non métalliques, le transport de l'énergie thermique se fait principalement par les phonons. Dans un réseau cristallin parfaitement harmonique et sans défaut, les phonons se propagent sans diffusion, ce qui donne une conductivité thermique infinie. L'anharmonicité du réseau cristallin entraîne une interaction des ondes du réseau entre elles, connue sous le nom de diffusion phonon-phonon. La diffusion la plus simple, ainsi que la plus importante implique trois phonons. En effet, la force des interactions anharmoniques concernant plus que trois phonons est de deux à trois ordres de grandeur plus faible que celle des interactions à trois phonons [187]. Un processus ou une diffusion à trois phonons peut être réparti en deux catégories et deux règles de sélection permettent de déterminer les diffusions à trois phonons autorisées. La première règle de sélection repose sur le principe de conservation de la quantité de mouvement où les vecteurs d'onde des phonons en interaction doivent satisfaire les équations décrites par [161] :

$$\begin{aligned} \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{q}' &= \hbar\mathbf{q}'' + \hbar\mathbf{G} & (\text{catgorie 1}) \\ \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} &= \hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{q}'' & (\text{catgorie 2}) \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

où \mathbf{G} est un vecteur de réseau réciproque. La deuxième règle de sélection est dérivée de la loi de conservation de l'énergie :

$$\begin{aligned} \hbar\omega(\mathbf{q}p) + \hbar\omega(\mathbf{q}'p') &= \hbar\omega(\mathbf{q}''p'') & (\text{catgorie 1}) \\ \hbar\omega(\mathbf{q}p) &= \hbar\omega(\mathbf{q}'p') + \hbar\omega(\mathbf{q}''p'') & (\text{catgorie 2}) \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Dans la catégorie 1, un phonon ($\mathbf{q}p$) est en interaction avec un autre phonon ($\mathbf{q}'p'$), s'annihilent et donnent lieu à la création d'un troisième phonon ($\mathbf{q}''p''$). En catégorie 2, l'annihilation du phonon ($\mathbf{q}p$) entraîne la production de deux autres phonons ($\mathbf{q}'p'$) et ($\mathbf{q}''p''$). On parle d'un processus normal ou diffusion normal (N) lorsque le vecteur d'onde produit peut se situer à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Dans le cas où le vecteur d'onde produit est à l'extérieur de la première zone de Brillouin, la diffusion est dite Umklapp (U), et à l'aide d'un vecteur réciproque de réseau approprié G , le vecteur peut revenir dans la zone de Brillouin comme il est indiqué sur la figure III.12. La diffusion N est une diffusion qui conserve le moment, contrairement à la diffusion U.

Dès que la présence d'un gradient thermique est confirmée dans un matériau, la chaleur continue de circuler même sans gradient thermique, à condition que seule la diffusion normal permet de diffuser les phonons. Une telle condition signifie une résistance thermique nulle ou une conductivité thermique infinie. Au contraire, la diffusion d'Umklapp provoque un changement total du vecteur d'onde des phonons, ce qui entraîne une ré-

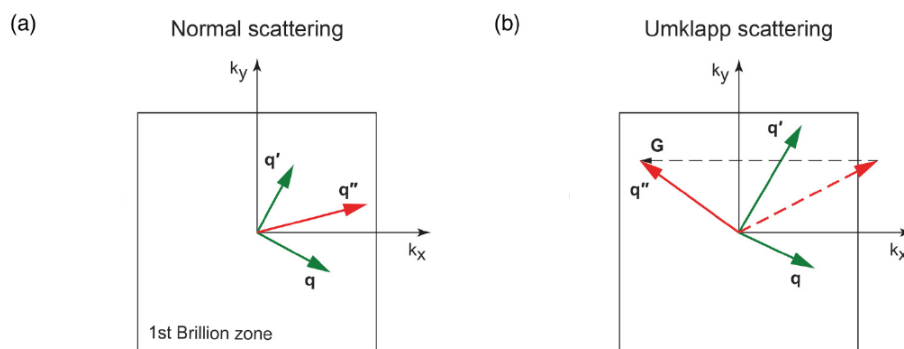


Figure III.12. – Représentation schématique des processus de (a) diffusion normale (N) et (b) diffusion d’Umklapp (U).

sistance thermique. La figure III.13 illustre le comportement universel de la conductivité thermique de la plupart des matériaux non métalliques par rapport à la température. Cette figure récapitule les différents mécanismes de diffusion des phonons ainsi que leur niveau de dominance.

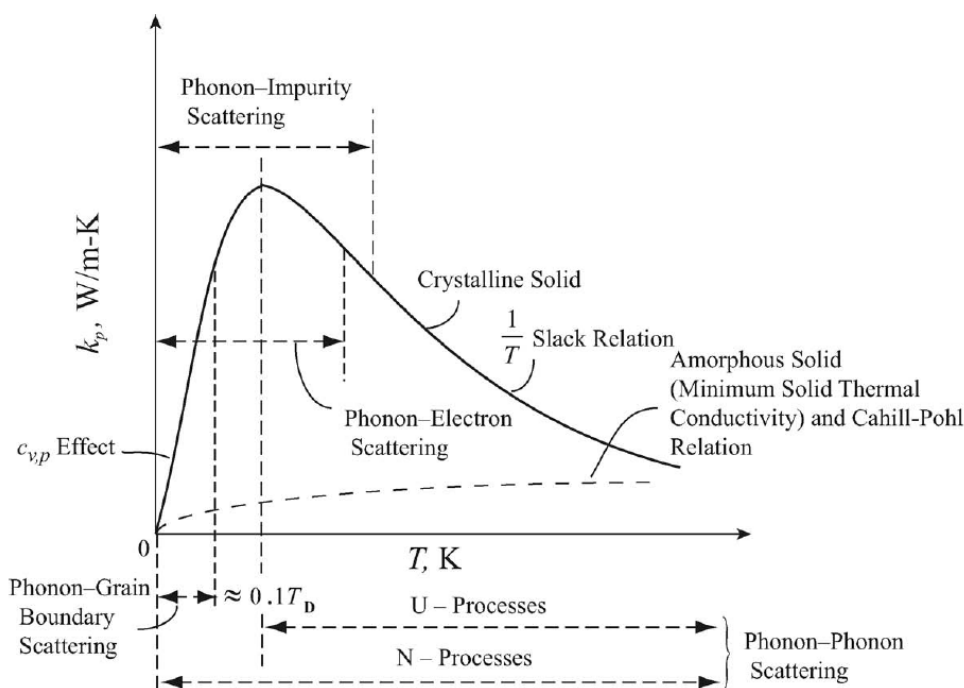


Figure III.13. – Mécanismes importants ou dominants de diffusion des phonons dans les variations de la conductivité thermique en fonction de la température.

Il est possible d’obtenir des expressions pour les temps de relaxation anharmoniques des phonons en appliquant la théorie des perturbations dépendantes du temps de premier ordre [64, 161]. Pour ce faire, il faut connaître les termes anharmoniques cubiques dans le potentiel et prendre soigneusement en compte la combinaison autorisée des modes de

phonons pour les diffusion normal (N) et umklapp (U) en tenant compte des règles de sélection du moment et de l'énergie. Cette approche est généralement très exigeante, surtout dans le cas du graphène dont le comportement de dispersion de la branche ZA est non linéaire. Callaway a expliqué que la conservation de la quantité de mouvement de la diffusion normale est un élément crucial du processus de conduction thermique du réseau et que sa contribution doit être ajoutée à la diffusion d'Umklapp [178]. Donc le temps de relaxation de diffusion anharmonique est défini comme suit :

$$\tau_{anh}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} \quad (III.36)$$

Avec τ_N^{-1} et τ_U^{-1} sont les temps de relaxation pour la diffusion des phonon normale et Umklapp, respectivement. Ils sont exprimés mathématiquement selon les formules suivantes :

$$\tau_N^{-1} = B_N \omega^2 T^3 \quad (III.37)$$

$$\tau_U^{-1} = B'_U \omega^2 T^3 \quad (III.38)$$

En partant du principe que les diffusions Normale et Umklapp possèdent une dépendance de fréquence similaire, on utilise la forme à basse température du temps de relaxation anharmonique donné par [178] :

$$\begin{aligned} \tau_{anh}^{-1} &= [B_N + B'_U] \omega^2 T^3 \\ &= [B_N + B_U \exp(-\bar{\Theta}/\alpha T)] \omega^2 T^3 \end{aligned} \quad (III.39)$$

avec B_U est un paramètre pour la diffusion d'Umklapp à trois phonons, $\bar{\Theta}$ est la température moyenne de Debye pour toutes les branches acoustiques et α est une constante. Le facteur exponentiel présent dans l'expression de τ_U^{-1} concorde avec le fait que la diffusion d'Umklapp est bloqué à des températures très basses.

III.4.3 Propriétés des phonons dérivées de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est très utile pour obtenir des courbes de dispersion des phonons et des densités d'états des phonons, valides pour des températures finies. Cette méthode présente certains avantages : les interactions anharmoniques entre les atomes sont prises en compte de manière implicite, vu qu'elle est basée sur le traitement des

trajectoires atomiques.

Densité d'état des phonons (Ph-DOS)

Il existe deux méthodes pour le calcul de la Ph-DOS à partir des simulations de la dynamique moléculaire : la méthode de la fonction de Green (FG) [188] et la fonction d'autocorrélation de la vitesse (FACV) [189].

• Méthode de la fonction de Green (FG)

La méthode de la fonction de Green permet d'observer les déplacements des atomes d'un système au cours d'une simulation et de calculer la matrice dynamique à l'aide d'approximations quasi-harmoniques, qui sert à déterminer la densité d'état des phonons (Ph-DOS). On utilise le théorème de fluctuation-dissipation pour calculer la matrice dynamique [188], qui sert à établir un lien entre les déplacements des atomes dus à la vibration thermique, \mathbf{u} , et les fonctions de Green élastiques [190]. La fonction de Green dans l'espace réciproque est exprimée comme :

$$\tilde{\mathbf{G}}_{\mu\nu}^{kl,k'l'}(\mathbf{q}) = \left\langle \tilde{\mathbf{u}}_{\mu}^k(\mathbf{q}) \cdot \tilde{\mathbf{u}}_{\nu}^{k'*}(\mathbf{q}) \right\rangle \quad (\text{III.40})$$

où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne d'ensemble et $*$ indique le conjugué complexe. Pour un atome k , le déplacement dans l'espace réciproque $\tilde{\mathbf{u}}_{\mu}^k$ dans la direction μ est déterminé par la transformée de Fourier discrète des déplacements dans l'espace réel comme suit :

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\mu}^k(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_l \mathbf{u}_{\mu}^{kl} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \quad (\text{III.41})$$

Si $\tilde{\Phi}$ est la transformée de Fourier de la matrice de la constante de force dans l'espace réel, la matrice dynamique peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\mathbf{D}_{\mu\nu}^{k,k'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m'_k}} \tilde{\Phi}_{\mu\nu}^{kl,k'l'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m'_k}} k_b T \left[\tilde{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q}) \right]_{\mu\nu}^{kk'} \quad (\text{III.42})$$

La résolution des valeurs propres de $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{k,k'}$ permet d'obtenir les fréquences des phonons en fonction de \mathbf{q} . Pour calculer la densité d'états des phonons, il suffit de trouver les fréquences associées aux vecteurs d'onde et de les utiliser pour réaliser un histogramme.

- **Fonction d'autocorrélation de la vitesse (FACV)**

La fonction d'autocorrélation de la vitesse est une mesure de la façon dont les vitesses des atomes d'un système changent par rapport à un état initial. Elle donne essentiellement des informations sur le temps de relaxation d'un système. L'autocorrélation de vitesse normalisée est définie par [191] :

$$VACF(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t+t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{t_0} \mathbf{v}_j(t+t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0)}{\sum_{j=1}^N \sum_{t_0} \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0)} \quad (\text{III.43})$$

où $\mathbf{v}(t)$ est le vecteur vitesse d'un atome j au temps t . $\langle \dots \rangle$ correspond à une moyenne de toutes les particules N et des temps initiaux t_0 .

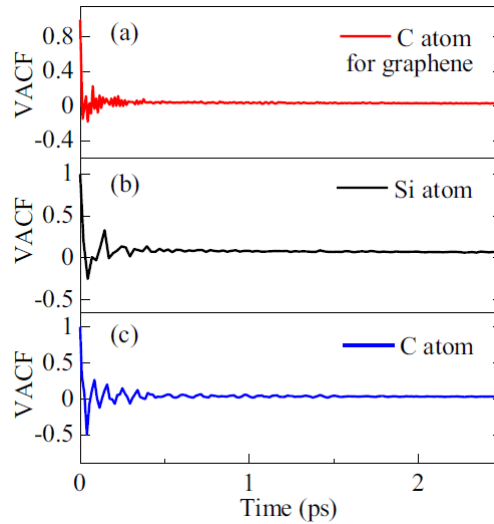


Figure III.14. – Fonction d'autocorrélation de vitesse (FACV) pour (a) le graphène, (b) et (c) les atomes Si et C pour le SiC 2D respectivement. De [137].

Par définition, la FACV est égal à 1 lorsque $t = 0$. Pour un temps t assez grand, aucune corrélation ne peut exister entre la vitesse initiale et la vitesse actuelle, ce qui fait que la FACV tend vers 0 lorsque t tend vers l'infini. La méthode par laquelle les vitesses deviennent décorréliées par rapport au temps dépend des forces qui agissent sur le système et ses composants. La figure III.14 présente un exemple de la FACV calculée pour le graphène et SiC 2D. En effet, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, et leur vitesse s'inverse à la fin de chaque oscillation, ce qui provoque le creux initial sous zéro de la FACV. Ces mouvements de va-et-vient se poursuivent, ce qui produisent des

oscillations. Néanmoins, l'oscillation diminue sous l'effet des forces exercées par les atomes voisins avec le temps, ce qui empêche le mouvement harmonique simple.

On peut représenter les vibrations des atomes comme une superposition d'ondes dont les fréquences sont proportionnelles aux racines carrées des valeurs propres de la matrice dynamique représentée par :

$$\omega^2(\mathbf{q})e_\mu^k = \sum_{k',\nu} \mathbf{D}_{\mu,\nu}^{k,k'}(\mathbf{q})e_\nu^{k'} \mathbf{q} \quad (\text{III.44})$$

où $e(\mathbf{q})$ est le vecteur de polarisation, μ et $\nu \in \{x, y, z\}$ représentent les directions cartésiennes, et q désigne le vecteur d'onde des phonons. La FACV correspond à une superposition d'ondes sinusoïdales. La décomposition de la FACV en un ensemble de courbes sinusoïdales par la transformée de Fourier permet de trouver les fréquences des phonons qui la constituent [189]. Donc, la Ph-DOS est définie par :

$$g(\omega) = \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_j(0) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle} e^{i\omega t} dt \quad (\text{III.45})$$

La Ph-DOS est un moyen de comprendre la quantité d'énergie transportée par les phonons dans un système. Dans l'analyse du Ph-DOS, l'intervalle de fréquences et l'amplitude des pics sont prises en compte. Lorsque la valeur du PDOS est élevée, cela signifie qu'un phonon occupe un état plus élevé à une fréquence ω particulier, tandis qu'une valeur nulle signifie qu'il n'existe pas de phonon à cette fréquence du système. La figure III.15 présente un exemple de Ph-DOS pour le graphène et le stanène.

Relations de dispersion des phonons

On obtient les relations de dispersions des phonons par la diagonalisation de la matrice dynamique calculée à partir des simulations de la dynamique moléculaire basées sur la théorie de la dissipation des fluctuations pour un groupe d'atomes. Considérant un cristal comportant N mailles élémentaires. Chaque maille élémentaire est déterminée par trois vecteurs linéairement indépendants \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 formant un parallélépipède, qui contient K base d'atomes indiqués par l'indice $k = 1, 2, \dots, K$. En effet, il est préférable de mesurer le couplage élastique effectif dans l'espace réciproque, au lieu de calculer les constantes de ressort effectives entre les atomes dans l'espace réel.

Si \mathbf{u}^k est un vecteur de déplacement d'un atome k dans l'espace réel, sa transformée de Fourier est définie par l'équation (III.41). Selon la théorie de la fluctuation-dissipation, les

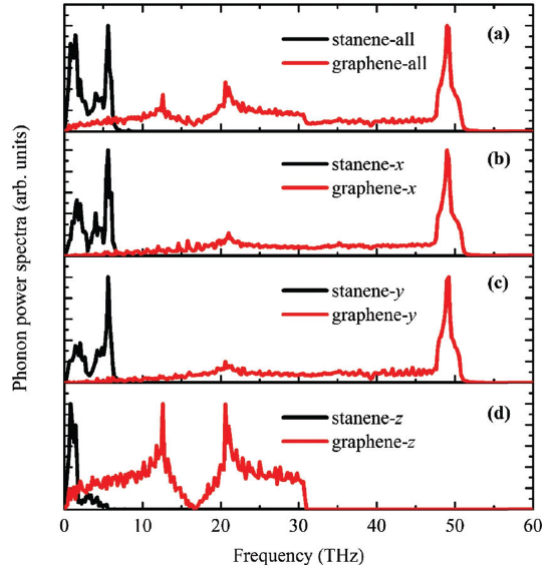


Figure III.15. – Densité d'états des phonons pour (a) l'ensemble, (b) la direction x, (c) la direction y et (d) la direction z du graphène et du stanène. De [139].

coefficients de la constante de force du système dans l'espace réciproque sont déterminés par [190, 192] :

$$\tilde{\Phi}_{\mu\nu}^{kl,k'l'}(\mathbf{q}) = k_b T \left[\tilde{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q}) \right]_{\mu\nu}^{kk'} \quad (\text{III.46})$$

où $\tilde{\mathbf{G}}$ est les coefficients des fonctions de Green définis par l'équation(III.40). Une autre façon de mesurer les coefficients des fonctions de Green est par la formule suivante :

$$\tilde{\mathbf{G}}_{\mu\nu}^{kl,k'l'}(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{R}_{\mu}^k(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_{\nu}^{*k'}(\mathbf{q}) \rangle - \langle \mathbf{R}_{\mu}^k(\mathbf{q}) \rangle \cdot \langle \mathbf{R}_{\nu}^{*k'}(\mathbf{q}) \rangle \quad (\text{III.47})$$

Avec \mathbf{R} représentant les positions instantanées des atomes, et $\langle \mathbf{R} \rangle$ représentant les positions atomiques moyennes. La matrice inverse de corrélation des déplacements atomiques divisée par l'énergie thermique peut être traduite en tant que constantes de force renormalisées dans l'espace réciproque.

Lorsque la matrice des constantes de force est connue, la matrice dynamique D est obtenue par l'équation (III.42), dont les valeurs propres correspondent exactement aux fréquences des phonons en \mathbf{q} . La courbe de dispersion du graphène en utilisant le potentiel de type Tersoff est donnée par la figure III.16.

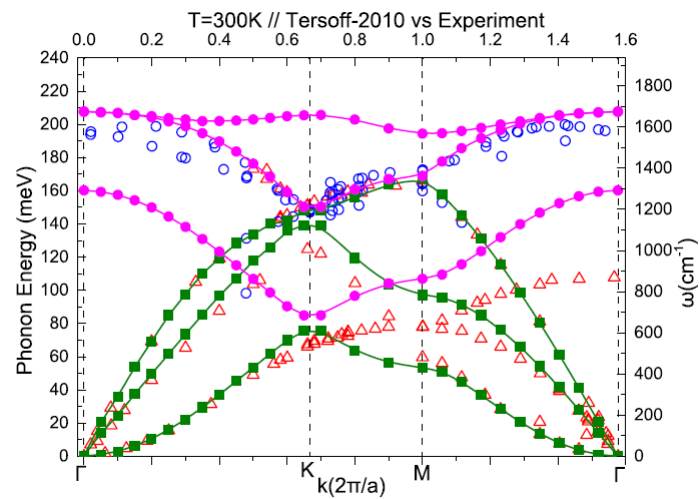


Figure III.16. – Courbes de dispersion des phonons du graphène obtenues en utilisant le potentiel de Tersoff à $T = 300$ K. Les cercles et les carrés pleins correspondent aux résultats numériques des branches optique et acoustique, respectivement. De [193].

Résultats : contributions

Ce chapitre comporte nos contributions et résultats de recherche sur le comportement et transport thermique des structures multicouches à base de graphène, hBN et SiC afin de les utiliser dans des applications de la gestion thermique et dans les dispositifs thermoélectriques. Nous mettrons l'accent sur l'étude des propriétés structurales, thermiques ainsi que l'effet de défauts par la méthode de la dynamique moléculaire.

IV.1 Contribution I : Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers : Journal : Materials Chemistry and Physics, 242, 122474, (2020).

IV.1.1 Résumé

Les matériaux bidimensionnels sont connus par leurs propriétés exceptionnelles qui sont essentielles pour des applications dans plusieurs domaines. Ce travail a été réalisé dans le but d'étudier la stabilité thermique, les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux bidimensionnels en nid d'abeille, à savoir le hBN, le SiC et le SiGe, en utilisant la dynamique moléculaire. En raison du signe du coefficient de dilatation thermique, le paramètre de maille et la distance interatomique de ces matériaux diminuent avec la température. L'énergie de formation des défauts ainsi que la magnitude des ondulations thermiquement excitées pour ces matériaux montrent une augmentation significative à des températures plus élevées, du fait de l'augmentation de la distance interatomique et

des vitesses des atomes, résultant en une énergie cinétique plus élevée. Par conséquent, les ondulations thermiques sont liées à l'expansion thermique. D'autre part, la présence des défauts renforce le déplacement quadratique moyen, ce qui entraîne une modification des structures cristallographiques et change les propriétés physiques des matériaux 2D. La stabilité thermique de ces nouveaux matériaux en nid d'abeille les rend adaptés à des applications à haute température.

IV.1.2 Contenu

Introduction

Les matériaux en nid d'abeille d'épaisseur atomique ont attiré beaucoup d'attention depuis la découverte du graphène, vu leurs propriétés uniques et leurs applications potentielles. En plus du graphène [1], un intérêt considérable a été accordé aux autres éléments des groupes IV-IV et aux composés binaires III-V et II-VI. Le carbure de silicium (SiC), le silicium-germanium (SiGe) et le nitrure de bore hexagonal (hBN) représentent une nouvelle génération de structures analogues au graphène qui couvrent toute la gamme des structures électroniques, du métal à l'isolant [2,3]. Ces matériaux se caractérisent par une grande surface spécifique [4] et un module d'Young élevé [5]. En particulier, ces matériaux émergents offrent de nombreuses applications dans les domaines de l'optoélectronique et de la spintronique [6].

Le hBN présente une structure de réseau similaire à celle du graphène, avec un décalage de réseau de moins de 1.7% [7]. Dans la cellule en nid d'abeille, le bore et l'azote forment des liaisons ioniques, ce qui est différent des liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le graphène [8,9]. Le h-BN est un matériau isolant à large gap direct et possède des propriétés mécaniques et thermiques excellentes. Plus précisément, il possède un module de Young moyen de 0.865 TPa et une résistance à la rupture de 70.5 GPa [10]. Il montre une faible constante diélectrique, une température d'anti-oxydation élevée en comparaison avec le graphène, une conductivité thermique élevée, et à 2700°C, il reste stable dans un environnement inerte [11-13]. Grâce à ses propriétés remarquables, le h-BN offre de nombreuses fonctionnalités dans les micro et nanodispositifs [14-19].

Les défauts, tels que les interstitiels et les lacunes, dans le réseau du hBN donnent lieu à des caractéristiques particulières et à des transformations de phase au niveau de la spectroscopie des rayons X [20,21]. Les défauts de Stone-Wales, qui impliquent des déplacements importants d'atomes hors du plan, renforcent la tendance des couches à se plier

en d'autres nanostructures à base de carbone [22] et réduisent l'énergie de séparation dans les nanorubans de BN [23]. Les lacunes et le défaut de Stone-Wales réduisent le module élastique des nanotubes de BN [24].

En plus du hBN, nous allons nous concentrer sur les hybrides à base de Si, en particulier les hybrides SiC et SiGe. Le SiC a été produit par la méthode d'exfoliation liquide d'un SiC wurtzite d'une épaisseur de $0.5 - 1.5\text{nm}$ [25]. Il a également été synthétisé avec succès par la réaction entre une poudre de graphène et du silicium à haute température [26]. Le SiC est un semi-conducteur binaire des groupes IV-IV, avec une bande interdite directe [27-29] et une énergie de liaison des excitons de 2.0eV [30]. Le SiC montre une photoluminescence améliorée en comparaison avec ses homologues sphalérite 3C-SiC et wurtzite 2H-SiC. Le SiC présente une rigidité élevée dans le plan ainsi qu'un moment magnétique lorsqu'on enlève un seul atome de Si de la structure ou lorsqu'on substitue des atomes de Si ou de C [31].

Contrairement à ses homologues hBN et SiC, qui présentent une structure de réseau parfaitement planaire, le SiGe se stabilise lorsqu'il présente une structure en nid d'abeille faiblement bouclée [32]. L'énergie cohésive correspondante et le spectre des phonons du SiGe indiquent une meilleure stabilité énergétique et cinétique que celle du germanène pur [33]. La structure de bande de SiGe montre une dispersion de bande linéaire avec un cône de Dirac au point K avec un gap direct de 15meV [34]. La vitesse de Fermi trouvée dans SiGe est comparable à celle des feuilles de silicène et de germanène 2D [33].

L'effet des ondulations sur les constantes élastiques dépendant de la température des matériaux hybrides 2D a été étudié à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, en utilisant la méthode de fluctuation des contraintes [35,36]. Pour le hBN, l'augmentation de sa rigidité de flexion avec la température présente un comportement analogue à celui du graphène [37]. Il a également été constaté que le hBN a un coefficient de dilatation thermique positif et que son paramètre de Gruneisen est égal à 0.89 [38]. La résistance à la rupture et la déformation du silicène sont beaucoup plus élevées que celles du silicium massif et elles diminuent à haute température mais augmentent à un taux de déformation élevé [39]. L'élimination de la chaleur dans les micro-dispositifs à base de graphène/h-BN montre les capacités de dissipation de la chaleur nécessaires à la conception de nouveaux matériaux électroniques [40].

Bien que l'étude des propriétés physiques des feuilles de nitrure de bore hexagonal par dynamique moléculaire a donné des résultats intéressants, aucune étude complète des effets de la température basée sur cette approche existe pour les hybrides des groupes IV-IV tels que SiC et SiGe. Ce travail vise à fournir une compréhension fondamentale du contrôle

des propriétés thermiques par la vibration des atomes, qui est un facteur déterminant pour la conception et la fabrication sophistiquée des futurs dispositifs électroniques. Dans cette étude, nous abordons la stabilité structurale, les propriétés thermiques et vibrationnelles et la formation de défauts dans des structures similaires au graphène, notamment hBN, SiC et SiGe en utilisant la dynamique moléculaire (MD) basée sur une description classique des interactions interatomiques. Le paramètre de maille et la distance interatomique de ces matériaux en nid d'abeille diminuent, ainsi que la largeur des pics de la FDR, lorsque la température augmente. La présence des lacunes entraîne une augmentation de l'énergie totale/atome et des fluctuations de hauteur. Grâce à leur stabilité thermique, le BN, le SiC et le SiGe sont appropriés pour des applications à haute température.

Méthodologie de simulation

Dans les simulations par la DM, le potentiel de type Tersoff [41] est généralement utilisé pour modéliser les interactions interatomiques dans les matériaux tels que Si, Ge, C, B, N et les matériaux hybrides. Dans cette étude, le logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [42] est utilisé pour exécuter toutes les simulations de DM. Pour représenter l'interaction entre les atomes de hBN, SiC et SiGe dans une structure en nid d'abeille et pour reproduire les propriétés structurales, thermiques et vibrationnelles de ces feuilles [41], le potentiel interatomique de Tersoff est employé. Notre optimisation des paramètres du potentiel de Tersoff donne les valeurs suivantes pour BN, SiC et SiGe à savoir B : 340.0, 432.154 et 444.7177 eV, h : -0.89, -0.3395 et -0.5982, R : 1.95, 2.3572 et 2.8995 Å, S : 0.05, 2.6626 et 3.1996 Å.

Afin d'étudier la stabilité thermique et la dilatation du réseau des matériaux hybrides, nous avons effectué des simulations en partant des feuilles planes composées de $n = 9800$ atomes. Dans le cas des défauts, des feuilles plus petites contenant $n = 1296$ atomes ont été utilisées. Nous avons employé des conditions aux limites périodiques pour éviter les effets de surface. Tout d'abord, nous avons relaxé les géométries initiales en utilisant un algorithme de gradient conjugué, puis nous avons utilisé les thermostats et barostats à chaîne de type Nose-Hoover pour contrôler la température et la pression pendant 400 000 pas d'intégration avec $\Delta t = 0.1 fs$. L'intégration a été réalisée en utilisant l'algorithme standard de Verlet à deux pas. Les vitesses des atomes sont initialisées avec une distribution gaussienne autour de la vitesse qui correspond à la température désirée. Le pas d'intégration de toutes les simulations a été fixé à 0.5 fs. L'algorithme standard de Verlet

à deux pas a été utilisé pour intégrer les équations classiques du mouvement de Newton. On a pris une épaisseur de 4Å pour les 3 hybrides et la température a été augmentée de 0 à environ 2000 K.

Le potentiel de Tersoff utilisé, ne possède pas de terme à un seul corps. De ce fait, l'énergie totale calculée est considérée comme la variation d'énergie d'un ensemble d'atomes lorsqu'ils sont liés. Si $E_{perfect}$ est l'énergie totale d'un matériau parfait contenant n atomes, l'énergie de cohésion par atome s'exprime comme suit [43,44] :

$$E_{coh} = -\frac{E_{perfect}}{n} \quad (IV.1)$$

La création des lacunes se traduit par une modification du nombre d'atomes. Si $E(n, n_v)$ est l'énergie totale d'un matériau qui possède n sites du réseau avec n_v lacunes, l'énergie de formation des lacunes est alors [43,44] :

$$E_{vac}^{Form} = E(n, n_v) - \frac{(n - n_v)}{n} E_{perfect} \quad (IV.2)$$

Résultats et discussion

Dans cette section, trois hybrides en nid d'abeille XY, à savoir des feuilles planes de hBN et de SiC et une feuille de SiGe bouclée, sont examinés par des simulations classiques de dynamique moléculaire (DM). Les effets de la température et des défauts sur les propriétés structurels et la stabilité sont discutés.

• Effet de la température sur les propriétés structurels

Pour vérifier la validité de notre méthode, nous avons commencé par la reproduction des résultats obtenus pour certains matériaux 2D, à savoir le graphène et le BN [45,46]. L'énergie cohésive obtenue en fonction du paramètre de maille et la variation du paramètre de maille dans le plan en fonction de la température présentent une bonne concordance, comme indiqué ci-dessous pour le BN.

La figure IV.1 montre l'énergie totale par atome en fonction du paramètre de maille a pour les feuilles de BN, SiC et SiGe. Le paramètre de maille d'équilibre à $T = 0K$, qui correspond à la valeur du paramètre de maille a à l'énergie minimale, la distance interatomique d et l'énergie cohésive donnée dans l'équation (IV.1) des trois hybrides sont indiqués dans le tableau 1. Des valeurs de référence pour le hBN qui a été examiné de manière approfondie, obtenues par différentes méthodes dans des travaux précédents, sont également indiquées pour comparaison.

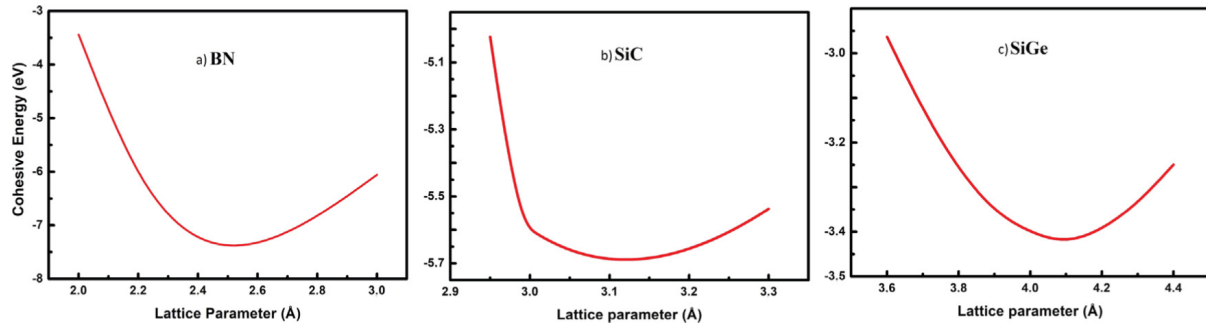


Figure IV.1. – Énergie totale par atome en fonction du paramètre de maille en Å pour (a) h-BN, (b) SiC et (c) SiGe.

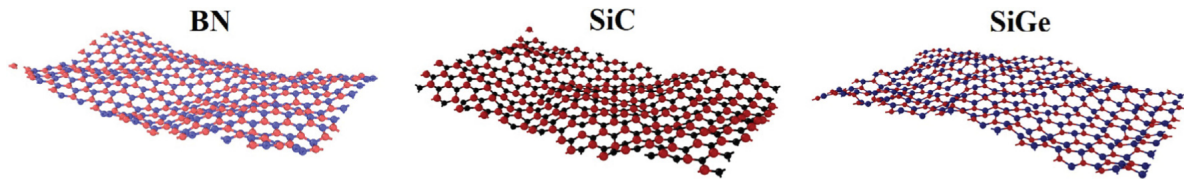


Figure IV.2. – Feuilles à $T = 1500K$, ce qui provoque une ondulation des matériaux 2D.

On peut constater que les paramètres obtenus pour le hBN sont en bon accord avec

Matériau	Méthode	$a(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$E_{coh}(eV)$
hBN	Étude actuelle	2.51	1.449	7.5052
	MD [37]	2.532	1.462	6.4166
	MD [47]	2.505	1.445	7.49
	DFT-LDA [48]	2.480	-	7.91
	Experiment [49]	2.504	1.440	-
	Experiment [50]	-	-	7.41
SiC	Étude actuelle	3.12	1.8	5.689
	DFT-LDA [31]	3.07	-	-
SiGe	Étude actuelle	4.1	2.437	3.4260
	DFT-PWP [51]	3.94	-	-

Table IV.1. – Paramètre de maille a , distance interatomique d et énergie cohésive E des feuilles de hBN, SiC et SiGe à $T = 0K$.

les résultats théoriques précédents [37,47] et les mesures expérimentales [49,50]. Ce fait confirme la précision de nos calculs. Pour les hybrides SiC et SiGe, le paramètre de maille est de 3.12 Å et 4.1 Å, ce qui est comparable aux calculs DFT [31,51] ainsi qu'au paramètre de maille du graphène et de MoS₂ [31,52].

Pour une température inférieure à la température ambiante $T = 300K$, les trois hybrides maintiennent la forme initiale de leur structure cristallographique. Lorsque la température augmente, on observe l'apparition d'une surface ondulée due à des déviations hors plan. Comme illustré sur la figure IV.2, la taille des ondulations augmente de manière

considérable à haute température. On peut en déduire que l'augmentation de la longueur des liaisons conduit à des fluctuations hors du plan. Par ailleurs, lorsque la température augmente, la vitesse des atomes augmente, ce qui entraîne une énergie cinétique plus élevée. C'est pourquoi la feuille de graphène acquiert une énergie potentielle plus élevée, ce qui rend sa surface ondulée [53].

Par conséquent, le paramètre de maille ainsi que la longueur de liaison (d) varient avec

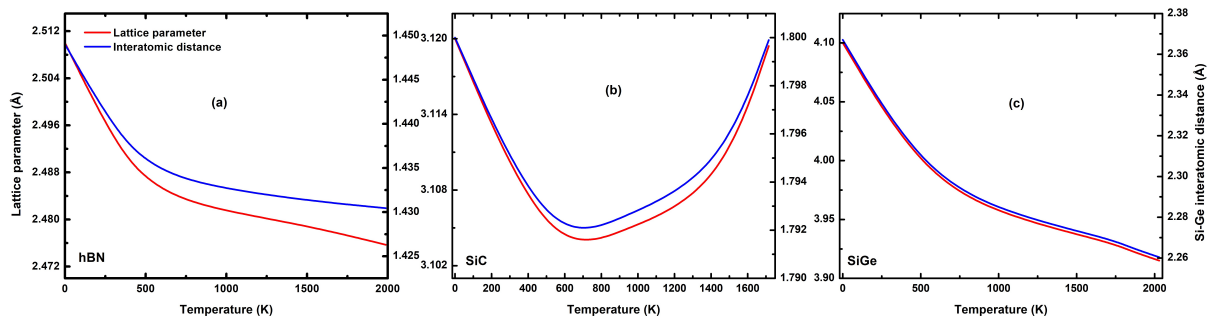


Figure IV.3. – Variation en fonction de la température des paramètres de maille calculés par la DM dans l'ensemble isotherme-isobare pour des feuilles contenant 9800 atomes.

la température comme le montre la figure IV.3 à une pression constante $P = 0$. Pour les feuilles de BN et de SiGe, les deux courbes décrivant la variation de a et d présentent une décroissance monotone avec l'augmentation de la température jusqu'à $2000K$ sans atteindre leur minimum. Ce comportement est dû au signe du coefficient de dilatation thermique qui est négatif dans tout l'intervalle de température étudié de 0 à $2000K$ comme montré dans [46]. En revanche, la situation est différente pour les paramètres a et d de la feuille de SiC, qui diminuent avec l'augmentation de la température jusqu'à environ $700K$, puis commencent à augmenter. Notre résultat correspond à celui de la feuille de graphène qui présente la même dépendance en température de son paramètre de maille. En particulier, le paramètre a diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à environ $900K$ puis augmente en raison du changement du signe du coefficient de dilatation thermique comme démontré dans [54]. Selon [46,54], nous pouvons attribuer cette divergence dans la variation thermique du paramètre de maille du SiC par rapport au hBN et au SiGe à l'anharmonicité des vibrations de maille du chauffage causée par l'augmentation de l'interaction entre les atomes lorsque la température est également augmentée.

De même, quand on augmente la température de 0 à environ $2000 K$, les courbes de l'énergie totale par atome augmentent linéairement avec des pentes différentes ; à savoir 1.31 , 1.36 et 1.23 ($\times 10^{-4} KeV^{-1}$) correspondant respectivement à hBN, SiC et SiGe. Ces structures en nid d'abeille présentent une corrélation intéressante entre l'énergie cohé-

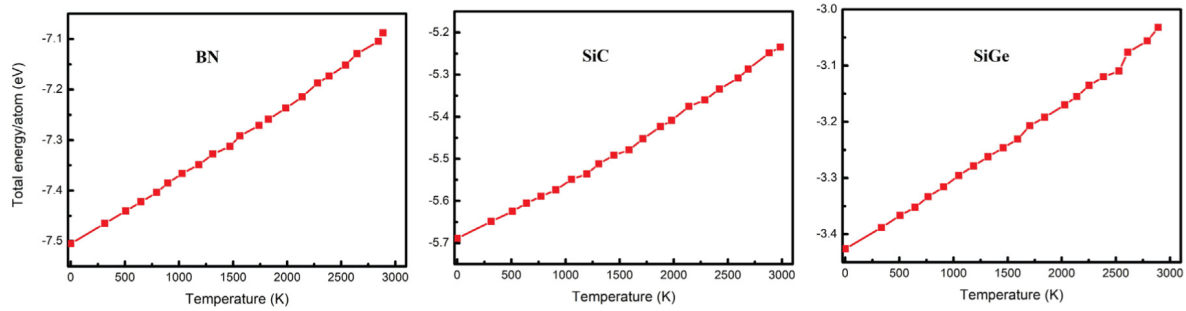


Figure IV.4. – Énergie totale par atome en fonction de la température pour les hybrides hBN, SiC et SiGe.

sive et le paramètre de maille. En effet, l'énergie cohésive de 7.50, 5.69 et 3.42 eV, qui correspond aux paramètres de réseau de hBN, SiC et SiGe rapportés dans le tableau 1 respectivement, diminue lorsque le paramètre de maille augmente. On rappelle qu'en physique de l'état solide, la transition de phase est caractérisée par un changement soudain de la pente de la courbe d'énergie totale par rapport à la température. Dans le cas de BN, SiC et SiGe, aucun changement de phase apparent n'est observé dans une gamme de température allant jusqu'à $T = 1500K$, ce qui est similaire au comportement du graphène [45].

A partir de $T = 2000K$, les courbes d'énergie en fonction de la température deviennent non linéaires comme le montre la figure IV.4. Cela indique la formation de différents défauts de type pentagone et heptagone dans les structures, avec de grands arrangements d'anneaux. Ce résultat est une conséquence directe de l'augmentation intense de l'énergie totale, qui indique le début du processus de transition de phase. Ainsi, la formation de la première nucléation correspond à la fusion du système [55].

Lorsque les feuilles sont chauffées par un thermostat Nosé-Hoover [56], on peut déterminer la fonction de distribution radiale (FDR) qui est égale à la fonction delta. En général, les fonctions delta forment des pics dont la largeur augmente avec la température et qui sont équivalents au déplacement quadratique moyen (DQM) des particules par rapport à leur position d'équilibre. En outre, la position du nième pic représente la distance moyenne entre un atome X et sa nième position voisine la plus proche Y.

La figure IV.5 illustre la FDR correspondant aux paires X-Y d'hybrides hBN, SiC et SiGe à des températures de 300K et 1500K. Les températures supérieures à 1500K ne sont pas prises en compte car elles provoquent une augmentation des fluctuations hors plan, ce qui conduit à la formation de défauts et à des changements dans la structure des feuilles hybrides. Les positions des pics de la RDF donnent les différentes distances interatomiques entre les atomes X et Y.

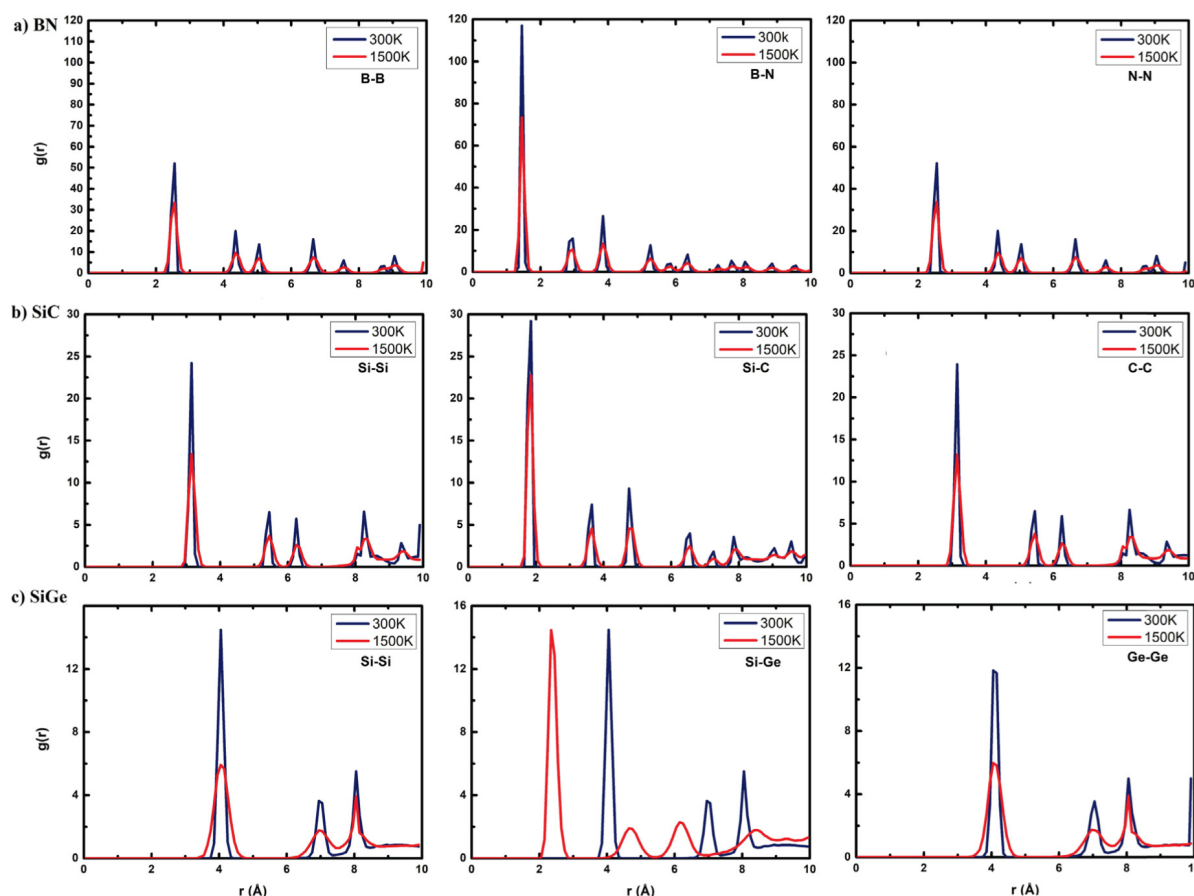


Figure IV.5. – Fonction de distribution radiale pour BN, SiC et SiGe à $T = 300K$ et $T = 1500K$ en fonction de la distance interatomique entre les paires X-Y.

D'après la figure IV.5, la position du pic du premier voisin coïncide avec 1.45\AA pour BN et 1.85\AA pour SiC. On observe un changement très léger de la position des pics lorsque la température augmente, car les atomes des feuilles de SiC et de BN vibrent plus rapidement dans leurs positions d'équilibre. En revanche, le pic diminue dans la feuille de SiGe avec l'augmentation de T en raison de la dilatation thermique. En effet, il est de l'ordre de 4.05\AA pour $T = 300$ et de 2.35\AA pour $T = 1500K$. Les positions des pics décrivant la distance entre le deuxième (le troisième) voisin le plus proche des feuilles BN, SiC et SiGe correspondent à $2.55(2.95)\text{\AA}$, $3.15(3.65)\text{\AA}$ et $4.05(4.65)\text{\AA}$, respectivement. En particulier, la magnitude de la hauteur de la fonction de distribution radiale diminue à tous les points r lorsque la température augmente dans ces matériaux et atteint son maximum au premier pic pour tous les types de couplage. Il faut également noter que le couplage est important dans les monocouches de SiC et de BN qui présentent une distance de couplage B-N et Si-C indépendante de la température, contrairement à la dépendance de la température de Si-Ge qui indique une liaison faible dans cette structure. De plus, dans l'hybride BN, la position du premier pic de la fonction de distribution radiale du couplage B-B, B-N

et N-N est environ deux fois supérieure à celle du couplage Si-Si, Si-C et C-C dans la feuille SiC respectivement. Cependant, la structure bouclée du SiGe rend sa liaison Si-Ge beaucoup plus faible que les liaisons B-N et Si-C. Finalement, avec l'augmentation de la température, la vitesse des atomes augmente, ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée rendant la surface des matériaux hybrides plus ondulée.

Défauts

Parmi les défauts habituels observés dans la plupart des matériaux et qui demandent une attention particulière, on peut citer les lacunes où un ou plusieurs atomes sont retirés de la structure. Les simulations DM classiques sont très appropriées pour rechercher les distorsions possibles dans le réseau déformé. Dans cette partie, les lacunes sont introduites dans les feuilles de h-BN, SiC et SiGe contenant $n = 1296$ atomes et refroidies à $T = 0K$ dans l'ensemble canonique. La figure 6 présente les différentes lacunes considérées dans ce travail pour les hybrides XY, à savoir les mono-, les bi- et les quatre lacunes.

Le tableau IV.2 indique l'énergie de formation calculée à $T = 0K$ pour les hybrides relaxés

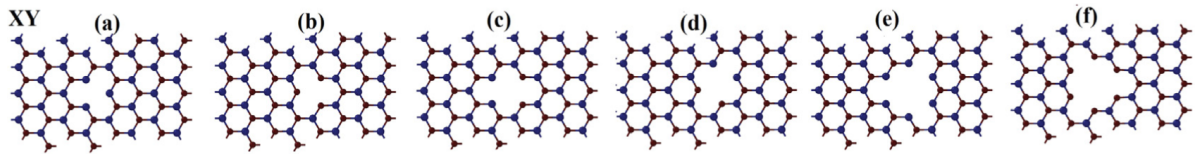


Figure IV.6. – Représentation schématique des hybrides XY avec lacunes : (a) V_X , (b) V_Y , (c) V_{X+Y} dans la direction armchair, (d) V_{X+Y} dans la direction du zigzag, (e) V_{3X+Y} , (f) V_{X+3Y} . Les boules rouges et bleues représentent les atomes X et Y respectivement.

après la création de différents types de lacunes. Pour les cas de lacune simple, V_B et V_N dans hBN ont la même énergie de formation, ce qui est dû aux trois liaisons brisées B-N. La même chose vaut pour V_{Si} , V_C dans SiC et V_{Si} , V_{Ge} dans SiGe. Après la création des lacunes individuelles, aucune nouvelle liaison n'a été formée. Cependant, l'énergie de formation de la lacune double dans le hBN le long de la direction armchair est supérieure à celle de la direction zigzag. Alors qu'elle ne dépend pas de la direction dans les feuilles SiC et SiGe avec une double lacune.

Dans la figure IV.7, nous représentons la variation de l'énergie de formation des lacunes en fonction de la concentration des lacunes. L'énergie de formation est un indice des changements structurels et de la modification des matériaux. On constate que l'énergie de formation dépend largement de la concentration des lacunes, puisqu'elle augmente de façon monotone en fonction du pourcentage des lacunes incorporées dans les monocouches de hBN, SiC et SiGe. De même, cette augmentation semble être proportionnelle à la

Matériau	$E_{V_X}^{Form}$	$E_{V_X}^{Form}$	$E_{V_{X+Y}}^{Form(Arm)}$	$E_{V_{X+Y}}^{Form(Zig)}$	$E_{V_{3X+Y}}^{Form}$	$E_{V_{X+3Y}}^{Form}$
	4.9	4.9	9.7855	6.65	10.2337	10.2337
hBN	5.043 [47]	5.043 [47]				
	5.3 [37]	5.3 [37]	10.090 [47]	6.9 [37]	10.6 [37]	10.9 [37]
SiC	5.5715	5.178	7.1681	7.1682	10.3908	11.1517
SiGe	3.3957	3.2769	4.4353	4.4348	6.7541	6.5043

Table IV.2. – Énergie de formation des différentes lacunes en (eV) dans les feuilles de hBN, SiC et SiGe calculée pour $T = 0K$.

réduction des énergies cohésives de ces matériaux. De plus, aucune nouvelle liaison n'est formée après la création des lacunes V_{3B+N} , V_{B+3N} , V_{3Si+C} , V_{Si+3C} , V_{3Si+Ge} et V_{Si+3Ge} et les changements structurels sont négligeables.

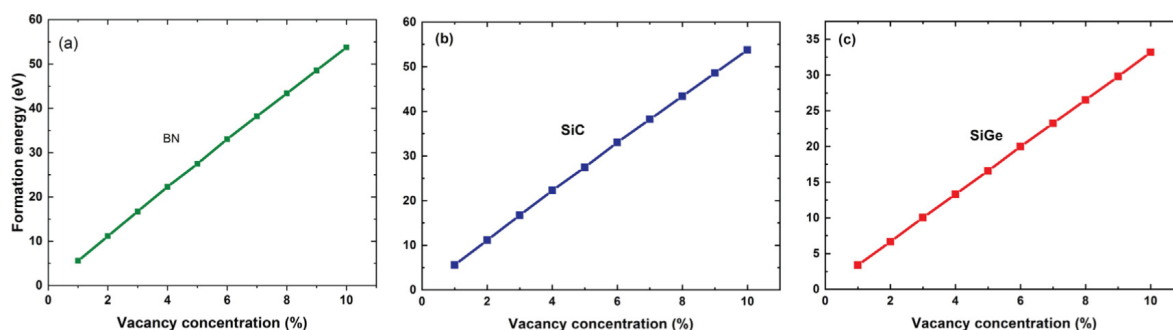


Figure IV.7. – Variation de l'énergie cohésive avec la concentration des défauts dans : (a) hBN (b) SiC et (c) SiGe.

Ondulations excitées thermiquement

Les membranes 2D, notamment les structures hybrides hexagonales 2D, ont tendance à onduler [48,57]. Cette ondulation est une propriété intrinsèque des cristaux 2D qui ne peuvent être stables sans elle. Par conséquent, une membrane 2D peut exister, mais elle présente des fluctuations de hauteur [48,58]. Ce phénomène a été observé expérimentalement sur du graphène en suspension [59]. Notez que les ondulations thermiques intrinsèques présentes dans le graphène disparaissent dans le graphène hydrogéné pour des températures allant jusqu'à 900 K. Ceci a été expliqué par le bouclage à l'échelle de l'angström de la monocouche de carbone dans le graphène hydrogéné pour former une configuration semblable à une bicouche de carbone [60].

Dans la section précédente, nous avons vu que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la température à cause des ondulations du cristal. Pour étudier la formation des ondulations thermiquement excitées dans les monocouches XY, nous calculons le

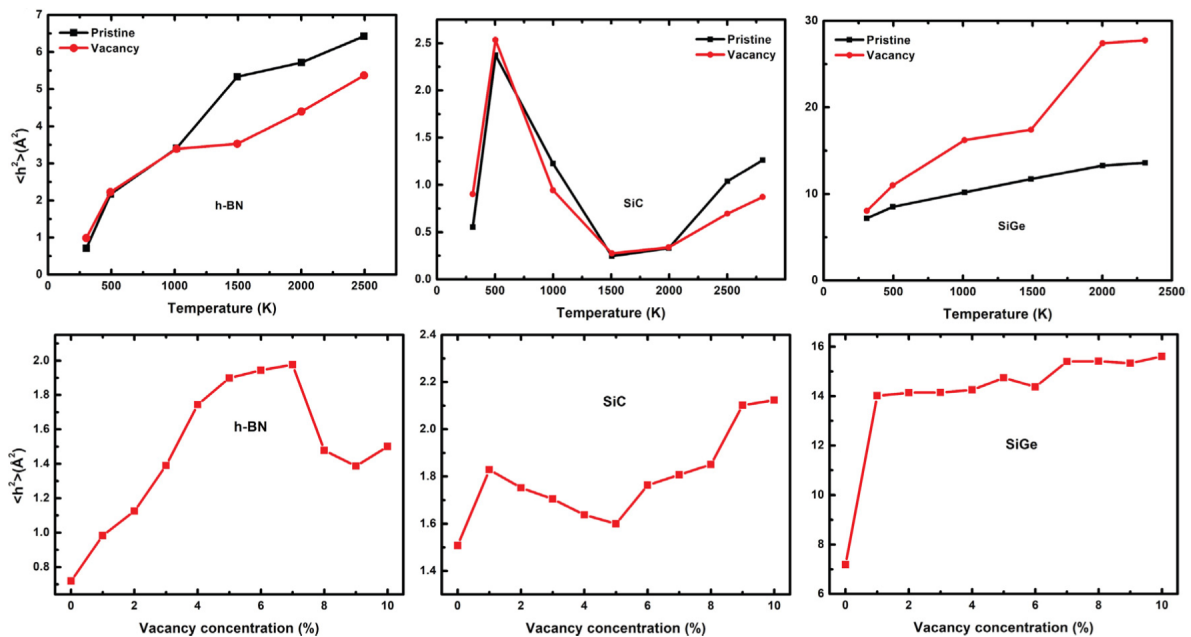


Figure IV.8. – Variation de la fonction de corrélation de la hauteur en fonction de la température ainsi que la variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la concentration des lacunes à 300K pour : hBN, SiC et SiGe.

déplacement quadratique moyen (DQM) des fluctuations hors du plan $\langle h^2 \rangle$ présenté dans la figure IV.8. En comparaison avec le graphène, le DQM augmente avec la température pour le hBN pure et défectueux, ainsi que le SiGe. De plus, SiGe présente des $\langle h^2 \rangle$ supérieurs à ceux de h-BN et de SiC à cause de son bouclage. Cependant, $\langle h^2 \rangle$ de SiC fluctue avec la température jusqu'à 2000 K. La dépendance des ondulations aux corrugations atomiques observées dans SiC est principalement due à la différence d'électronégativité entre les deux atomes. D'ailleurs, si dans SiC les liaisons Si-C sont covalentes, les liaisons B-N dans hBN ne sont pas purement covalentes et présentent un caractère partiellement ionique. $\langle h^2 \rangle$ peut également rester constante pour certains matériaux 2D tels que la feuille de graphène et la monocouche de fluorographène. Ceci est dû à l'absence des ondulations de grande longueur d'onde, comme expliqué dans [61].

La variation du DQM en fonction de la concentration des lacunes est également étudiée. Les résultats présentés dans la figure 8 montrent une augmentation de la DQM lorsque la concentration des lacunes augmente, avec une variation non monotone pour des concentrations de défauts plus élevées. La présence de concentrations plus élevées des lacunes peut conduire à des modifications structurelles, qui en retour peuvent entraîner des changements non triviaux dans différentes propriétés physiques. Pour le hBN comportant des défauts de Stone-Wales (SW), une augmentation plus importante de la fluctuation de la hauteur est signalée dans [62]. L'influence des défauts de SW ou des lacunes sur la pro-

pagation des ondulations est due aux changements de la configuration géométrique, liés aux propriétés vibrationnelles [63].

Conclusion

Pour résumer, ce travail a rapporté l'effet de la température sur les propriétés structurales, la fonction de distribution radiale, les fluctuations de hauteur ainsi que les caractéristiques énergétiques des matériaux hBN, SiC et SiGe purs et défectueux, en utilisant des simulations MD basées sur le potentiel de Tersoff. On constate que le paramètre de maille a et la distance interatomique d de ces matériaux diminuent avec l'augmentation de la température. La dilatation thermique réduit la largeur des pics de la FDR, ce qui entraîne un changement très léger des positions des pics puisque les atomes vibrent plus rapidement dans leurs positions d'équilibre lorsque la température augmente. La représentation de l'énergie a révélé une croissance de l'énergie totale par atome au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des défauts dans les matériaux hybrides. Par ailleurs, si l'énergie de la double lacunes dépend de la direction du hBN, elle ne change pas dans le SiC et le SiGe. La présence de lacunes renforce les fluctuations de hauteur, ce qui provoque une modification des structures cristallographiques et un ajustement des propriétés physiques des matériaux hybrides. Une étude approfondie des propriétés des feuilles de BN, SiC et SiGe, ainsi que des types de lacunes, est essentielle pour que les applications potentielles de ces matériaux deviennent réalité.

Références

- [1] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (7459)(2013) 12385.
- [2] E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures, *Phys. Rev. B* 81 (7) (2010) 075433.
- [3] L. Pan, H.J. Liu, Y.W. Wen, X.J. Tan, H.Y. Lv, J. Shi, X.F. Tang, First-principles study of monolayer and bilayer honeycomb structures of group-IV elements and their binary compounds, *Phys. Lett. A* 375 (3) (2011) 614.
- [4] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning, *Nature Commun.* 4 (2013) 1777.
- [5] R.C. Andrew, R.E. Mapasha, A.M. Ukpong, N. Chetty, Mechanical properties of graphene and boronitrene, *Phys. Rev. B* 85 (12) (2012) 125428.
- [6] J. Wang, X. Xu, X. Mu, F. Ma, M. Sun, Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures, *Mater. Today Phys.* 2 (2017).
- [7] J. Wang, F. Ma, Mengtao sun, graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures : properties and applications, *RSC Adv.* 7 (2017) 16801.

- [8] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, Boron nitride nanotubes and nanosheets, *ACS Nano* 4 (6) (2010) 1006495.
- [9] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6 (2007) 183.
- [10] A. Falin, Q. Cai, E.J.G. Santos, D. Scullion, D. Qian, R. Zhang, Z. Yang, S. Huang, K. Watanabe, T. Taniguchi, M.R. Barnett, Y. Chen, R.S. Ruoff, L.H. Li, Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions, *Nature Commun.* 8 (2017) 15815.
- [11] A. Laturia, M.L. Van de Put, W.G. Vandenberghe, Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides : from monolayer to bulk, *NPJ 2D Mater. Appl.* 2 (1) (2018) 6.
- [12] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J.C. Idrobo, P.M. Ajayan, Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride, *Nature Commun.* 4 (2013) 2541.
- [13] J. Eichler, C. Lesniak, Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications, *J. Eur. Cer. Soc.* 28 (5) (2008) 1105–1109.
- [14] A. Nag, K. Raidongia, K.P.S.S. Hembram, R. Datta, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao, Graphene analogues of BN : Novel synthesis and properties, *ACS Nano* 4 (3) (2010) 9018762.
- [15] A.P. Suryavanshi, M.F. Yu, J.G. Wen, C.C. Tang, Y. Bando, Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2527.
- [16] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 87 (21) (2001) 215502.
- [17] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 80 (20) (1998) 4502.
- [18] G.W. Lee, M. Park, J. Kim, J.I. Lee, H.G. Yoon, Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler, *Composites A* 37 (5) (2006) 727.
- [19] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties, *Adv. Mater.* 21 (28) (2009) 200900323.
- [20] R. Peter, A. Bozanic, M. Petracic, Y. Chen, L.J. Fan, Y.W. Yang, Formation of defects in boron nitride by low energy ion bombardment, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 083523.
- [21] A.A. Pavlychev, R. Franke, S. Bender, J. Hormes, Local deformation in hexagonal boron nitride crystal near the B K-shell π -excitation, *J. Phys. : Condens. Matter* 10 (1998) 2181.
- [22] J. Ma, D. Alf, A. Michaelides, F. Wang, Stone–Wales defects in graphene and other planar sp_2 -bonded materials, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 033407.
- [23] W. Chen, Y. Li, G. Yu, Z.Zhou, Z. Z. Chen, Electronic structure and reactivity of boron nitride nanoribbons with Stone–Wales defects, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 3088–3095.
- [24] M. Griebel, J. Hamaekers, F. Heber, A molecular dynamics study on the impact of defects and functionalization on the Young modulus of boron–nitride nanotubes, *Comput. Mater. Sci.* 45 (4) (2009) 1097.
- [25] S.S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3951.
- [26] S. Lin, S. Zhang, X. Li, W. Xu, X. Pi, X. Liu, H. Chen, Quasi-two-dimensional SiC and SiC₂ : Interaction of silicon and carbon at atomic thin lattice plane, *J. Phys. Chem. C* 119 (34) (2015) 19772–19779.

- [27] I.J. Wu, G.Y. Guo, Optical properties of SiC nanotubes : An ab initio study, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 035343.
- [28] Z. Wang, X. Zu, H. Xiao, F. Gao, W.J. Weber, Tuning the band structures of single walled silicon carbide nanotubes with uniaxial strain : A first principles study, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 183116.
- [29] A. Gali, Ab initio study of nitrogen and boron substitutional impurities in single-wall SiC nanotubes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 245415.
- [30] H.C. Hsueh, G.Y. Guo, S.G. Louie, Excitonic effects in the optical properties of a SiC sheet and nanotubes, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 085404.
- [31] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453.
- [32] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, S. Ciraci, Two- and onedimensional honeycomb structures of silicon and germanium, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 236804.
- [33] H. Zhou, M. Zhao, X. Zhang, W. Dong, X. Wang, H. Bu, A. Wang, First-principles prediction of a new dirac-fermion material : silicon germanide monolayer, *J. Phys. : Condens. Matter* 25 (39) (2013) 395501.
- [34] P. Jamdagni, A. Kumar, A. Thakur, R. Pandey, P.K. Ahluwalia, Stability and electronic properties of SiGe-based 2D layered structures, *Mater. Res. Express* 2 (1) (2015) 016301.
- [35] S. Thomas, K.M. Ajith, M.C. Valsakumar, Effect of ripples on the finite temperature elastic properties of hexagonal boron nitride using strain-fluctuation method, *Superlattices Microstruct.* 111 (2017) 360–372.
- [36] V.B. Shenoy, C.D. Reddy, Y.W. Zhang, Spontaneous curling of graphene sheets with reconstructed edges, *Acs Nano* 4 (8) (2010) 4840–4844.
- [37] G. Slotman, A. Fasolino, Structure, stability and defects of single layer hexagonal BN in comparison to graphene, *J. Phys. : Condens. Matter* 25 (2013) 045009.
- [38] S.K. Singh, M. Neek-Amal, S. Costamagna, F.M. Peeters, Thermomechanical properties of a single hexagonal boron nitride sheet, *Phys. Rev. B* 87 (18) (2013) 184106.
- [39] Q.X. Pei, Z.D. Sha, Y.Y. Zhang, Y.W. Zhang, Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of silicene, *J. Appl. Phys.* 115 (2) (2014) 023519.
- [40] P. Anees, M.C. Valsakumar, B.K. Panigrahi, Effect of strong phonon-phonon coupling on the temperature dependent structural stability and frequency shift of 2D hexagonal boron nitride, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2672.
- [41] J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 5566.
- [42] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19.
- [43] G. Slotman, A. Fasolino, Structure, stability and defects of single layer hexagonal BN in comparison to graphene, *J. Phys. : Condens. Matter* 25 (2013) 045009.
- [44] S. Thomas, K.M. Ajith, S. Chandra, M.C. Valsakumar, Temperature dependent structural properties and bending rigidity of pristine and defective hexagonal boron nitride, *J. Phys. : Condens. Matter* 27 (2015) 315302.

- [45] S. Thomas, K.M. Ajith, Molecular dynamics simulation of the thermo-mechanical properties of monolayer graphene sheet, *Procedia Mater. Sci.* 5 (2014) 489–498.
- [46] P. Anees, M.C. Valsakumar, B.K. Panigrahi, Delineating the role of ripples on the thermal expansion of 2D honeycomb materials : graphene, 2D h-BN and monolayer (ML)-MoS₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (16) (2017) 10518.
- [47] S. Thomas, K.M. Ajith, S. Chandra, M.C. Valsakumar, Temperature dependent structural properties and bending rigidity of pristine and defective hexagonal boron nitride, *J. Phys. : Condens. Matter* 27 (2015) 315302.
- [48] P.T. Kaloni, S. Mukherjee, Comparative study of electronic properties of graphite and hexagonal boron nitride (h-BN) using pseudopotential plane wave method, *Modern Phys. Lett. B* 25 (2011) 1855.
- [49] W. Paszkowicz, J.B. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadlo, Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the temperature range, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 435.
- [50] N. N.Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984, p. 307.
- [51] L. Pan, H.J. Liu, Y.W. Wen, X.J. Tan, H.Y. Lv, J. Shi, X.F. Tang, First-principles study of monolayer and bilayer honeycomb structures of group-IV elements and their binary compounds, *Phys. Lett. A* 375 (3) (2011) 614–619.
- [52] A. Kandemir, H. Yapicioglu, A. Kinaci, T. Çağın, C. Sevik, Thermal transport properties of MoS₂ and MoSe₂ monolayers, *Nanotechnology* 27 (5) (2016) 055703.
- [53] M.A.N. Dewapriya, A.S. Phani, R.K.N.D. Rajapakse, Influence of temperature and free edges on the mechanical properties of graphene, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.* 21 (6) (2013) 065017.
- [54] K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino, Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (4) (2009) 046808.
- [55] S.K. Singh, M. Neek-Amal, F.M. Peeters, Melting of graphene clusters, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 134103.
- [56] D.J. Evans, B.L. Holian, The nose–hoover thermostat, *J. Chem. Phys.* 83 (8) (1985) 4069.
- [57] A. Fasolino, J.H. Los, M.T. Katsnelson, Intrinsic ripples in graphene, *Nature Mater.* 6 (2007) 858–861.
- [58] N.D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.* 176 (1968) 250.
- [59] C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* 446 (7131) (2007) 60.
- [60] S. Costamagna, M. Neek-Amal, J.H. Los, F.M. Peeters, Thermal rippling behavior of graphene, *Phys. Rev. B* 86 (4) (2012) 041408.
- [61] S.K. Singh, S.G. Srinivasan, M. Neek-Amal, S. Costamagna, A.C. Van Duin, F.M. Peeters, Thermal properties of fluorinated graphene, *Phys. Rev. B* 87 (10) (2013) 104114.
- [62] S. Thomas, K.M. Ajith, S. Chandra, M.C. Valsakumar, Temperature dependent structural properties and bending rigidity of pristine and defective hexagonal boron nitride, *J. Phys. : Condens. Matter* 27 (2015) 315302.
- [63] Y. Dong, Y. He, Y. Wang, H. Li, A theoretical study of ripple propagation in defective graphene, *Carbon* 68 (2014) 742.

IV.2 Contribution II : Graphene-based SiC van der Waals heterostructures : non-equilibrium molecular dynamics simulation study : Journal of Molecular Modeling, 28(4), (2022).

IV.2.1 Résumé

Nous examinons les propriétés structurales et la conductivité thermique des hétérostructures SiC à base de graphène en utilisant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée. L'hétérostructure C/SiC/C présente la plus grande valeur d'énergie cohésive grâce aux interactions vdW entre les couches. Les surfaces des hétérostructures présentent des ondulations, ce qui est une conséquence directe des fluctuations planes observées à $T = 400K$. La conductivité thermique à température ambiante est déterminée. La longueur et les orientations armchair et zigzag augmentent la valeur de κ qui diminue avec l'augmentation de la température. Cette modification est attribuée à la diffusion Umklapp des phonons et aux couplages des phonons entre plans. L'impact des lacunes ponctuelles, des doubles lacunes et des lacunes de bord dans un intervalle de concentration allant jusqu'à 2% est également examiné. La localisation des phonons à basse fréquence autour des lacunes provoque une caractéristique décroissante de la conductivité thermique. L'effet varie selon le type de lacune et il est plus important dans les hétérostructures avec des lacunes ponctuelles. Ces résultats montrent que les hétérostructures pures et défectueuses sont des matériaux prometteurs pour différentes applications thermoélectriques offrant des caractéristiques ajustables.

IV.2.2 Contenu

Introduction

Les hétérostructures de Van der Waals (VdW-Hs) sont des combinaisons en couches de différents matériaux 2D, faiblement attachés les uns aux autres [1]. Dernièrement, elles ont attiré un grand intérêt en raison de leurs nombreuses propriétés physiques [2-5]. Trois types d'hétérojonctions peuvent être générés en fonction des différentes énergies de bande interdite des couches qui les constituent [6]. Certaines conviennent aux dispositifs opto-

électroniques tels que les diodes électroluminescentes, tandis que d'autres hétérojonctions peuvent être appliquées aux dispositifs à effet tunnel tels que les dispositifs à résistance différentielle négative [7-10].

Les configurations hexagonales, qui proviennent d'un décalage de réseau entre les couches empilées, forment le super-réseau de moiré (mSL) [11, 12]. On peut distinguer différents motifs de moiré en fonction de l'angle de torsion entre les deux couches [13]. L'asymétrie entre la vitesse de Fermi des électrons et des trous dépend du motif de moiré. Dans la vdW-Hs graphène/h-BN, le motif de moiré le plus court correspond à une vitesse de Fermi plus élevée pour les trous, tandis qu'une vitesse de Fermi plus élevée pour électrons est observée pour un motif plus long [14]. Dans le super-réseau de moiré de graphène tricouche, un isolant de Mott a été observé [15]. Les états des excitons dans le WSe₂/WS₂ Hs-mSL se traduisent par une résonance d'exciton dans le spectre d'absorption [16]. L'empilement de nitrure de bore hexagonal (hBN), en tant que matériau diélectrique, avec une feuille de graphène pour générer une hétérostructure vdW, améliore la qualité électronique des dispositifs latéraux à base de graphène [17-19]. Le graphène superposé au hBN donne lieu à un grand super-réseau de moiré quasi-périodique et induit une bande interdite plus grande que celle du graphène sur Cu(111) [20]. Cela crée également une structure spécifique de mini-bande [21] et des points de Dirac secondaires [22]. L'augmentation de la distance intercouche change les propriétés élastiques de l'hétérostructure de vdW par rapport aux monocouches isolées de graphène et de hBN [23]. Une autre variation monotone est observée pour la résistance thermique interfaciale en fonction de la température qui résulte en une augmentation des populations de phonons, des couplages de phonons et du transport thermique à travers l'interface [24].

La bicouche de graphène/MoS₂ est une autre hétérostructure de Van der Waals qui offre un grand potentiel pour les applications optoélectroniques [25-27]. Dans cette structure, le graphène protège le MoS₂ des dommages causés par les radiations [28]. De plus, le décalage de réseau entre les deux couches entraîne une énergie de déformation spontanée dans l'interface [29]. Le couplage des phonons à basse fréquence dans le MoS₂ et le graphène augmente la conductance thermique de l'interface hors plan, ce qui contribue à la dissipation de la chaleur à haute température pour cet hétérostructure de vdW [30]. Par ailleurs, l'étirement de la couche de MoS₂ dans l'hétérostructure de vdW conduit à une transition semi-conducteur-métal [31], suite au transfert de charge du graphène vers le MoS₂.

Il faut noter que les défauts structuraux créés lors de la synthèse expérimentale ou du processus de fabrication des hétérostructures ont un impact significatif sur leurs proprié-

tés et affectent ainsi leurs performances. En effet, la présence des lacunes entraîne une réduction de la bande d'énergie interdite dans les hétérostructures de dichalcogénures de métaux de transition [32]. Dans l'hétérostructure graphène/carbonnitride, les défauts génèrent un moment magnétique local. Plus précisément, la présence des lacunes simples et doubles donne une hétérostructure ferromagnétique-métallique, tandis que les défauts de Stone-Wales conduisent à un semi-conducteur indirect [33]. Enfin, l'augmentation de la concentration des différents types des lacunes dans l'hétérostructure de vdW de graphène/Sn diminue de manière exponentielle la conductivité thermique [34].

Dans cette étude, nous examinons les propriétés structurels et la conductivité thermique des hétérostructures SiC à base de graphène. L'hybride SiC 2D présente une structure parfaitement plane analogue à celle du graphène où les atomes de C et de Si sont répartis de manière alternée pour former un réseau hexagonal [35,36]. Cette monocouche hexagonale possède une large bande interdite directe, une grande énergie de liaison des excitons [37] et une grande rigidité dans le plan [38]. De plus, l'analyse des propriétés thermiques montre que la feuille de SiC présente une température de Debye élevée et des paramètres de Gruneisen négatifs [39], tandis que sa conductivité thermique est inférieure de deux ordres de grandeur à la valeur élevée de $2500 - 5000 W m^{-1} K^{-1}$ obtenue pour le graphène [40]. La feuille de SiC présente un module effectif non linéaire négatif avec un comportement hyperélastique [41]. De plus, la présence des défauts dans la monocouche de carbure de silicium produit une croissance non-monotone du déplacement quadratique moyen et augmente les fluctuations de hauteur [42].

Afin d'exploiter les avantages des matériaux de graphène et de carbure de silicium, on les combine en différentes manières pour créer des structures atomiques bicouches et tricouches de type nid d'abeille, à savoir les hétérostructure C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC. Nous appliquons la modélisation de dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) pour déterminer l'impact de la longueur, de l'orientation, de la température et des différents types des lacunes sur le transport thermique des hétérostructures. Une comparaison entre la conductivité thermique des hétérostructures pures et défectueuses a été effectuée. Trois types des lacunes, à savoir les lacunes ponctuelles, les lacunes doubles et les lacunes de bord, sont considérées avec un pourcentage différent. La conductivité thermique des hétérostructures pures et défectueuses augmente avec la longueur et diminue avec la température et la concentration des lacunes. L'effet des lacunes ponctuelles sur la conductivité thermique est plus prononcé que celui des lacunes double et des lacunes de bord. De même, les résultats de la variation de la conductivité thermique sont en accord avec la variation de l'énergie cohésive.

Méthodologie de simulation

Dans cette étude, nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) [38] pour étudier la conductivité thermique des hétérostructures de vdW à base de graphène, à savoir l'hétérostructures C/SiC , C/SiC/C et SiC/C/SiC. Tous ces calculs sont effectués à partir d'une supercellule hexagonale (5×5), avec des conditions de bords périodiques appliquées le long des directions planes (X, Y), et un espacement de vide de $2nm$ a été assuré le long de l'axe Z afin de supprimer les interactions atomiques à travers cette direction. Le potentiel de type Tersoff [44], est utilisé pour décrire les interactions à courte distance entre les atomes de carbone dans la couche de graphène, et les interactions SiC-SiC et C-SiC dans la feuille de SiC (tableau IV.3).

Paramètres	C [1]	SiC [2, 3]
$A(eV)$	1393.6	1681.7312
$B(eV)$	430.00	432.154
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.4879	2.9726
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	2.2119	2.0193
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	0.0	0.0
n	0.72751	0.99054
c	38049	19981
$\beta(10^{-7})$	1.5724	0.4161
d	4.3484	7.034
h	-0.93	-0.3395
$R(\text{\AA})$	1.85	2.3572
$S(\text{\AA})$	2.05	2.6626

Table IV.3. – Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour C et SiC

Les interactions de van der Waals entre les couches sont décrites par le potentiel standard 12-6 de Lennard-Jones (LJ) exprimé en fonction de r , la distance entre les atomes, comme suit :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]; r_c < r \quad (\text{IV.3})$$

Le premier terme représente les interactions répulsives pour les petites séparations tandis que le second terme correspond à l'interaction de van der Waals. ϵ est le paramètre d'énergie, σ est le paramètre de distance et r_c est la distance de coupure. Les paramètres de Lennard-Jones sont calculés à partir du champ de force de la mécanique moléculaire [40]. Les paramètres du champ de force sont tirés de pour les interactions dans la couche de graphène [45] et de pour la couche de SiC [46]. Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est

adopté pour décrire les interactions de van der Waals qui sont des interactions non liées à longue distance entre les atomes. Les paramètres du potentiel de LJ pour les interactions C-C, Si-Si et Si-C listés dans le tableau 2, sont donnés selon le champ de force universel [47]. Il faut noter que les simulations qui impliquent le potentiel de Lennard-Jones utilisent généralement une coupure à $r_c = 2.5\sigma$. Dans ce travail, nous utilisons $r_c = 2.5\sigma_{Si-Si}$ qui correspond à la plus grande coupure parmi les trois interactions de LJ.

Selon les quantités physiques étudiées, nous avons adopté les ensembles suivants à dif-

Interaction	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(\text{meV})$
C-C	3.431	4.55
Si-Si	3.826	17.4
Si-C	3.629	8.91

Table IV.4. – Paramètres de Lennard-Jones.

férentes étapes, à savoir les ensembles microcanoniques (NVE), canoniques (NVT) et isobariques-isothermes (NPT). En effet, la minimisation de l'énergie potentielle, par rapport aux coordonnées atomiques pour la première relaxation des géométries initiales, a été réalisée d'abord à 0 K puis à 300 K en utilisant l'algorithme de gradient conjugué. Pour établir l'équilibre thermique dans les trois hétérostructures après la minimisation, nous avons utilisé les calculs RNEMD à une température de 300 K pendant 300ps sous volume constant et température constante (NVT). Les hétérostructures ont ensuite été laissées en équilibre pendant 250ps supplémentaires à l'aide de thermostats et barostats de type Nose-Hoover (NPT) qui sont utilisés pour contrôler la température et la pression. Ensuite, nous sommes passés à l'ensemble à volume constant et énergie constante (NVE). D'après l'approche de Muller-Plathe, nous utilisons des simulations RNEMD pour produire la conductivité thermique des systèmes [38]. Toutes les hétérostructures sont divisées axialement en 50 blocs. La région chaude est celle située au milieu des hétérostructures, tandis que les régions froides sont les deux blocs situées sur leurs bords, comme illustré sur la figure IV.9. Le transfert de quantité de mouvement de l'atome le plus chaud dans la région froide et de l'atome le plus froid dans la région chaude donne lieu à un flux de chaleur. Si on ajoute tous les transferts d'énergie cinétique par unité de temps et par unité de surface, le flux de chaleur prend la forme suivante [43] :

$$J = \frac{1}{t} \sum_{N_{transfer}} \frac{1}{2} \left(mv_h^2 - mv_c^2 \right) \quad (IV.4)$$

où $N_{transfer}$ est le nombre total des échanges de moments qui se produisent pendant le

temps de simulation t , m est la masse des atomes, et v_h et v_c sont les vitesses de l'atome le plus chaud dans le bloc froid et de l'atome le plus froid dans le bloc chaud, respectivement.

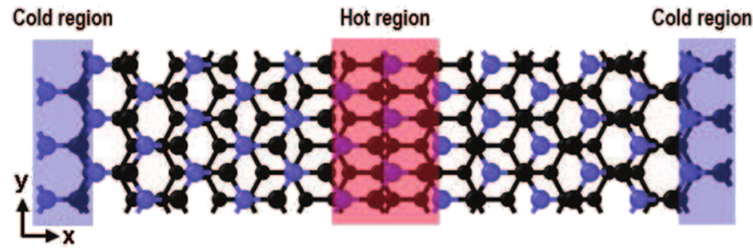


Figure IV.9. – La boîte de simulation des les calculs du RNEMD.

Résultats et discussion

Pour commencer cette section, nous reproduisons les paramètres de réseau (a) de la monocouche de graphène (C) et de la feuille de SiC afin d'examiner la validité de nos calculs de DM. Les valeurs obtenues de $a_C = 2.49\text{\AA}$ et $a_{SiC} = 3.12\text{\AA}$ concordent bien avec les résultats de la DFT [48]. Dans ce qui suit, trois hétérostructures en nid d'abeille sont considérées. Dans la bicouche C/SiC, la feuille de graphène C est empilée sur la couche de SiC comme le montre la figure IV.10. Le même principe s'applique aux hétérostructures C/SiC/C et SiC/C/SiC.

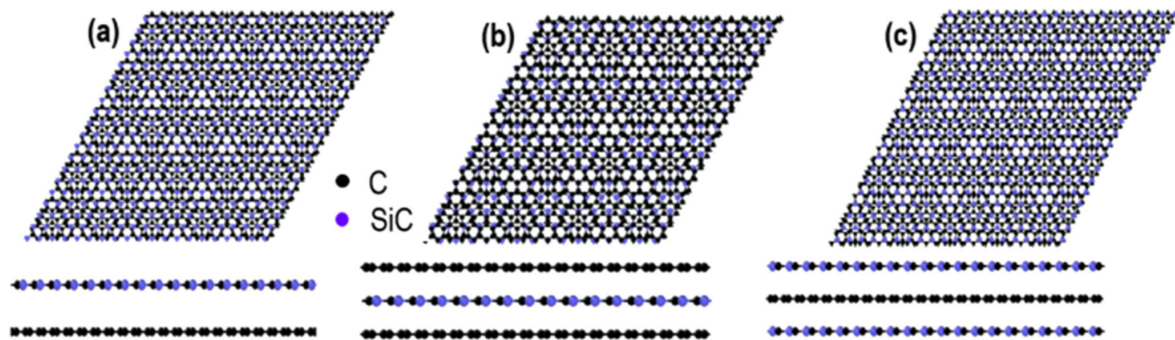


Figure IV.10. – Representation schématique des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC.

A $T = 0K$, les distances intercouches d'équilibre d obtenues à l'énergie cohésive minimale E_{coh} sont indiquées dans le tableau IV.5. Les énergies cohésives des trois hétérostructures sont données par [49,50] :

$$E_{coh} = E_{Tot} - \sum_X E_X^{Isolated} \quad (IV.5)$$

où E_{Tot} est l'énergie par atome de l'hétérostructure et $E_X^{Isolated}$ est l'énergie par atome de la monocouche X isolée. Dans notre cas, on définit $X = \text{graphène}$ ou SiC . Selon [49, 50], les énergies cohésives des hétérostructures peuvent mesurer l'interaction de van der Waals entre les couches par supercellule. Le système C/SiC/C a la plus grande valeur de l'énergie cohésive, ce qui signifie que cette hétérostructure présente la meilleure stabilité structurelle. Par comparaison avec les hétérostructures bien étudiées C/C qui possède une mobilité électronique élevée [51] et C/hBN qui démontre un transport d'électrons par effet tunnel et des propriétés optoélectroniques intéressantes [52, 53], on peut déduire que les distances intercouches de nos hétérostructures ont la même magnitude.

Matériau	$d(\text{Å})$	$E_{coh}(eV)$	$\kappa(W/mK)$
C/SiC	5.17	6.4936	32.18
C/SiC/C	3.57	14.1539	215.31
SiC/C/SiC	3.82	12.5522	112.07

Table IV.5. – Distance intercouche d , énergie cohésive par atome E_{coh} et conductivité thermique κ des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC à $T = 0K$.

Quand on augmente la température jusqu'à $1600K$, la distance entre les couches et l'énergie totale par atome des trois hétérostructures augmentent comme décrit dans la figure IV.11 pour $d(T)$ et $E_{coh}(T)$. Près de $T = 400K$, la petite courbure observée dans les courbes $d(T)$ révèle que les surfaces des couches commencent à onduler suite aux fluctuations hors-plan causées par l'énergie cinétique élevée. Ce résultat est en accord avec la monocouche et la bicouche de graphène [54, 55]. La figure 3 indique également une augmentation linéaire de l'énergie totale par atome avec des pentes presque identiques de 1.29, 1.25 et 1.3 ($\times 10^{-14} eV K^{-1}$) correspondant respectivement à C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC. Dans les systèmes tricouches, l'énergie cohésive la plus élevée correspond à C/SiC/C qui présente la plus petite distance intercouche, tandis que SiC/C/SiC est moins stable en raison de la faible dégradation du couplage entre couches. Pour l'hétérostructure C/SiC ayant une grande distance entre les couches de 5.17Å , son énergie cohésive est environ la moitié de celle des tricouches. L'augmentation de l'énergie cohésive est directement liée à l'effet des interactions de vdW entre les couches, comme indiqué dans [56].

On remarque que la dépendance de l'énergie par atome par rapport à la température est un indicateur important de la transition de phase dans les hétérostructures. Dans notre cas, l'absence de tout changement abrupt dans la pente des courbes tracées dans la figure IV.11 confirme qu'il n'y a pas de changement de phase apparent dans nos hétérostructures jusqu'à $T = 1600K$.

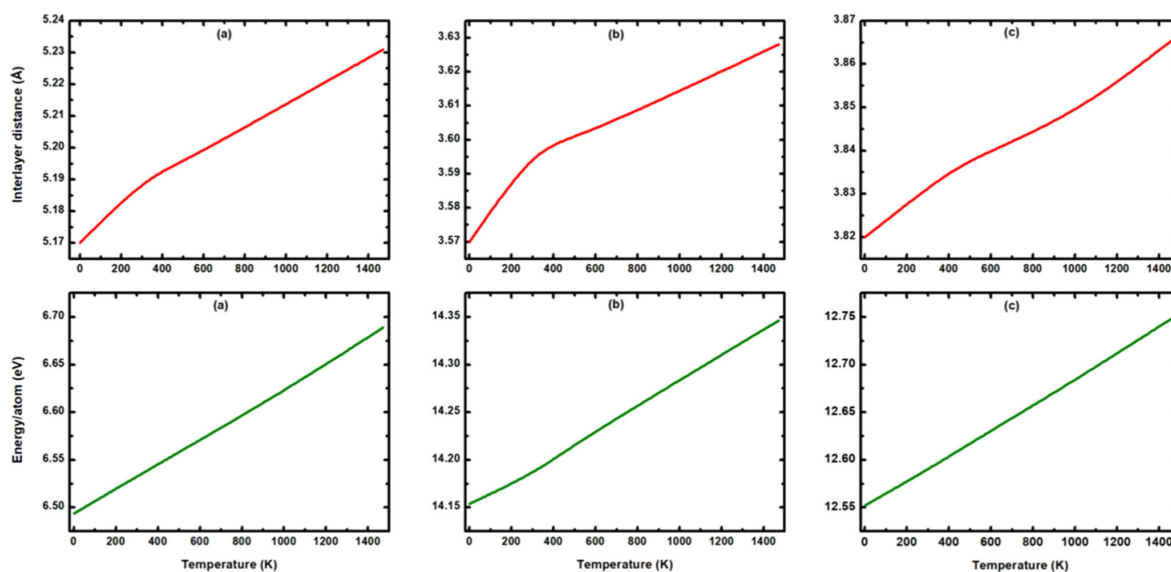


Figure IV.11. – Distance intercouche et énergie totale par atome en fonction de la température dans (a) C/SiC, (b) C/SiC/C et (c) SiC/C/SiC.

En appliquant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée à $300K$, on constate que l'empilement des couches influence la conductivité thermique κ de l'hétérostructure en comparaison avec les valeurs $272.12Wm^{-1}K^{-1}$ et $128.82Wm^{-1}K^{-1}$ calculés pour le graphène et le SiC avec des dimensions de $10nm \times 3nm$ respectivement. En fait, la variation de κ concorde bien avec la variation de E_{coh} indiquée dans le tableau IV.5. Ce résultat atteste que la conductivité thermique est également très sensible à la fois au nombre et aux composants des couches et par conséquent aux interactions de vdW entre les couches. Ce résultat est en accord avec le graphène multicouche, où les interactions de vdW, qui ont la même intensité dans l'ensemble du système de carbone, restreignent le mode de flexion ce qui conduit à une diminution de la conductivité thermique à température ambiante avec l'augmentation du nombre de couches [57,58]. Ce changement a été attribué à la diffusion Umklapp des phonons et aux couplages phonons dans le plan transversal. La conductivité thermique en fonction de la taille rapportée pour les nanotubes de carbone

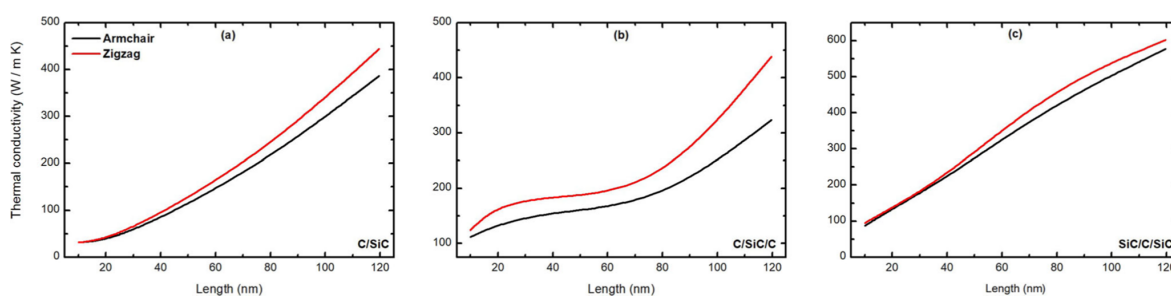


Figure IV.12. – Conductivité thermique en fonction de la longueur le long des directions zigzag et armchair pour (a) C/SiC, (b) C/SiC/C et (c) SiC/C/SiC.

[59], les nanofils de silicium [60] et les nanorubans de graphène (GNRs) [61] est un paramètre important pour l'ingénierie et l'adaptation des nanomatériaux de faible dimension avec des applications potentielles dans les générateurs thermoélectriques et énergétiques à l'échelle nanométrique.

Dans ce qui suit, nous examinons l'effet de la taille par la variation de la longueur des hétérostructures l_{arm} et l_{zig} selon les directions armchair et zigzag, respectivement. Pour $10 \leq l \leq 120$, la conductivité thermique augmente dans les deux cas. La figure IV.12 révèle une tendance croissante de κ dans ces hétérostructures. De même, l'influence de la longueur dans la direction zigzag est plus significative que dans la direction armchair, ce qui est en accord avec [62, 63], où ce comportement est attribué aux différentes diffusions des phonons le long des directions et à la forte localisation des phonons dans les régions proches et aux bords du phosphorène et du graphène, en particulier dans la direction armchair, ce qui conduit à la suppression du transport thermique. Pour les échantillons de taille plus importante, un grand nombre de phonons de basse fréquence peuvent être excités. Ainsi, ce grand nombre de phonons contribue à intensifier l'effet de diffusion des phonons d'Umklapp. Par conséquent, la conductivité thermique augmente à un taux réduit avec l'augmentation de la longueur. De plus, la restriction du nombre de combinaisons phonon-phonon respectant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement qui caractérisent la diffusion, est causée par le faible nombre de phonons, ce qui entraîne la réduction de la diffusion à trois phonons [64].

Ainsi, les libres parcours moyens des phonons sont plus élevés, ce qui se traduit par une

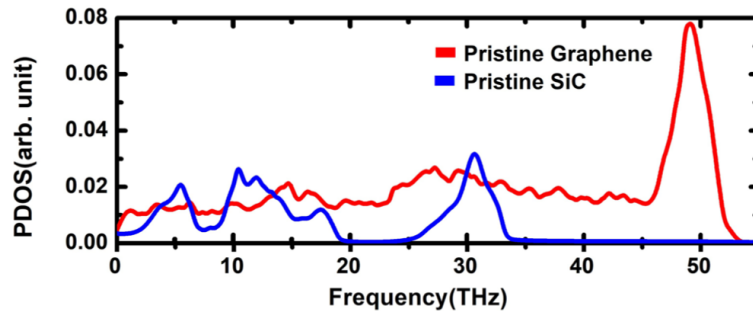


Figure IV.13. – Densité des états totale des phonons dans le graphène et SiC purs.

conductivité thermique plus importante. Pour montrer la variation de la fréquence des phonons dans le graphène et le SiC, la figure IV.13 montre la densité totale des états (DOS) des phonons. On peut déduire que la DOS du SiC diminue vers la région des basses fréquences par rapport à la DOS des phonons du graphène. Par ailleurs, bien que le DOS du phonon du graphène soit limité à $\sim 50THz$, celui représentant le SiC est limité à $\sim 35THz$. Ceci fournit une explication supplémentaire à la conductivité thermique qui

est plus élevée dans le graphène pur en comparaison avec le SiC. Il faut également noter que dans le graphène, qui présente le même comportement que nos hétérostructures, les phonons de basse fréquence correspondent à la majorité des porteurs de chaleur [67-69].

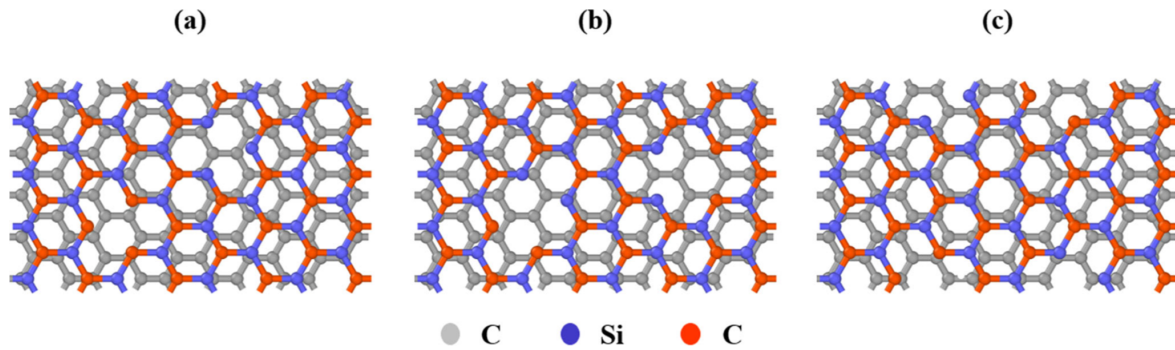


Figure IV.14. – Représentation schématique des hétérostructures défectueuses avec : (a) une lacune ponctuelle, (b) une lacune double, (c) une lacune de bord.

Pour examiner les défauts structurels qui sont le résultat naturel du processus de synthèse, d’intégration et de fabrication expérimentale, l’effet des lacunes est étudié. La figure IV.14 montre trois types de lacunes, à savoir la lacune ponctuelle, la lacune double et la lacune de bord présentes dans les hétérostructures de $(10nm \times 3nm)$.

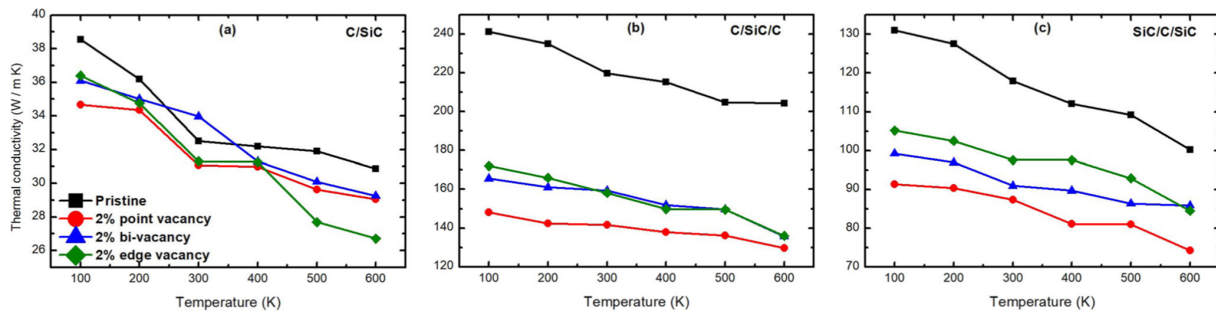


Figure IV.15. – Conductivité thermique en fonction de la température pour des hétérostructures pures et défectueuses de $10nm \times 3nm$.

L’effet de la température et des défauts géométriques sur la conductivité thermique est étudié. La figure IV.15 montre une diminution de κ lorsque la température augmente de 100 à 600K pour les hétérostructures pures et défectueuses. Ce comportement est similaire à celui observé pour les hétérostructures C/Sn pures et défectueuses où la caractéristique décroissante de la conductivité thermique est due aux interactions phonon-phonon puisque l’augmentation de T augmente le nombre des phonons. phonons, ce qui entraîne l’augmentation de la diffusion d’Umklapp [34]. Selon [65], plus la température est élevée, plus

la population de phonons et les gammes de fréquences des phonons actifs augmentent, ce qui entraîne une réduction du libre parcours moyen des phonons et une diffusion plus forte des trois phonons. Il convient également de noter qu'à des températures plus élevées, la diffusion phonon-phonon dépasse la diffusion par défauts, ce qui réduit le pourcentage de conductivité thermique dans les hétérostructures pures et défectueuses, comme illustré sur la figure IV.15.

La conductivité thermique des hétérostructures avec des lacunes est représentée sur la

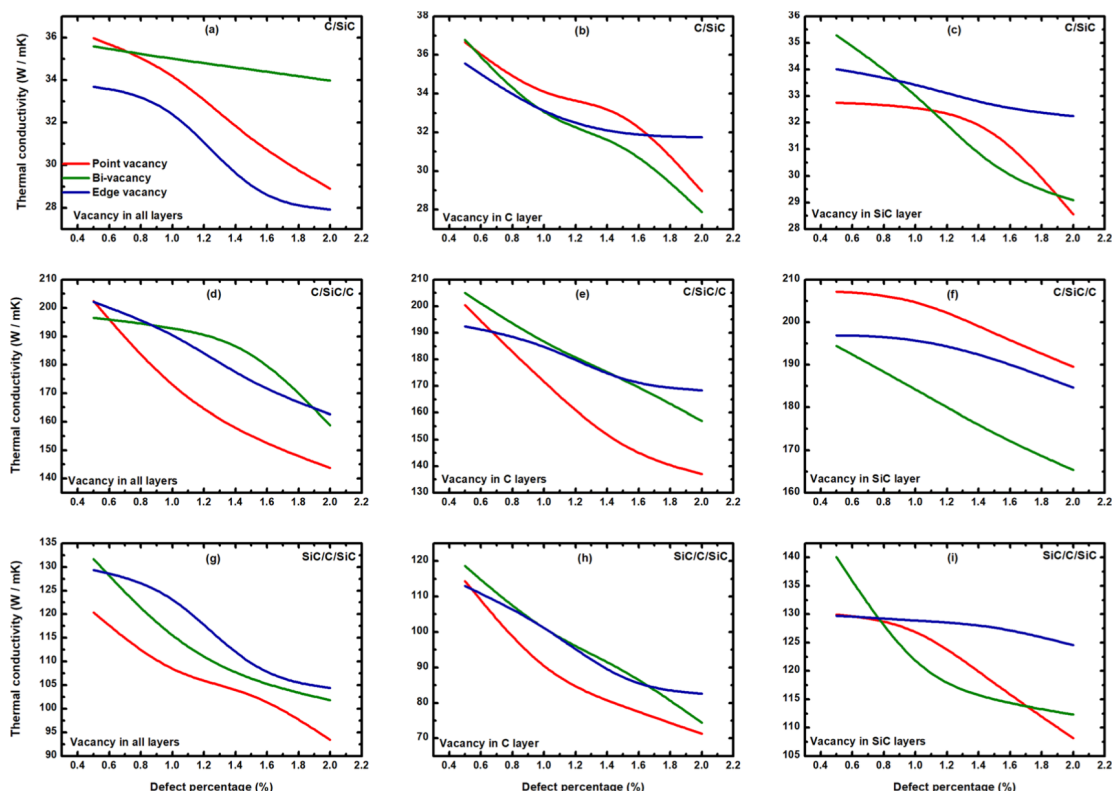


Figure IV.16. – Conductivité thermique en fonction de la concentration des lacunes pour des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC de $10nm \times 3nm$ avec différents types des lacunes à 300 K.

figure IV.16. Plus précisément, dans la figure IV.16(a), (d) et (g), les lacunes sont présentes dans toutes les couches, tandis que dans la Figure IV.16(b), (e) et (h) elles sont introduites uniquement dans les couches de graphène et dans la figure IV.16(c), (f) et (i) elles se trouvent uniquement dans les couches de SiC. On peut déduire que pour une concentration de lacunes mixtes aléatoires de 0.5% dans toutes les couches, la conductivité thermique moyenne à 300K avec des lacunes ponctuelles, des lacunes doubles et des lacunes de bord sont de $35.98Wm^{-1}K^{-1}$, $32.18Wm^{-1}K^{-1}$ et $33.69Wm^{-1}K^{-1}$ pour le C/SiC, $202.44Wm^{-1}K^{-1}$, $196.51Wm^{-1}K^{-1}$ et $202.15Wm^{-1}K^{-1}$ pour le C/SiC/C et $120.38Wm^{-1}K^{-1}$, $131.73Wm^{-1}K^{-1}$ et $129.34Wm^{-1}K^{-1}$ pour SiC/C/SiC, respecti-

vement. Lorsque la concentration des lacunes augmente dans l'intervalle $[0.5 - 2]\%$, la conductivité thermique diminue à cause de la localisation des phonons à basse fréquence autour des lacunes dans l'hétérostructure [66].

Pour mieux comprendre la diminution de la conductivité thermique en présence des la-

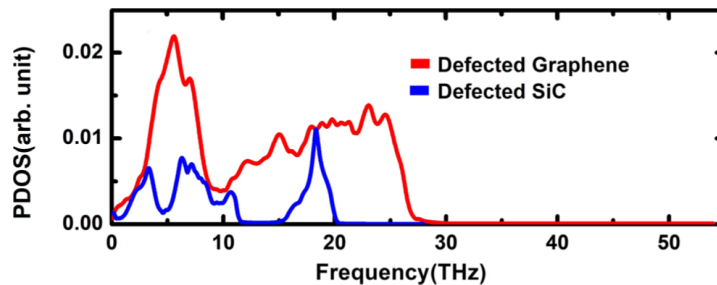


Figure IV.17. – PDOS des phonons du graphène et du SiC défectueux.

cunes dans nos hétérostructures, la figure IV.17 présente le DOS total des phonons dans les feuilles de graphène et de SiC défectueuses. Dans la région des hautes fréquences, les pics des courbes de DOS sont diminués pour les monocouches défectueuses par rapport aux monocouches pures représentées sur la Figure IV.13. Ce phénomène peut être expliqué par la réduction du libre parcours moyen des modes de phonons correspondants. De même, un déplacement de la Ph-DOS des phonons vers la région des basses fréquences ainsi que l'apparition de certains pics fins provoquent une réduction supplémentaire du temps de relaxation des phonons et du libre parcours moyen. Par conséquent, on peut observer une diminution de la conductivité thermique [71, 72].

La diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation de la concentration de lacunes est également observée dans [36]. La réduction de κ dans l'hétérostructure de C/Sn est due à la forte diffusion inélastique autour des centres de lacunes, ce qui correspond à [34]. De plus, la présence de défauts ponctuels dans les hétérostructures conduit à la rupture des liaisons sp^2 qui renforcent les vibrations et la diffusion [70]. Par conséquent, la diminution de la conductivité thermique est plus prononcée dans les structures avec des lacunes ponctuelles par rapport aux autres défauts.

Comme pour les hétérostructures pures, les systèmes défectueux C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC présentent la même corrélation intéressante entre l'énergie cohésive et la conductivité thermique. En effet, l'énergie cohésive la plus élevée correspond au C/SiC/C défectueux qui présente la plus grande valeur de κ , et ainsi de suite, comme indiqué en détail dans le tableau IV.6.

Type de lacune	Variation de κ (%)		
	C/SiC	C/SiC/C	SiC/C/SiC
Lacune ponctuelle (0.5%)	-11.82	5.97	-7.42
Lacune ponctuelle (1.0%)	-7.29	20.86	4.9
Lacune ponctuelle (1.5%)	3.52	28.44	6.98
Lacune ponctuelle (2.0%)	10.18	33.25	16.6
Lacune double (0.5%)	-10.6	8.73	-17.54
Lacune double (1.0%)	-8.73	10.18	-1.72
Lacune double (1.5%)	-7.21	13.07	5.71
Lacune double (2.0%)	-5.57	26.27	9.12
Lacune de bord (0.5%)	-4.71	6.11	-15.41
Lacune de bord (1.0%)	-2.81	10.9	-12.02
Lacune de bord (1.5%)	11.98	19.69	4.49
Lacune de bord (2.0%)	13.23	24.44	6.87

Table IV.6. – Pourcentage de variation de la conductivité thermique à température ambiante des hétérostructures (10 nm × 3 nm) défectueuses C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC par rapport à leurs contreparties pures. Le signe - (+) correspond à l’augmentation (diminution) de la conductivité thermique des systèmes défectueux par rapport aux systèmes purs.

Conclusion

Pour résumer, cette étude a rapporté les propriétés structurales et la conductivité thermique des hétérostructures C/SiC, C/SiC/C et SiC/C/SiC pures et défectueuses par les simulations RNEMD. Nos études montrent que le système C/SiC/C présente la meilleure stabilité structurale avec la plus grande valeur d’énergie cohésive. La variation de la conductivité thermique s’accorde bien avec la variation rapportée pour l’énergie cohésive. En plus, la taille des hétérostructures a un impact sur κ , où l’augmentation de la longueur dans les directions armchair et zigzag entraîne une augmentation de la conductivité thermique. Tandis que la variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les hétérostructures pures ou défectueuses indique une réduction avec l’augmentation de la température entre 100 et 600K. Les lacunes entraînent une réduction de la conductivité thermique des hétérostructures, en particulier dans les systèmes comportant des lacunes ponctuelles, en raison de l’effet de la diffusion des phonons par les défauts. Cette étude permet d’envisager l’utilisation des hétérostructures comme dispositifs thermoélectriques avec une conductivité thermique ajustable.

Références

- [1] Geim AK, Grigorieva IV (2013) Van der Waals heterostructures. Nature 499(7459) :419–425
- [2] Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK (2005)

Two-dimensional atomic crystals. Proc Natl Acad Sci 102(30) :10451–10453

[3] Novoselov KS, Neto AC (2012) Two-dimensional crystals-based heterostructures : materials with tailored properties. Phys Scr 2012(T146) :014006

[4] Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z, Colombo L, Ferrari AC (2012) Production and processing of graphene and 2d crystals. Mater Today 15(12) :564–589

[5] Yankowitz M, Xue J, LeRoy BJ (2014) Graphene on hexagonal boron nitride. J Phys Condens Matter 26(30) :303201

[6] Liao W, Huang Y, Wang H, Zhang H (2019) Van der Waals heterostructures for optoelectronics : Progress and prospects. Appl Mater Today 16 :435–455

[7] Yang J, Hu W (2017) Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices. J Mater Chem C 5(47) :12289–122978. Zhang X, Wu D, Geng H (2017) Heterojunctions Based on IIVI compound semiconductor one-dimensional nanostructures and their optoelectronic applications. Crystals 7(10) :307

[9] Li P, Yuan K, Lin DY, Wang T, Du W, Wei Z, Dai L et al (2019) p-MoS₂/n-InSe van der Waals heterojunctions and their applications in all-2D optoelectronic devices. RSC Adv 9(60) :35039–35044

[10] Lin S, Lu Y, Xu J, Feng S, Li J (2017) High performance graphene/semiconductor van der Waals heterostructure optoelectronic devices. Nano Energy 40 :122–148

[11] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J, Watanabe K, Taniguchi T, LeRoy BJ (2012) Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. Nat Phys 8(5) :382

[12] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, LeRoy BJ (2011) Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. Nat Mater 10(4) :282

[13] Jung J, Raoux A, Qiao Z, MacDonald AH (2014) Ab initio theory of moiré superlattice bands in layered two-dimensional materials. Phys Rev B 89(20) :205414

[14] Decker R, Wang Y, Brar VW, Regan W, Tsai HZ, Wu Q, Crommie MF (2011) Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. Nano Lett 11(6) :2291–2295

[15] Chen G, Jiang L, Wu S, Lyu B, Li H, Chittari BL, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z, Jung J, Zhang Y, Wang F (2019) Evidence of a gate-tunable Mott insulator in a trilayer graphene moiré superlattice. Nat Phys 15(3) :237–241

[16] Jin C, Regan EC, Yan A, Utama MIB, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F (2019) Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices. Nature 567(7746) :76–80

[17] Dean CR, Young AF, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Hone J (2010) Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. Nat Nanotechnol 5(10) :722

[18] Britnell L, Gorbachev RV, Jalil R, Belle BD, Schedin F, Mishchenko A, Peres NMR (2012) Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. Science 335(6071) :947–950

[19] Garcia-Hernandez E, Salazar-Garcia E, Shakerzadeh E, Chigo-Anota E (2020) Effect of dehydrogenated hydrocarbon doping on the electronic properties of graphene-type nanosheets. Phys Lett A 384(27) :126702

[20] Giovannetti G, Khomyakov PA, Brocks G, Kelly PJ, Van Den Brink J (2007) Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride : Ab initio density functional calculations. Phys Rev B 76(7) :073103

- [21] Hunt B, Sanchez-Yamagishi JD, Young AF, Yankowitz M, LeRoy BJ, Watanabe K, Ashoori RC (2013) Massive Dirac fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure. *Science* 340(6139) :1427–1430
- [22] Mayorov AS, Gorbachev RV, Morozov SV, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko LA, Geim AK (2011) Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett* 11(6) :2396–2399
- [23] Ansari R, Malakpour S, Ajori S (2014) Structural and elastic properties of hybrid bilayer graphene/h-BN with different interlayer distances using DFT. *Superlattice Microstruct* 72 :230–237
- [24] Zhang J, Hong Y, Yue Y (2015) Thermal transport across graphene and single layer hexagonal boron nitride. *J Appl Phys* 117(13) :134307
- [25] Yu L, Lee YH, Ling X, Santos EJ, Shin YC, Lin Y, Palacios T (2014) Graphene/MoS₂ hybrid technology for large-scale two dimensional electronics. *Nano Lett* 14(6) :3055–3063
- [26] Zhang W, Chuu CP, Huang JK, Chen CH, Tsai ML, Chang YH, Chou MY (2014) Ultrahigh-gain photodetectors based on atomically thin graphene-MoS₂ heterostructures. *Sci Rep* 4 :3826
- [27] Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC (2014) Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* 8(2) :1102–1120
- [28] Zan R, Ramasse QM, Jalil R, Georgiou T, Bangert U, Novoselov KS (2013) Control of radiation damage in MoS₂ by graphene encapsulation. *ACS Nano* 7(11) :10167–10174
- [29] Jiang JW, Park HS (2014) Mechanical properties of MoS₂/graphene heterostructures. *Appl Phys Lett* 105(3) :033108
- [30] Liu B, Meng F, Reddy CD, Baimova JA, Srikanth N, Dmitriev SV, Zhou K (2015) Thermal transport in a graphene/MoS₂ bilayer heterostructure : a molecular dynamics study. *Rsc Adv* 5(37) :29193–29200
- [31] Liu X, Li Z (2015) Electric field and strain effect on graphene-MoS₂ hybrid structure : ab initio calculations. *J Phys Chem Lett* 6(16) :3269–3275
- [32] Shaposhnikov VL, Krivosheeva AV, Borisenko VE (2019) Impact of defects on electronic properties of heterostructures constructed from monolayers of transition metal dichalcogenides. *Phys Status Solidi (b)* 256(5) :1800355
- [33] Bafekry A, Akgenc B, Shayesteh SF, Mortazavi B (2019) Tunable electronic and magnetic properties of graphene/carbon-nitride van der Waals heterostructures. *Appl Surf Sci* : 144450
- [34] Khan A, Paul R, Subrina S (2017) Thermal transport in graphene/stanene hetero-bilayer nanostructures with vacancies : an equilibrium molecular dynamics study. *RSC Adv* 7(71) :44780–44787
- [35] Drissi LB, Saidi EH, Bousmina M, Fassi-Fehri O (2012) DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids. *J Phys Condens Matter* 24(48) :485502
- [36] Bekaroglu E, Topsakal M, Cahangirov S, Ciraci S (2010) Firstprinciples study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures. *Phys Rev B* 81(7) :075433
- [37] Yang D, Ma F, Sun Y, Hu T, Xu K (2012) Influence of typical defects on thermal conductivity of graphene nanoribbons : An equilibrium molecular dynamics simulation. *Appl Surf Sci* 258(24) :9926–9931
- [38] Drissi LB, Sadki K (2015) Elastic properties and sound velocities of silicene/graphene hybrids. *Mech Mater* 89 :151–158
- [39] Sadki K, Kourra MH, Drissi LB (2019) Non linear and thermoelastic behaviors of group-IV hybrid 2D nanosheets. *Superlattice Microstruct* 132 :106172

- [40] Guo SD, Dong J, Liu JT (2018) Nonmonotonic strain dependence of lattice thermal conductivity in monolayer SiC : a first principles study. *Phys Chem Chem Phys* 20(34) :22038–22046
- [41] Drissi LB, Sadki K, Kourra MH (2017) Mechanical response of SiC sheet under strain. *Mater Chem Phys* 201 :199–206
- [42] Sadki K, Zanane FZ, Ouahman M, Drissi LB (2020) Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers. *Mater Chem Phys* 242 :122474
- [43] Drissi LB, Sadki K (2016) Effect of hydrogen coverage on elastic response and acoustic wave propagation of SiC sheet. *Mech Mater* 96 :76–82
- [44] Sahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger RT, Ciraci S (2009) Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations. *Phys Rev B* 80 :155453
- [45] Kimacı A, Haskins JB, Sevik C, Çağın T (2012) Thermal conductivity of BN-C nanostructures. *Phys Rev B* 86(11) :115410
- [46] Tersoff J (1994) Chemical order in amorphous silicon carbide. *Phys Rev B* 49(23) :16349
- [47] Rappé AK, Casewit CJ, Colwell KS, Goddard III WA, Skiff WM (1992) UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J Am Chem Soc* 114(25) :10024–10035
- [48] Sahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger RT, Ciraci S (2009) Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations. *Phys Rev B* 80 :155453
- [49] Le MQ (2017) Cohesive energy in graphene/MoS₂ heterostructures. *Meccanica* 52(1) :307–315
- [50] Lu N, Guo H, Wang L, Wu X, Zeng XC (2014) van der Waals trilayers and superlattices : modification of electronic structures of MoS₂ by intercalation. *Nanoscale* 6(9) :4566–4571
- [51] Liu Y, Yang H, Liao N, Yang P (2014) Investigation on thermal conductivity of bilayer graphene nanoribbons. *RSC Adv* 4(97) :54474–54479
- [52] Britnell L, Gorbachev RV, Geim AK, Ponomarenko LA, Mishchenko A, Greenaway MT, Fromhold TM, Novoselov KS, Eaves L (2013) Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors. *Nat Commun* 4 :1794
- [53] Wang J, Ma F, Sun M (2017) Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures : properties and applications. *RSC Adv* 7(27) :16801–16822
- [54] Dewapriya MAN, Phani AS, Rajapakse RKND (2013) Influence of temperature and free edges on the mechanical properties of graphene. *Model Simul Mater Sci Eng* 21(6) :065017
- [55] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Oberfell D, Roth S, Girit C, Zettl A (2007) On the roughness of single-and bilayer graphene membranes. *Solid State Commun* 143(1-2) :101–109
- [56] Gan LY, Zhao YJ, Huang D, Schwingenschlogl U (2013) Firstprinciples analysis of MoS₂/Ti₂C and MoS₂/Ti₂C₂Y (Y= F and OH) all-2D semiconductor/metal contacts. *Phys Rev B* 87(24) :245307
- [57] Ghosh S, Bao W, Nika DL, Subrina S, Pokatilov EP, Lau CN, Balandin AA (2010) Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nat Mater* 9(7) :555
- [58] Lindsay L, Broido DA, Mingo N (2011) Flexural phonons and thermal transport in multilayer graphene and graphite. *Phys Rev B* 83(23) :235428
- [59] Maruyama S (2002) A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs. *Phys B* 323(1-4) :193–195

- [60] Evans WJ, Hu L, Koblinski P (2010) Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics : Effect of ribbon width, edge roughness, and hydrogen termination. *Appl Phys Lett* 96(20) :203112
- [61] Yang N, Zhang G, Li B (2010) Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires. *Nano Today* 5(2) :85–90
- [62] Hong Y, Zhang J, Huang X, Zeng XC (2015) Thermal conductivity of a two-dimensional phosphorene sheet : a comparative study with graphene. *Nanoscale* 7(44) :18716–18724
- [63] Xu G, Torres CM, Tang J, Bai J, Song EB, Huang Y, Duan X, Zhang Y, Wang KL (2011) Edge effect on resistance scaling rules in graphene nanostructures. *Nano Lett* 11(3) :1082–1086
- [64] Ziman JM (2001) *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Oxford University Press, London
- [65] Ecsedy DJ, Klemens PG (1977) Thermal resistivity of dielectric crystals due to four-phonon processes and optical modes. *Phys Rev B* 15(12) :5957
- [66] Yeo JJ, Liu Z, Ng TY (2012) Comparing the effects of dispersed Stone-Wales defects and double vacancies on the thermal conductivity of graphene nanoribbons. *Nanotechnology* 23(38) :385702
- [67] Khan A, Navid I, Noshin M, Uddin H, Hossain F, Subrina S (2015) Equilibrium molecular dynamics (MD) simulation study of thermal conductivity of graphene nanoribbon : A comparative study on MD potentials. *Electronics* 4(4) :1109–1124
- [68] Lindsay L, Broido DA (2010) Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Phys Rev B* 81(20) :205441
- [69] Pereira LFC, Donadio D (2013) Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene. *Phys Rev B* 87(12) :125424
- [70] Zhao W, Wang Y, Wu Z, Wang W, Bi K, Liang Z, Yang J, Chen Y, Xu Z, Ni Z (2015) Defect-engineered heat transport in graphene : a route to high efficient thermal rectification. *Sci Rep* 5 :11962
- [71] Khan A, Navid IA, Noshin M, Subrina S (2017) Thermal transport characterization of hexagonal boron-nitride nanoribbons using molecular dynamics simulation. *AIP Adv* 7(10) :105110
- [72] Hao F, Fang D, Xu Z (2011) Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects. *App Phys Lett* 99(4) :041901
- [73] Zhang Y, Ma J, Wei N, Yang J, Pei QX (2021) Recent progress in the development of thermal interface materials : a review. *Phys Chem Chem Phys* 23(2) :753–776
- [74] Cui Y, Li M, Hu Y (2020) Emerging interface materials for electronics thermal management : experiments, modeling, and new opportunities. *J Mater Chem C* 8(31) :10568–10586
- [75] Karak S, Paul S, Negi D, Poojitha B, Srivastav SK, Das A, Saha S (2021) Hexagonal boron nitride-graphene heterostructures with enhanced interfacial thermal conductance for thermal management applications. *ACS Appl Nano Mater* 4(2) :1951–1958
- [76] Sajid M, Hassan I, Rahman A (2017) An overview of cooling of thermoelectric devices. *Renew Sustain Energy Rev* 78 :15–22

IV.3 Contribution III : Graphene multilayers nanoribbons with chirality from molecular dynamics, Journal : Materials Science and Engineering B, 286, 115982, (2022).

IV.3.1 Résumé

Dans cette étude, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) pour explorer de manière détaillée les propriétés structurales et thermiques des nanorubans de graphène (GNR) de taille nanométrique à N couches avec N=2, 3, 4 et 5. Les effets du type d'empilement, de la chiralité des bords, de la largeur du système, du nombre de couches et de la température sont tous évalués. La corrélation établie entre les distances intercouches et les énergies cohésives des GNR à N couches montre que les valeurs d'énergie cohésive les plus faibles sont celles des systèmes présentant la plus grande distance intercouches. Le type d'empilement des couches, à savoir l'empilement AA et l'empilement AB, affecte la conductivité thermique avec une dépendance paire-impair du nombre de couches qui est en bon accord avec le changement de la distance intercouche. De plus, la conductivité thermique des GNR avec un empilement AA, qui sont plus symétriques dans leur structure de réseau, est plus élevée que celle des GNR avec un empilement AB, où le couplage des phonons devient plus faible. Ce comportement anisotrope dépend également de la forme des bords des GNR multicouches. Les résultats de la taille du système révèlent que les conductivités thermiques suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur ainsi qu'avec la température. En général, ce travail offre une bonne compréhension de la stabilité et de la conductivité thermique des nanorubans de graphène multicouches et permet de mieux comprendre leurs applications potentielles dans les futurs dispositifs nanoélectroniques et thermoélectriques à base de GNR.

IV.3.2 Contenu

Introduction

La découverte et la caractérisation du graphène ont ouvert une nouvelle phase dans le domaine de la recherche et des progrès nanotechnologiques [1-5]. Le graphène est une configuration monocouche de graphite dans une structure de réseau en nid d'abeille avec des liaisons sp^2 [6]. Cette liaison sp^2 forte et anisotrope donne au graphène des caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles par rapport aux matériaux traditionnels à base de carbone et de silicium. Ainsi, le graphène présente des propriétés thermiques, électriques et mécaniques remarquables. Ce matériau se caractérise notamment par une mobilité élevée des porteurs [7, 8], de faibles absorptions optiques [9], un module d'Young élevé [10] et une surface spécifique très importante [11]. Cependant, l'absence de bande interdite dans le graphène limite son application comme matériau semi-conducteur dans les dispositifs optoélectroniques tels que les photodétecteurs et les transistors à effet de champ (FET) [11, 12]. L'ingénierie des nouvelles structures hybrides [13-15], la fonctionnalisation de la surface des feuilles hexagonales [16-18] et le confinement structurel des monocouches de graphène sous forme de rubans de l'ordre du nanomètre représentent les voies les plus prometteuses pour surmonter les limites du graphène.

Les nanorubans de graphène quasi unidimensionnels, d'une largeur de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres, qui sont introduits par la formation de rubans ou de bandes dans la couche, ont été produits par formation lithographique [19, 20] ou par traitement chimique du graphène [21]. Les formes 1D de graphène qui en résultent constituent une autre classe importante de nanomatériaux, où le confinement des phonons et des électrons conduit à des propriétés électroniques et optiques uniques en fonction de leurs structures chimiques, notamment la largeur et la configuration des bords [22]. Selon la forme de leurs bords, les nanorubans de graphène peuvent être classés en nanorubans armchair (AGNRs) et zigzag (ZGNRs). Les AGNR sont des matériaux semi-conducteurs avec des bandes interdites sensibles à leur largeur (N_a) [22], et peuvent être divisés en trois sous-familles en fonction de $N_a = 3n, 3n + 1$, ou $3n + 2$ [23-25]. La bande interdite dans chaque sous-famille varie de façon inverse à la largeur. En revanche, les ZGNR sont censés avoir des bandes interdites plus petites et des états électroniques localisés le long des bords du zigzag [26]. De plus, dans l'état de bord des ZGNR, la densité de charge est fortement localisée et les bandes d'énergie correspondantes sont presque plates au niveau de Fermi, ce qui donne lieu à un pic prononcé dans la densité d'états [27]. Les mesures

STS à proximité des bords du zigzag révèlent que les 6-ZGNR ont trois pics de résonance près du niveau de Fermi avec des écarts d'énergie de 1.5 et 1.9 eV entre les deux états occupés et l'état inoccupé [28]. Quand des champs électriques sont appliqués sur leurs bords de forme zigzag, les ZGNRs révèlent une demi-métallicité [29].

Empiler des couches simples de nanorubans dans une direction verticale par des interactions faibles de van der Waals (vdWs) donne lieu à des nanorubans multicouches (MLR). Les interactions entre les couches sont importantes pour les comportements statiques et dynamiques des matériaux multicouches. Par conséquent, les faibles forces de vdWs entre les couches entraînent des changements considérables dans les propriétés électriques et mécaniques des ML-GNRs [30, 31]. Afin d'ajuster la distance entre les couches dans les matériaux multicouches, certaines alternatives ont été développées telles que le contrôle du nombre de couches [32, 33], la création d'hétérostructures [34], et la stratégie de l'angle de torsion [35].

L'élimination de la chaleur est un aspect très important en nanoélectronique, car les dispositifs optoélectroniques et photoniques connaissent de graves problèmes thermiques liés à la chaleur auto-générée. Il est donc essentiel de comprendre les propriétés thermiques des matériaux, qui déterminent leurs applications potentielles [36] et jouent un rôle clé dans le développement de nouveaux nanodispositifs performants. Les propriétés thermiques de la structure hexagonale monocouche, des structures multicouches et des nanorubans (GNR) ont suscité une grande intérêt et ont fait l'objet d'études expérimentales et théoriques [37, 38]. La conductivité thermique des GNR monocouches est plus élevée que celle des GNR bicouches, car le couplage entre les couches brise la symétrie de réflexion et réduit la contribution des phonons acoustiques hors plan (ZA) à la vitesse de groupe des phonons [39-42]. Cependant, les recherches sur la conductivité thermique des nanorubans de graphène multicouches restent relativement limitées. De plus, la température, les défauts, la taille du système et les contraintes ont des effets significatifs sur la réponse thermique des matériaux nanostructurés [43, 44]. Le comportement du transport thermique dépend largement de la taille du système, surtout dans les systèmes de faible dimension [45, 46]. La conductivité thermique dans les nanotubes de carbone présente un comportement de loi de puissance avec la longueur du système, tandis que la conductivité thermique augmente de façon logarithmique dans les feuilles de graphène [47-49].

Bien que les mesures expérimentales connaissent un développement rapide, il est très difficile de réaliser des expériences de conduction thermique à l'échelle nanométrique [50]. De ce fait, les techniques de calcul telles que la simulation de dynamique moléculaire (MD) peuvent être utilisées comme un outil prometteur pour caractériser les processus

de conduction thermique. Dans cette étude, nous utilisons la modélisation de la dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) [51], qui est l'une des méthodes les plus utilisées pour prédire les propriétés thermiques de manière efficace en fonction de différents paramètres. Nous étudions l'impact des différents modes d'empilement, de la longueur, de la largeur, de la chiralité des bords (bords zigzag et armchair) ainsi que de la température sur la conductivité thermique des nanorubans de graphène multicouches. De plus, sachant que la stabilité des cristaux 2D est obtenue par la formation des ondulations, et donc l'apparition de fluctuations de hauteur, qui ont un impact sur les propriétés électroniques, optiques et thermiques [52, 53], puisque ces ondulations peuvent être des centres de diffusion [54, 55], limiter la conductivité dans le plan et provoquer une inhomogénéité de charge, nous étudions également les ondulations excitées thermiquement dans les empilements AA et AB, en appliquant les simulations classiques de dynamique moléculaire (MD). Cette étude peut constituer une source utile pour la prédiction de la conductivité thermique et la conception thermique des dispositifs électroniques utilisant des nanorubans de graphène multicouches.

Méthodologie de simulation

Dans cette étude, des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) [51] effectuées à l'aide de LAMMPS [56] sont appliquées pour étudier la conductivité thermique des nanorubans multicouches de graphène. La méthode RNEMD utilisée pour calculer la conductivité thermique est basée sur la permutation de la cause et de l'effet. L'effet, qui est le flux de chaleur, est imposé à nos systèmes et la cause, qui est le gradient de température, est obtenue à partir de la simulation. Cette approche offre des avantages par rapport aux méthodes précédentes d'équilibre (formulation de Green-Kubo) et hors équilibre (basée sur la loi de la conduction de Fourier), du fait qu'elle applique la perturbation de manière microcanonique, de sorte que le thermostat externe n'est pas nécessaire, ce qui conduit à la conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement linéaire totale.

Dans chacune des couches de nanorubans de graphène, les interactions à courte portée sont modélisées par le potentiel de Tersoff pour décrire les interactions interatomiques C-C (Tableau I) [57]. Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) 12-6 standard est adopté pour décrire les interactions faibles de van der Waals entre les couches qui sont des interactions

Parameters	Graphene
A (eV)	1393.6
B (eV)	430.00
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.4879
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	2.2119
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	0.0
n	0.72751
c	38049
$\beta(10^{-7})$	1.5724
d	4.3484
h	-0.93
R (Å)	1.85
S (Å)	2.05

Table IV.7. – Paramètres du potentiel interatomique de type Tersoff pour le graphène.

non liées à longue portée entre les atomes. Le potentiel de LJ est exprimé comme suit :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]; r_c < r \quad (\text{IV.6})$$

où r est la distance entre les atomes. Le premier terme représente les interactions répulsives pour les petites séparations, tandis que le deuxième terme représente l'interaction de van der Waals. ϵ est l'énergie la plus basse de la courbe de potentiel, σ est la distance interatomique à laquelle le potentiel est nul et r_c est la distance de coupure. Les paramètres de Lennard-Jones utilisés dans cette étude sont calculés à partir du champ de force de la mécanique moléculaire donné par Rappé et al [58]. Nous avons $\epsilon_{C-C} = 4.6\text{meV}$ et $\sigma_{C-C} = 3.276\text{\AA}$, tandis qu'une coupure à $r_c = 2.5\sigma$ est employée.

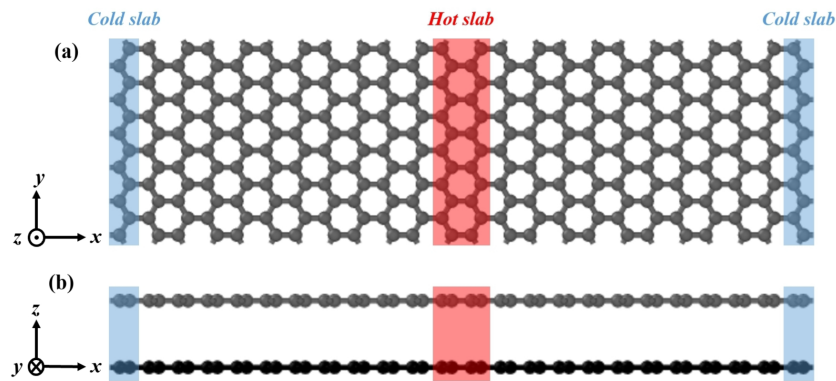


Figure IV.18. – Représentation schématique de la configuration du modèle pour les simulations RNEMD : (a) Vue de dessus de la configuration du modèle, (b) Vue de côté de la configuration du modèle.

Pour étudier la stabilité thermique des nanorubans de graphène multicouches, nous avons effectué des simulations à partir des nanorubans de dimension $20nm \times 5nm$. Toutes les simulations ont été réalisées en appliquant des conditions aux limites périodiques le long de la direction X dans le plan (dans la direction de la longueur) des nanorubans de graphène multicouches. Un espacement de vide de 3 nm a été assuré le long des axes Y et Z afin de supprimer les interactions atomiques dans ces directions. Tout d'abord, nous avons relaxé les géométries initiales à l'aide d'un algorithme de gradient conjugué, puis nous avons utilisé les thermostats et les barostats de type Nose-Hoover pour contrôler la température et la pression pendant 400 ps. L'intégration a été réalisée en utilisant l'algorithme standard de Verlet en deux pas. Les vitesses des atomes sont initialisées en utilisant une distribution gaussienne autour de la vitesse qui correspond à la température désirée.

L'énergie cohésive des GNRs, qui indique la stabilité de ces systèmes multicouches, est définie comme suit comme [59, 60] :

$$E_{coh} = E_{Tot} - \sum_N E_{GNRs}^{Isolated} \quad (IV.7)$$

où E_{Tot} est l'énergie des GNR multicouches par atome, et $E_{GNRs}^{Isolated}$ est l'énergie isolée des GNR par atome.

La conductivité thermique est calculée à l'aide des simulations de dynamique moléculaire inverse sans équilibre (RNEMD) [51], selon l'approche de Muller-Plathe. Après une minimisation de l'énergie à l'aide de l'algorithme du gradient conjugué, des simulations d'équilibration thermique ont été réalisées sous les ensembles NVT, NPT et NVE pendant 300 ps, 500 ps et 1000 ps, respectivement, ce qui garantit une contrainte résiduelle minimale des nanorubans multicouches et stabilise la pression ainsi que la température. Tous les nanorubans multicouches sont divisés de manière axiale en 50 blocs. La région chaude est celle située au milieu des hétérostructures, tandis que les régions froides sont les deux blocs situées sur les bords des hétérostructures, comme le montre la figure IV.18. L'échange de la quantité de mouvement de l'atome le plus chaud dans la région froide et de l'atome le plus froid dans la région chaude résulte en un flux de chaleur. L'addition de tous les transferts d'énergie cinétique par unité de temps et par unité de surface permet d'obtenir le flux de chaleur selon la formule suivante :

$$J = \frac{1}{t} \sum_{N_{transfer}} \frac{1}{2} \left(mv_h^2 - mv_c^2 \right) \quad (IV.8)$$

où $N_{transfer}$ est le nombre total d'échanges de moments qui se produisent pendant le temps de simulation t , m est la masse des atomes, v_h et v_c sont les vitesses de l'atome le plus chaud dans le bloc froid et de l'atome le plus froid dans le bloc chaud, respectivement. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, le profil de température peut être déterminé. Au fil du temps, un flux de chaleur constant (J) de la région chaude à la région froide sera établi. Les valeurs de température dans chaque bloc sont enregistrées après que la distribution de la température atteint l'état d'équilibre. La conductivité thermique des nanorubans multicouches est évaluée à partir de la loi de Fourier :

$$\kappa = \frac{J}{2A\partial T/\partial x} \quad (IV.9)$$

où A est l'aire de la section transversale qui est perpendiculaire à la direction du flux de chaleur. Pour étudier l'effet d'interférence dans les nanorubans multicouches sur la conductivité thermique, nous implémentons le paramètre χ dans l'équation (IV.6) pour ajuster la force de couplage entre les couches :

$$V(r) = 4\chi\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]; r_c < r \quad (IV.10)$$

Plusieurs valeurs de forces de couplage entre les couches variant de 0.5 à 4 sont choisies pour déterminer la dépendance de la force de couplage de κ .

Résultats et discussion

Pour commencer, nous reproduisons le paramètre de maille de la structure hexagonale unidimensionnelle des nanorubans de graphène (GNR) afin de tester la précision de nos calculs MD. Tout d'abord, notez que, selon le bord des GNR, deux types de systèmes peuvent être formés, à savoir des nanorubans zigzag et armchair, appelés respectivement ZGNR et AGNR, comme le montre la figure IV.19. Ainsi, pour une largeur fixe (w), la longueur optimisée pour la cellule unitaire de GNRs avec des bords en zigzag/armchair est de $2.49\text{\AA}/4.31\text{\AA}$ respectivement. Ce résultat est en bonne concordance avec celui obtenu en [61,62].

Dans ce qui suit, les nanorubans de graphène de N couches (avec le nombre de couches $N = 2, 3, 4, 5$) sont considérés dans différents types d'empilement et de chiralité des bords. Comme le montre la figure IV.20, on peut former des nanorubans de graphène bicouches (2-GNR) en empilant deux couches simples. Contrairement aux liaisons ioniques

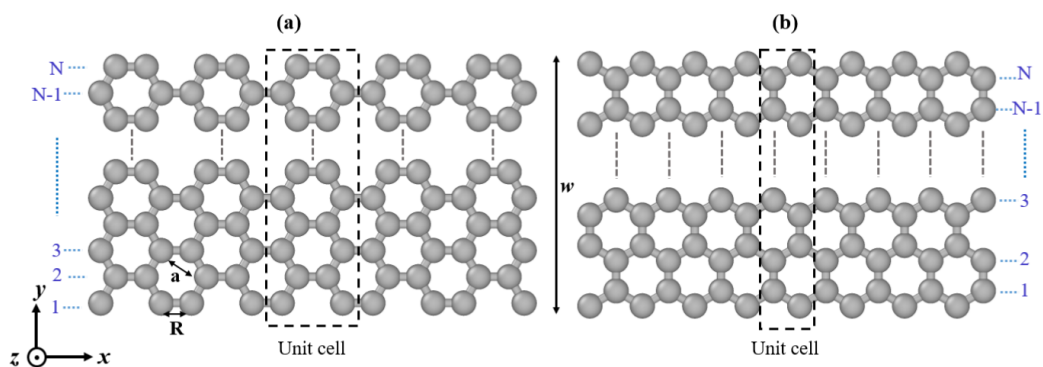


Figure IV.19. – Structure des nanorubans de graphène avec (a) des bords en armure et (b) des bords en zigzag. Les rectangles en pointillés définissent les cellules unitaires. La largeur des nanorubans est caractérisée par le paramètre N correspondant au nombre de lignes de dimères dans les nanorubans en armchair et au nombre de lignes de chaînes dans les nanorubans en zigzag.

ou covalentes résultant d'une liaison chimique électronique, les rubans sont empilés via des interactions de van der Waals. Ces forces sont sensibles à la distance, donc plus la distance entre les atomes en interaction est grande, plus ces interactions sont faibles [63].

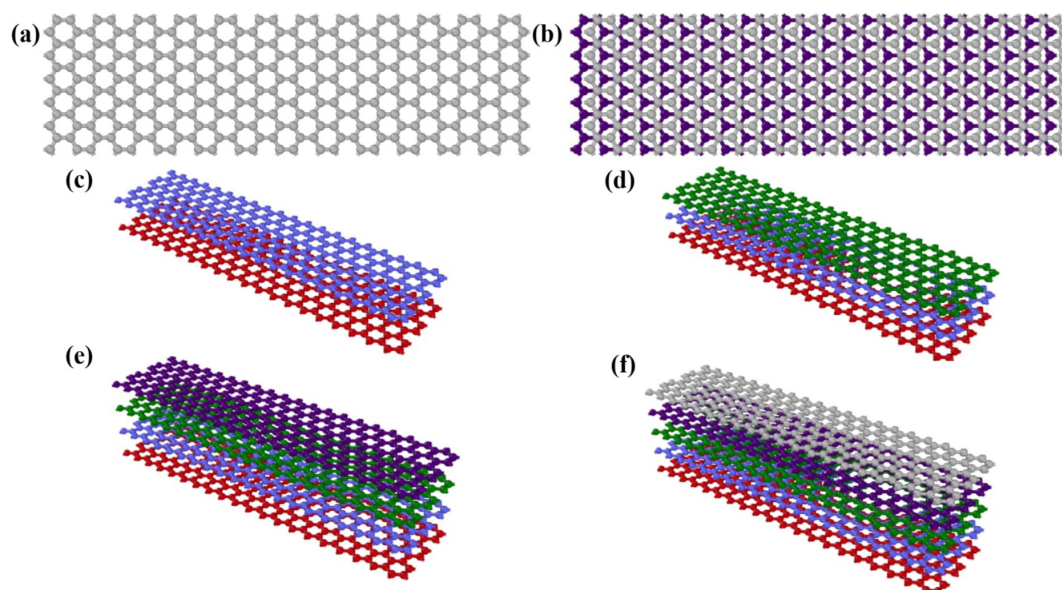


Figure IV.20. – Représentation schématique des structures géométriques de (a,b) vue de dessus de nanorubans de graphène multicouches en armchair empilés en AA et AB, (c,f) vue isométrique de nanorubans de graphène multicouches en zigzag.

Dans les 2-GNR avec empilement AA, la position des atomes de C de la couche supérieure est alignée avec les atomes de C de la couche inférieure. Cependant, dans les 2-GNR empilés en AB, la position de la couche supérieure se déplace de 0.144 nm par rapport à la couche inférieure dans la direction de la longue diagonale du réseau. Ajouter et empi-

Nanoribbon	Stacking	Direction	$d(\text{Å})$	$E_{coh}(eV)$	$\kappa(Wm^{-1}K^{-1})$
2-GNRs	AA	Armchair	4.9	6.7989	56.7689
		Zigzag			86.2714
	AB	Armchair	5.04	6.8601	54.9255
		Zigzag			63.41
3-GNRs	AA	Armchair	3.46	9.7240	542.0296
		Zigzag			636.5042
	AB	Armchair	3.52	9.7744	270.6236
		Zigzag			320.6554
4-GNRs	AA	Armchair	3.94	12.5335	367.0022
		Zigzag			435.8963
	AB	Armchair	3.9	12.5842	231.6352
		Zigzag			291.7863
5-GNRs	AA	Armchair	3.27	15.6211	515.3914
		Zigzag			642.3172
	AB	Armchair	3.21	15.6710	336.1701
		Zigzag			551.5083

Table IV.8. – Distance entre les couches, énergie cohésive et conductivité thermique de 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag.

ler une, deux et trois couches supplémentaires aux GNR bicouches permet d'obtenir des 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR respectivement.

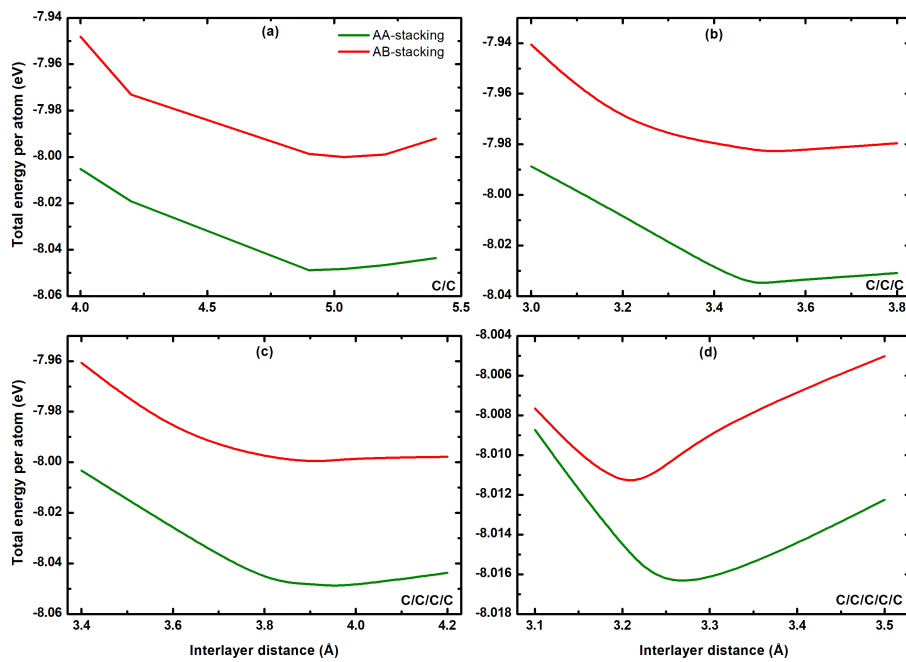


Figure IV.21. – Énergie totale par atome en fonction de la distance entre les couches dans les GNR à couches empilées AA et AB.

Les distances intercouches d'équilibre (d) à $T = 0K$ correspondent à la valeur minimale de l'énergie pour un GNR multicouche complètement plat, comme le montre la figure IV.21. Comme indiqué dans le tableau IV.8, les distances entre les couches des 2-GNR et 3-GNR sont en bon accord avec les valeurs obtenues pour le graphène bicouche empilé en AA et AB bien invisibles avec des distances entre les couches de 4.43\AA et 5.4\AA respectivement [64] ainsi que pour le graphène tricouche avec $d = 3.342\text{\AA}$ [65]. Par ailleurs, il est important de noter que les distances intercouches des GNR à N couches dépendent du nombre pair et impair de couches. En effet, pour $N = 2$ et 4 , les 2-GNR et 4-GNR empilés en AA (AB) présentent les plus grandes distances intercouches avec des valeurs de 4.9 (5.04) \AA et 3.94 (3.9) \AA respectivement, comparées à 3.46 (3.52) \AA et 3.27 (3.21) \AA qui correspondent aux 3-GNR et 5-GNR respectivement. Si on compare $N=2$ avec $N=3$, on peut voir que l'empilement AA donne lieu à la plus petite valeur de la distance intercouche par rapport à l'empilement AB. Cependant, ce comportement est inversé pour $N=4$ et $N=5$.

Avec l'augmentation du nombre de couches, le couplage intercouche devient plus impor-

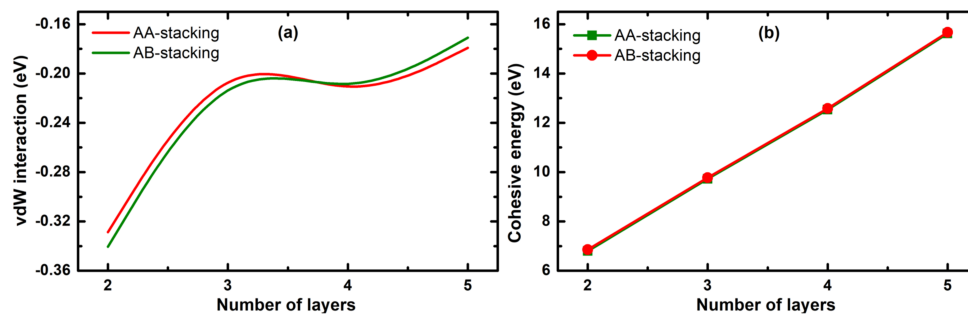


Figure IV.22. – a) interactions de Van derWaals entre les couches et (b) énergie cohésive en fonction du nombre de couches et d'empilement.

tant dans l'empilement AB par rapport à l'empilement AA, ce qui entraîne des valeurs plus faibles de la distance intercouche. Ce résultat concorde bien avec les courbes de la figure 5-a. Cependant, le tableau II indique une énergie cohésive légèrement supérieure pour les GNR avec un empilement AB par rapport aux systèmes avec un empilement AA, ce qui indique une configuration plus stable. En outre, si le nombre N de couches de GNR augmente de 2 à 5, l'énergie cohésive augmente également, comme le montre la figure 5-b. L'énergie cohésive la plus élevée est observée dans les 5-GNR à empilées en AA et AB. ce qui indique une meilleure stabilité structurale. Cependant, les systèmes bicouches AA et AB, qui présentent la plus grande distance entre les couches, présentent la plus petite énergie cohésive qui est comparable à $E_{coh}^{bi} = 8.46eV$ du GaN bicouche rapporté dans [60]. Ainsi, l'augmentation de l'énergie cohésive est le résultat direct de l'effet des interactions

de van der Waals (vdW) entre les couches, comme indiqué dans [66] et illustré dans la figure 5-a.

À basse température, tous les systèmes de GNR conservent leur forme initiale de struc-

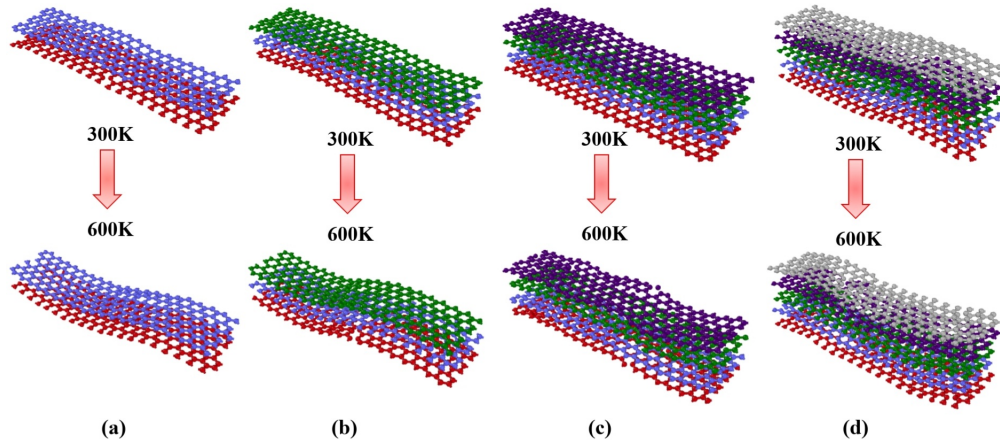


Figure IV.23. – GNR ondulés (a) bicouche, (b) tricouche, (c) quatre couches et (d) cinq couches à $T = 300\text{K}$ et 600K .

ture cristallographique décrite dans la figure IV.23. Cependant, lorsque la température commence à augmenter, nous remarquons l'apparition d'une surface ondulée causée par les déviations hors du plan. Comme l'illustre la figure IV.23, la magnitude des ondulations augmente de manière significative lorsque T passe de 300K à 600K .

Pour mieux comprendre l'apparition des ondulations, la figure 7 représente le paramètre de maille, la longueur de liaison et la distance intercouche (d) en fonction de la température à pression constante $P = 0$. On constate que le paramètre de maille zigzag/armchair ainsi que les longueurs de liaison pour tous les GNR diminuent d'abord avec une augmentation de la température jusqu'à 500K , puis augmentent avec la température jusqu'à 1500K de manière similaire. On remarque également que cette variation est plus prononcée dans les GNR avec un empilement AB que dans les GNR avec un empilement AA. Cependant, les valeurs des trois paramètres ne dépassent jamais les valeurs correspondantes obtenues à $T = 0\text{K}$. Ce résultat concorde avec les monocouches de hBN et de SiGe étudiées dans [44] où la variation est attribuée au signe négatif du coefficient de dilatation thermique dans un intervalle de température de $[0 - 2000]$ K. De plus, quand on augmente la température jusqu'à 1500K , la distance entre les couches des GNR en armchair et en zigzag dans l'empilement AA varie de manière identique pour toutes les valeurs de N . Cependant, dans l'empilement AB, la réduction de la distance entre les couches est plus prononcée dans les structures en armchair que dans celles en zigzag. Comme indiqué précédemment à $T=0$ K, pour les structures ZGNR et AGNR avec $N=2$ et $N=3$, la distance intercouche de l'em-

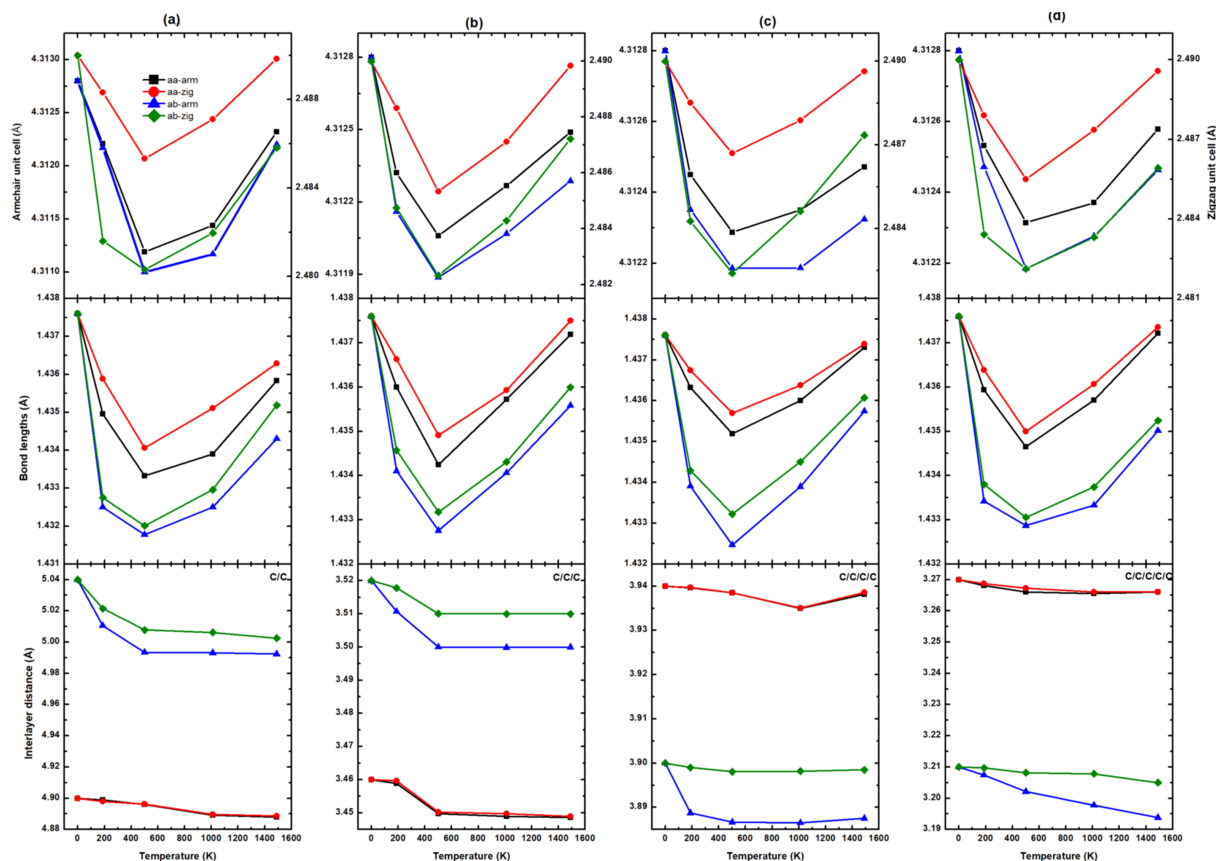


Figure IV.24. – Paramètre de maille, longueur de liaison et distance intercouche en fonction de la température dans (a) 2-GNR, (b) 3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR.

pilement AA est plus petite que celle de l'empilement AB. Ce comportement est inversé pour $N=4$ et 5 où une distance intercouche plus élevée est observée dans l'empilement AA à température fixe. On remarque également que la réduction de d , dans les 2-GNRs, 3-GNRs et 4-GNRs, est plus prononcée de 0 à 500K, ce qui correspond à l'intervalle où la longueur de liaison diminue également. Selon [67], lorsque T augmente, l'interaction entre les atomes devient plus forte, ce qui conduit à l'anharmonicité des vibrations de longueur de liaison. On peut donc déduire que la variation des longueurs interatomiques dans le plan et hors du plan entraîne des fluctuations hors du plan. Ceci est un résultat direct de l'augmentation de la vitesse des atomes lorsque la température augmente, ce qui conduit à une énergie cinétique plus élevée. Ce comportement est similaire à celui observé dans les feuilles de graphène qui ont une énergie potentielle plus élevée rendant leur surface ondulée pour une température allant jusqu'à 800K [68].

L'effet de la température sur l'énergie totale par atome est également représenté sur la figure IV.25. Tous les systèmes ne présentent aucun changement de phase apparent jusqu'à $T = 1000\text{K}$, puisque les courbes correspondantes augmentent de façon linéaire

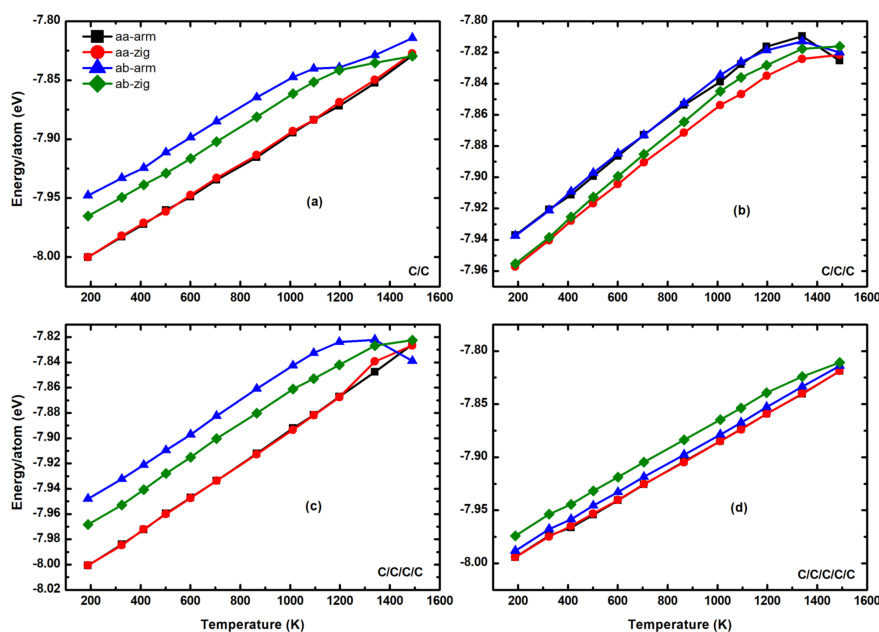


Figure IV.25. – Énergie par atome en fonction de la température dans (a) 2-GNR, (b) 3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR.

dans les GNR multicouches empilées AA et AB, ce qui est similaire au comportement des matériaux 2D [44]. Au-delà de 1000K, on peut observer un changement abrupt dans la pente de la courbe d'énergie totale en fonction de la température puisqu'elle passe à un comportement non linéaire comme le montre la figure IV.25. Plus précisément, les 2-GNR, 3-GNR et 4-GNR avec un empilement AB en armchair sont les premiers à montrer un changement dans la pente de leur énergie totale à 1130, 1240 et 1320 K respectivement. Cependant, il n'y a pas de changement de phase apparent dans les 2-GNRs à empilement AA, les 5-GNRs à empilement AA et AB qui n'atteignent pas la phase de fusion jusqu'à 1500 K. On peut en déduire la formation de différents défauts, de lacunes ainsi que la rupture des liaisons C-C dans les structures. Par conséquent, l'augmentation intense de l'énergie totale entraîne le début du processus de transition de phase, qui correspond au début de la fusion de nos systèmes [69].

Material	100K	200K	300K	400K	500K	600K
2GNRs	-46 meV	-49 meV	-50 meV	-53 meV	-55 meV	-57 meV
3GNRs	-49 meV	-50 meV	-52 meV	-54 meV	-55 meV	-55 meV
4GNRs	-47 meV	-49 meV	-50 meV	-51 meV	-51 meV	-52 meV
5GNRs	-46 meV	-46 meV	-49 meV	-50 meV	-51 meV	-51 meV

Table IV.9. – Différences d'énergie interne par atome de carbone $E_{AB} - E_{AA}$ (meV) entre l'empilement AB et AA des 2GNR, 3GNR, 4GNR et 5GNR à différentes températures.

De plus, la différence d'énergie interne par atome de carbone entre les GNR à empile-

ment AA et AB, indiquée dans le tableau IV.9, augmente légèrement avec la température jusqu'à 1000K. En fait, à une valeur fixe de T, l'énergie interne de l'empilement AB, dans tous les systèmes, est inférieure à celle de l'empilement AA, ce qui indique que l'empilement AB est plus stable que l'empilement AA. De plus, l'empilement AB des 5-GNRs est la structure la plus stable parmi ces GNR multicouches, ce qui est en bon accord avec ce qui est représenté sur la figure IV.25.

En utilisant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée à température ambiante, la

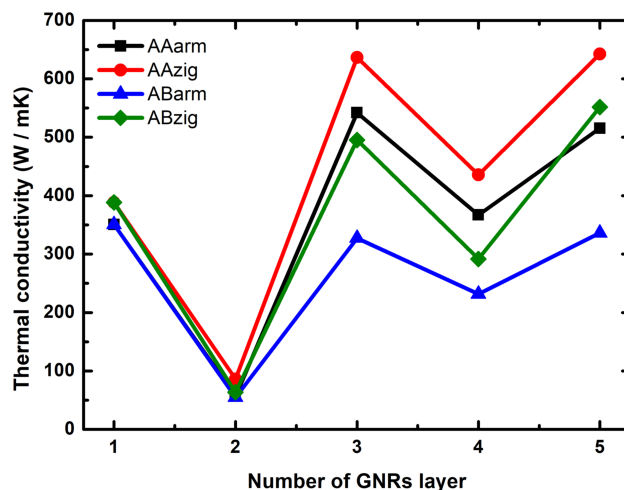


Figure IV.26. – Conductivité thermique en fonction du nombre de couches ayant une longueur et une largeur autour de 20 nm et 5 nm.

figure IV.26 montre la dépendance du nombre de couches des conductivités thermiques (κ) pour 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR empilées en AA et AB dans les directions armchair et zigzag. Une monocouche est également représentée à titre de comparaison. On constate que l'empilement des couches influence la conductivité thermique selon une dépendance paire-impair du nombre de couches. En particulier, en passant de $N=3$ à $N=5$, on peut observer des conductivités thermiques presque similaires par rapport aux GNRs ayant une valeur de paire de N , à savoir $N = 2$ et 4 , où le changement est notable. Cette variation est en bon accord avec la variation de la distance intercouche rapportée précédemment. En outre, la plus petite valeur de κ est observée pour les GNR bicouches présentant la plus grande distance intercouche parmi les systèmes, tandis que les GNR à cinq couches présentant la plus grande conductivité thermique sont stabilisés à la plus petite distance intercouche. On peut également remarquer que les conductivités thermiques des systèmes de GNR empilés en AA, qui sont plus symétriques dans leur structure de réseau, sont plus élevées que celles des systèmes empilés en AB, où le couplage des phonons devient plus faible en raison du décalage significatif des phonons entre les couches.

En effet, dans les GNR bicouches avec un empilement AB, la couche supérieure présente plus de rides que la couche inférieure [70]. Par conséquent, le transport des phonons dans les GNR à empilement AB est limité le long de la direction du flux thermique, ce qui entraîne une réduction de la valeur de κ .

Le comportement anisotrope de κ dépend également du bord armchair et zigzag des GNR multicouches. Ce résultat concorde bien avec les résultats rapportés pour le nanoruban de graphène monocouche en utilisant l'équation de transport de Boltzmann [71] ainsi qu'une étude de dynamique moléculaire [72]. L'interaction entre les taux de diffusion de la rugosité des bords et l'anisotropie des dispersions de phonons le long des frontières ZZ et AC concerne la dépendance de la conduction thermique sur le type de bords du nanoruban de graphène. En outre, il apparaît que les GNR présentent deux modes de phonons localisés sur le bord dans la région de basse énergie, à savoir le mode acoustique transversal et le mode optique le plus bas [73]. Les phonons localisés sur les bords peuvent diminuer la contribution des phonons de basse énergie à la conductivité thermique, en particulier dans la direction armchair, ce qui entraîne une réduction de la valeur de κ le long de l'axe armchair par rapport à l'axe zigzag [74-76].

Afin d'expliquer davantage la réduction de la conductivité thermique dans les différentes

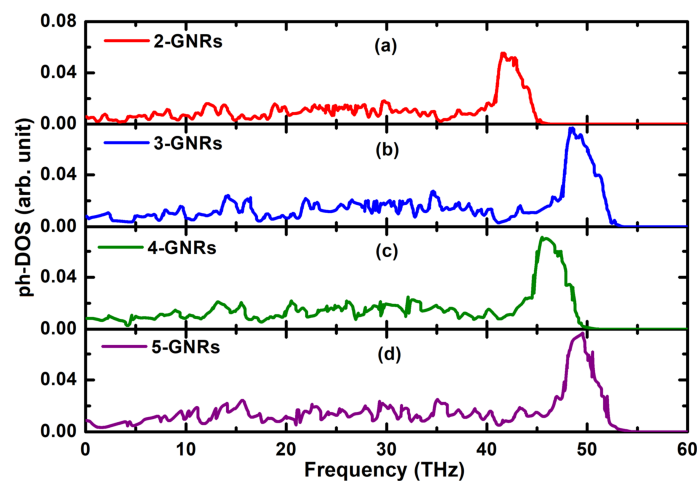


Figure IV.27. – Densité d'états des phonons (Ph-DOS) de 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs.

structures de GNR, nous examinons de plus près les différences de fréquence des phonons et traçons la densité d'états des phonons (ph-DOS) sur la figure 9. On peut en déduire que la Ph-DOS des phonons dans les 2-GNR s'adoucit vers le régime des basses fréquences par rapport aux 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR. De plus, la Ph-DOS des phonons des 2-GNR est limitée à 45 THz et à 50 THz dans les 4-GNR, alors qu'elle est limitée à 54 THz et 53 THz dans les 3-GNR et 5-GNR respectivement. La ph-DOS inférieure observée dans les

2-GNR conduit à une conductivité thermique plus faible par rapport aux autres GNR. Pour examiner de manière plus approfondie l'effet de la distance entre les couches sur la

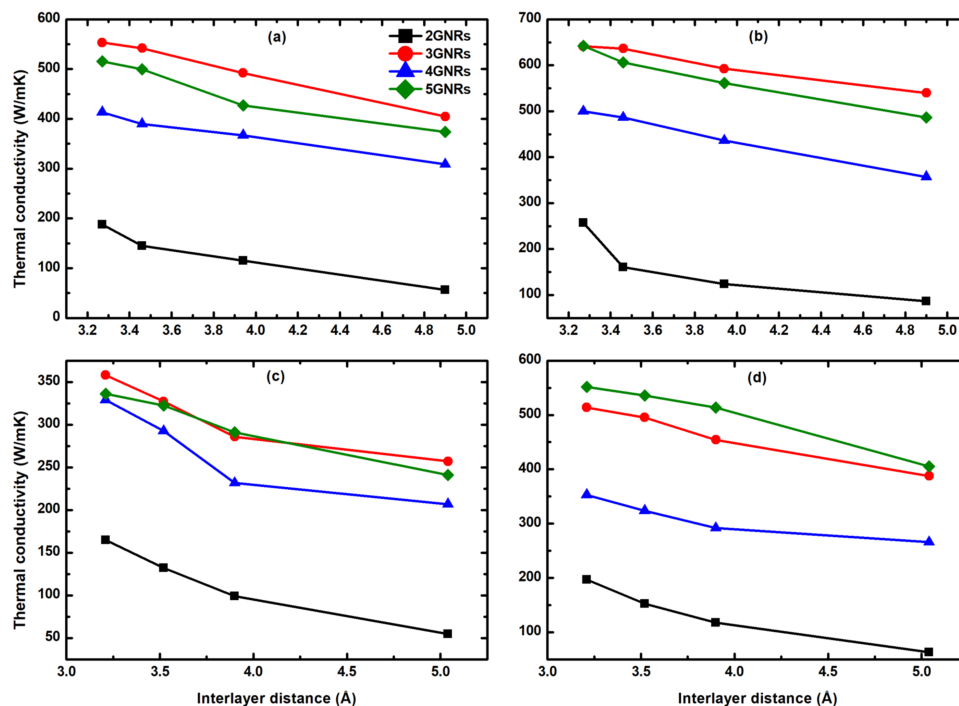


Figure IV.28. – Conductivité thermique en fonction de la distance entre les couches de 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs dans (a) un empilement AA dans la direction armchair, (b) un empilement AA dans la direction zigzag, (c) un empilement AB dans la direction armchair et (d) un empilement AB dans la direction zigzag.

conductivité thermique des nanorubans multicouches, la figure IV.28 illustre la variation de la distance entre les couches dans la plage $[3.27; 4.9]\text{Å}$ pour les GNR empilés en AA et $[3.21; 5.04]\text{Å}$ pour les GNR empilés en AB. Il est clair que l'augmentation de la distance entre les couches entraîne une réduction de la conductivité thermique en raison de la détérioration considérable du couplage entre les couches [77]. Les courbes de la figure IV.28, qui montrent l'influence du nombre de couches, du type d'empilement et de la chiralité des bords, concordent bien avec ce qui est indiqué précédemment dans la figure IV.26. Par conséquent, la conductivité thermique des GNR multicouches peut être réglée et adaptée en ajustant le nombre de couches, les interactions vdW entre les couches, le type d'empilement ainsi que la forme des bords.

Dans les systèmes de faible dimension, le comportement du transport thermique dépend largement de la taille du système [45, 46]. Ici, nous étudions l'effet de la taille finie, à savoir la longueur (l) le long de la direction x et la largeur (w) le long de l'axe y, sur le transport thermique de GNRs multicouches avec un empilement AA et AB dans 300K. La figure IV.29 présente la conductivité thermique en fonction de la longueur $10 \leq l \leq 200nm$

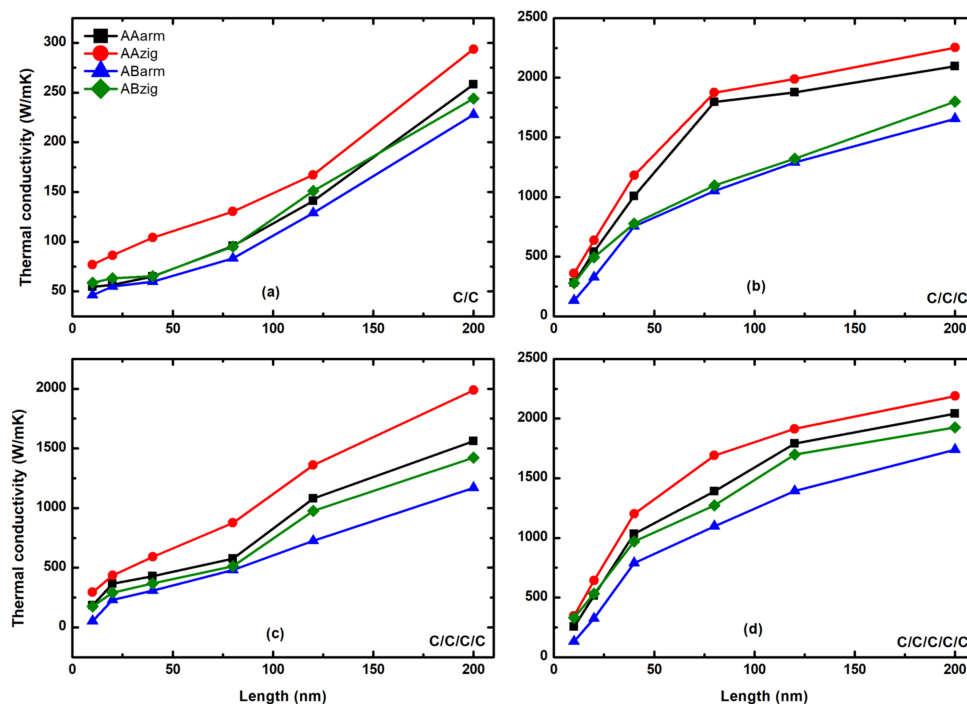


Figure IV.29. – Conductivité thermique en fonction de la longueur pour les GNR avec un empilement AA et AB (a) 2-GNR, (b) 3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag.

pour une largeur fixe de 5 nm : L'augmentation de l de 10 nm à 200 nm conduit à une augmentation de la conductivité thermique des 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs avec un empilement AA d'environ 78.82%, 86.52%, 88.21%, 87.5% respectivement dans la direction armchair ainsi que 73.77%, 83.99%, 85.17%, 84.13% dans la direction zigzag, respectivement. Pour les 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs avec un empilement AB, l'augmentation de la conductivité thermique est d'environ 79.73%, 91.98%, 95.54%, 92.47% dans la direction armchair et 75.85%, 84.43%, 87.7%, 82.82% dans la direction zigzag, respectivement. Dans les matériaux bidimensionnels, le nombre de porteurs de chaleur dans le ruban dépend de la longueur de la conductivité thermique [78-80]. Par conséquent, quand la longueur des GNR avec des empilements AA et AB augmente, les phonons acoustiques de basse fréquence deviennent plus excités, ce qui entraîne un changement du spectre et de la diffusion et modifie considérablement la conductivité thermique [81].

D'autre part, la figure IV.30 montre que l'augmentation de la largeur des GNR dans l'intervalle $2 \leq w \leq 14$ pour une longueur fixe $l = 40 \text{ nm}$ a un effet décroissant sur κ . Cette réduction est plus significative le long de la direction zigzag pour l'empilement AA par rapport à l'empilement AB surtout dans les 2-GNR, ce qui est en accord avec nos résultats précédents. De plus, l'influence de la longueur sur la variation de κ est plus prononcée

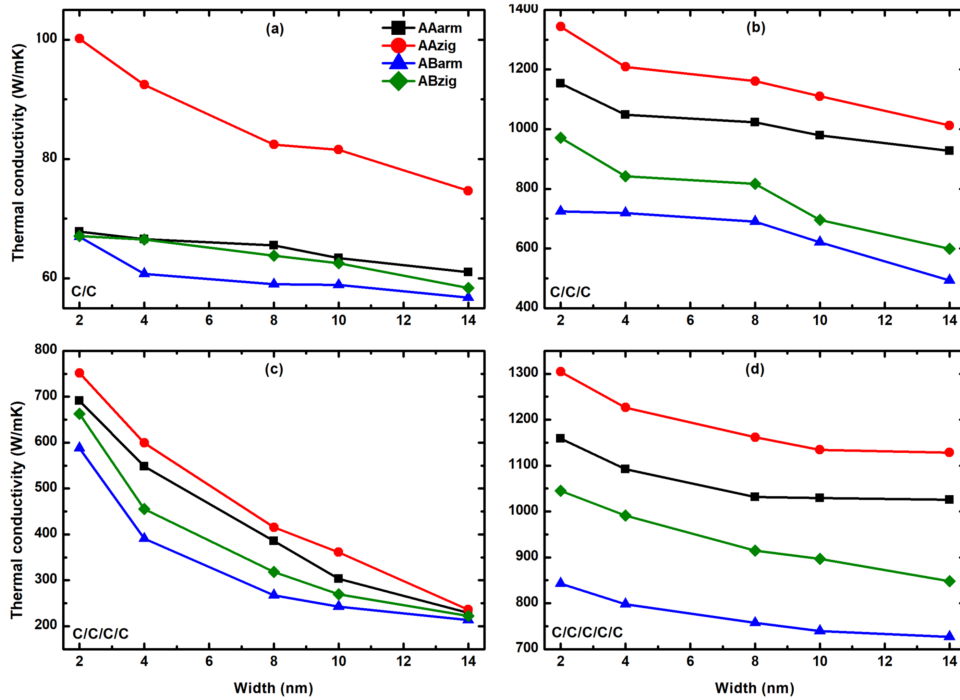


Figure IV.30. – Conductivité thermique en fonction de la largeur pour les GNR avec un empilement AA et AB (a)2-GNR, (b)3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag.

par rapport à la largeur, ce qui est en accord avec [40]. La diminution de la conductivité thermique en fonction de la largeur est due au nombre limité de phonons au niveau des rubans de faible largeur, ce qui restreint le nombre de combinaisons phonon-phonon qui respectent les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement de la diffusion, ce qui se traduit par une possibilité de réduction de la diffusion des phonons [39].

L'effet de la température, allant de 100 K à 600 K, sur la conductivité thermique est également indiqué dans la figure IV.31 pour les GNR empilés AA et AB avec $l = 20nm$ et $w = 5nm$. La conductivité thermique diminue comme prévu avec l'augmentation de la température car elle suit la loi $1/T$ avec la température dans les matériaux 2D tels que le graphène, le hBN et le stanène [41, 45]. Plus précisément, lorsque la température passe de 100 à 300 K, les valeurs des 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR dans la direction armchair empilés en AA passent de 126.5, 596.98, 390.68, 537.61 W/mK à 56.76, 542.02, 367, 515.39 W/mK . Au-delà de la température ambiante, la conductivité thermique continue à diminuer mais présente une faible décroissance inhabituelle avec la température. Cela peut résulter de l'effet dominant des phonons à haute fréquence [42, 82], car à une température plus élevée, la population de phonons et la gamme de fréquences des phonons actifs augmentent, ce qui entraîne une diffusion anharmonique des phonons plus forte [83].

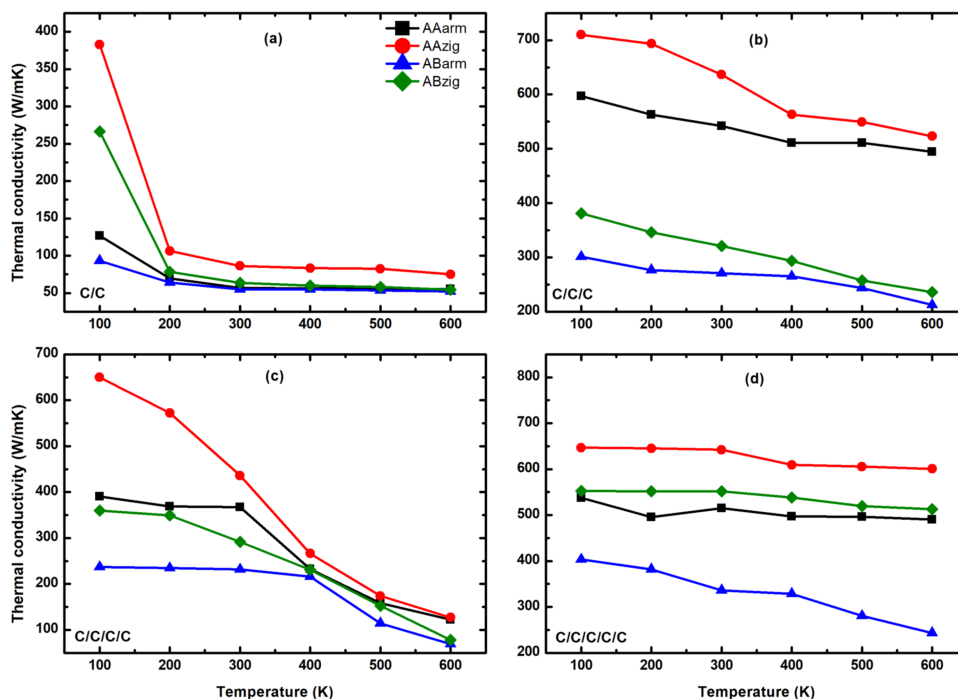


Figure IV.31. – Conductivité thermique en fonction de la température pour les GNR avec un empilement AA et AB (a)2-GNR, (b)3-GNR, (c) 4-GNR et (d) 5-GNR dans les directions armchair et zigzag.

Afin d'étudier la formation des ondulations thermiquement excitées, qui est une propriété

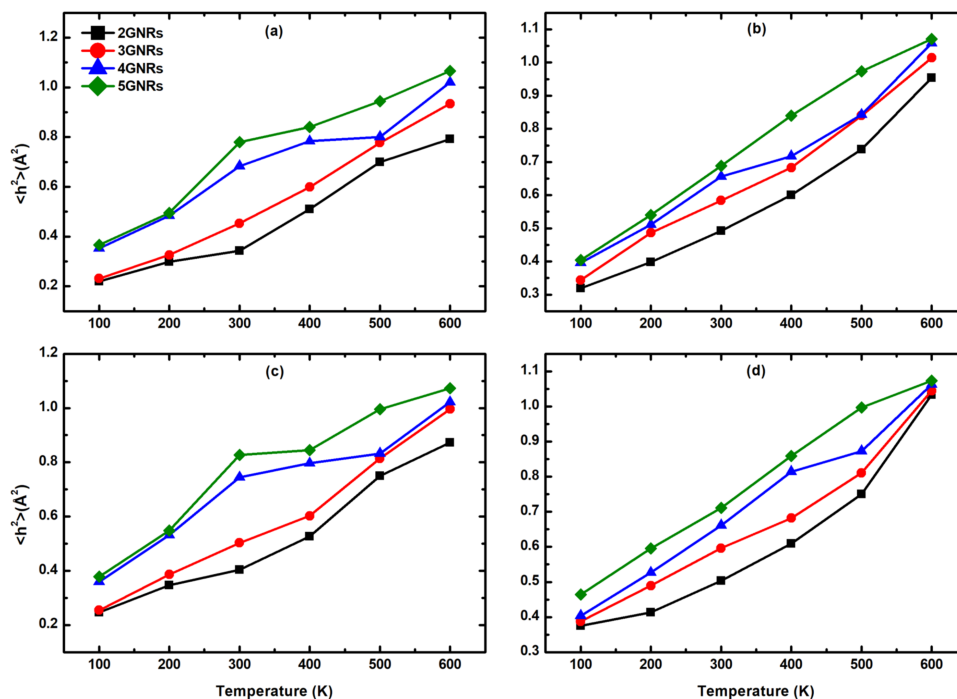


Figure IV.32. – Variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la température de 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR dans un (a) empilement AA en direction armchair, (b) empilement AA en direction zigzag, (c) empilement AB en direction armchair et (d) empilement AB en direction zigzag.

intrinsèque des nanorubans de graphène multicouches donnant lieu à des fluctuations de hauteur [84, 85], nous calculons le déplacement quadratique moyen (MSD) des fluctuations hors plan $\langle h^2 \rangle$, comme le montre la figure IV.32. Comparé aux nanorubans de graphène monocouche ayant $\langle h^2 \rangle = 2.04 \text{Å}^2$ à $T = 300\text{K}$, on observe une augmentation du MSD avec la température et le nombre de couches, alors que la hauteur des ondulations diminue à cause de l'interaction entre les couches qui entraîne la suppression des mouvements hors plan des atomes comme démontré dans [86] lors du passage du graphène au graphite. On remarque également que le MSD des 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR avec un empilement AB est plus élevé que celui d'empilement AA, ce qui indique une interaction entre les couches plus forte que celle de l'empilement AB. Ceci affecte la fluctuation thermique de l'atome de carbone dans la direction hors du plan de l'empilement AA qui est en accord avec les résultats expérimentaux de Meyer et al [87] et le travail sur les ondulations du graphène bicouche avec l'empilement AA/AB [88].

Dans des échantillons à grande échelle fabriqués par dépôt chimique en phase vapeur

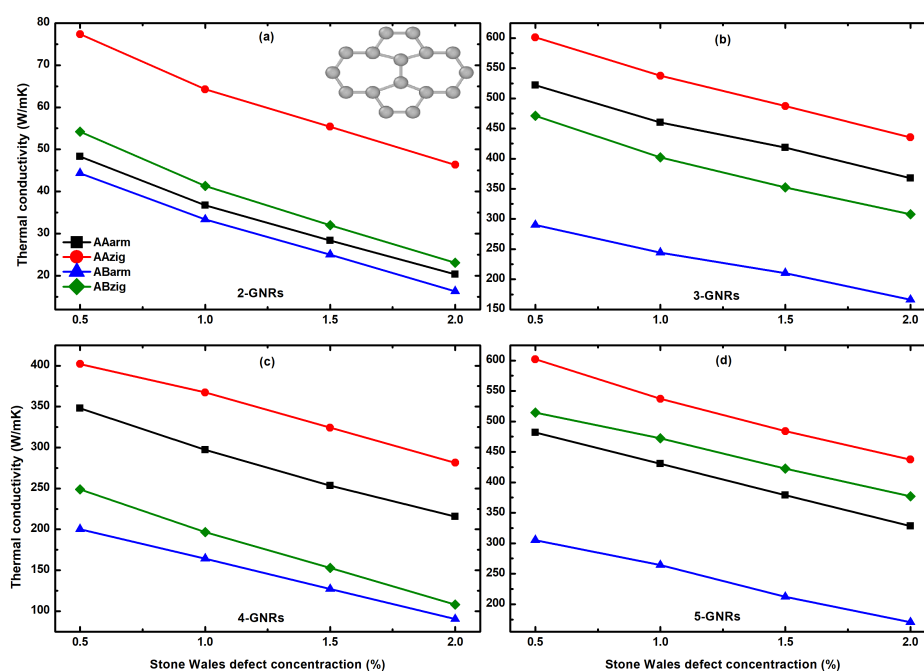


Figure IV.33. – Variation de la conductivité thermique en fonction des dislocations pour des 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag à 300 K.

(CVD), une large gamme de défauts topologiques, y compris des pentagones, des heptagones et des paires pentagone-heptagone, ont été observés [89,90]. Nous étudions ici l'effet de deux types de défauts topologiques dans les nanorubans de graphène multicouches, à savoir (i) le défaut de Stone-Wales (deux pentagones et deux heptagones) [91] ainsi que

(ii) les dislocations (paires de pentagones et d’heptagones) [92], qui sont des perturbations de la symétrie rotationnelle et translationnelle du réseau. La compréhension de l’influence de ces défauts sur les propriétés des systèmes hexagonaux 2D, en particulier le transport thermique, est d’une grande importance pour faire progresser les sciences fondamentales et les applications potentielles de ces nouveaux matériaux.

Les figures IV.33 et IV.34 montrent l’effet des défauts de Stone-Wales et des disloca-

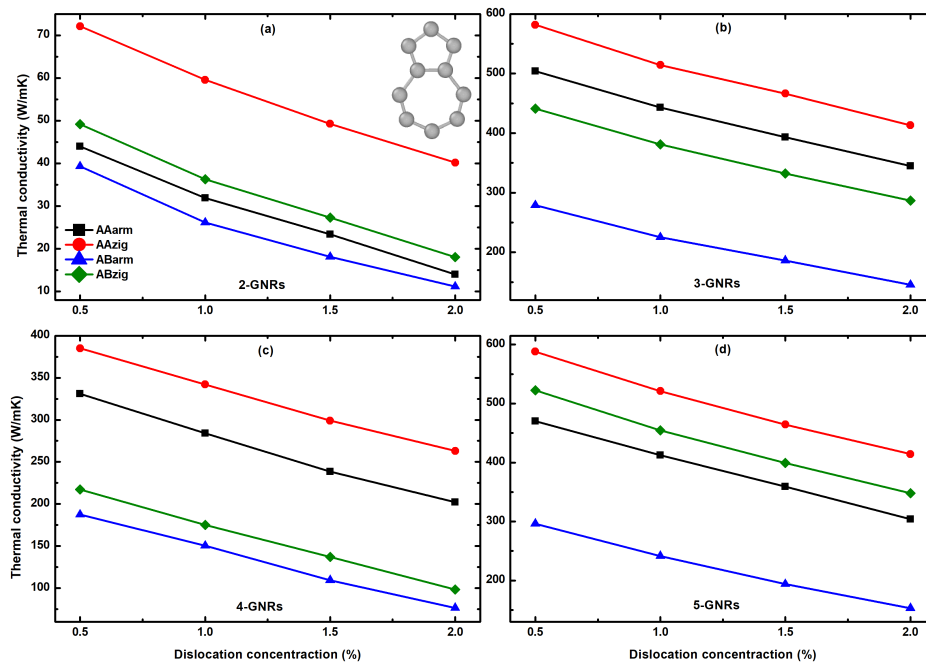


Figure IV.34. – Variation de la conductivité thermique en fonction des défauts de Stone-Wales pour des 2-GNRs, 3-GNRs, 4-GNRs et 5-GNRs empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag à 300 K.

tions sur les conductivités thermiques de 2-GNR, 3-GNR, 4-GNR et 5-GNR empilés en AA et AB dans les directions armchair et zigzag, respectivement. On observe que la conductivité thermique est très sensible à ces défauts topologiques, puisqu’elle diminue avec l’augmentation de la concentration en défauts. Selon Zhang et al., les défauts Stone-Wales diminuent le libre parcours moyen des phonons en raison de la forte collision des phonons de faible énergie [93]. En outre, la comparaison des deux figures révèle que l’effet des dislocations sur le transport thermique est plus sévère que celui des défauts de Stone-Wales. Il convient de noter qu’une tendance similaire à la diminution de la conductivité thermique en termes de défauts topologiques est rapportée pour le graphène [91,94] et les nanorubans de graphène [93].

Conclusion

Pour résumer, ce travail a rapporté l'effet de différents paramètres, à savoir la température, la distance entre les couches, le nombre de couches, les modes d'empilement, la chiralité des bords et la taille du système sur les propriétés structurelles et la conductivité thermique des GNR multicouches en utilisant la méthode RNEMD. La distance entre les couches de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la température. Les résultats sur l'énergie cohésive et la conductivité thermique révèlent que les valeurs les plus faibles sont observées pour les GNR bicouches présentant la plus grande distance intercouche parmi les systèmes, tandis que les GNR à cinq couches présentant les valeurs les plus élevées sont stabilisés à la plus petite distance intercouche. De plus, l'empilement des couches permet de contrôler la conductivité thermique selon une dépendance paire-impair du nombre de couches similaire à la variation de la distance intercouche. La conductivité thermique des GNR empilés en AA, dont la structure du réseau est plus symétrique, est plus élevée que celle des GNR en AB en raison du couplage des phonons et de l'interaction de Van der Waals. On a également observé que ce comportement anisotrope de la conductivité thermique dépend de la chiralité des bords en raison de l'interaction entre la diffusion de la rugosité des bords et l'anisotropie des dispersions de phonons. D'autre part, la conductivité thermique de ces GNR multicouches augmente avec la longueur alors qu'elle diminue avec la largeur et la température. En étudiant les profils de densité d'états des phonons, il apparaît que le pic est réduit pour les 2-GNR, ce qui entraîne une réduction du libre parcours moyen et donc une baisse de la conductivité thermique par rapport aux autres GNR multicouches. Ces résultats sont utiles pour comprendre les comportements de conduction thermique de ces systèmes et donnent des indications pour les recherches futures sur la gestion thermique des nanodispositifs à base de GNR et peuvent encourager leurs utilisations futures dans diverses applications.

Références

- [1] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, Production and processing of graphene and 2D crystals, *Mater. Today* 15 (12)(2012) 564–589.
- [2] D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings, K.I. Bolotin, Graphene : Corrosion-inhibiting coating, *ACS Nano* 6 (2) (2012) 1102–1108.
- [3] A. Bonanni, M. Pumera, Graphene platform for hairpin-DNA-based impedimetric genosensing, *ACS Nano* 5 (3) (2011) 2356–2361.
- [4] W.J. Hyun, O.O. Park, B.D. Chin, Foldable graphene electronic circuits based on paper substrates, *Adv. Mater.* 25 (34) (2013) 4729–4734.

- [5] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, H. Ferhati, F. Djeflal, J. Kanga, New highly efficient 2D SiC UV-absorbing material with plasmonic light trapping, *J. Phys. : Condens. Matter* 32 (2020) 025701.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6 (3) (2007) 183–191.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (7065) (2005) 197–200.
- [8] J.H. Seol, I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R.S. Ruoff, L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, *Science* 328 (5975) (2010) 213–216.
- [9] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320 (5881) (2008) 1308.
- [10] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (5887) (2008) 385–388.
- [11] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide : Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 22 (35) (2010) 3906–3924.
- [12] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.M. Pereira, F. Guinea, A.C. Neto, Electron–electron interactions in graphene : Current status and perspectives, *Rev. Modern Phys.* 84 (3) (2012) 1067.
- [13] E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 075433.
- [14] E. Cadelano, L. Colombo, Effect of hydrogen coverage on the Young’s modulus of graphene, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 245434.
- [15] M.-H. Kourra, K. Sadki, L.B. Drissi, M. Bousmina, Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III–V 2D hexagonal compounds, *Mater. Chem. Phys.* 267 (2021) 124685.
- [16] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, Hydrogen on graphene : Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 035427.
- [17] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys. : Condens. Matter* 24 (2012) 485502.
- [18] L.B. Drissi, K. Sadki, M.H. Kourra, M. Bousmina, Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms, *J. Appl. Phys.* 123 (18) (2018) 185106.
- [19] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 98 (20) (2007) 206805.
- [20] Z. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, P. Avouris, Graphene nano-ribbon electronics, *Physica E* 40 (2) (2007) 228–232.
- [21] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science* 319 (5867) (2008) 1229–1232.
- [22] Z. Chen, A. Narita, K. Mullen, Graphene nanoribbons : On-surface synthesis and integration into electronic devices, *Adv. Mater.* 32 (45) (2020) 2001893.
- [23] V. Barone, O. Hod, G.E. Scuseria, Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons, *Nano Lett.* 6 (12) (2006) 2748–2754.

- [24] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Energy gaps in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 97 (21) (2006) 216803.
- [25] L. Yang, C.H. Park, Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 99 (18) (2007) 186801.
- [26] L. Talirz, H. Söde, S. Kawai, P. Ruffieux, E. Meyer, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, C.A. Pignedoli, D. Passerone, Band gap of atomically precise graphene nanoribbons as a function of ribbon length and termination, *ChemPhysChem* 20 (18) (2019) 2348–2353.
- [27] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence, *Phys. Rev. B* 54 (24) (1996) 17954.
- [28] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C.A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology, *Nature* 531 (7595) (2016) 489–492.
- [29] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature* 444 (7117) (2006) 347–349.
- [30] S.H. Kordkheili, H. Moshrefzadeh-Sani, Mechanical properties of double-layered graphene sheets, *Comput. Mater. Sci.* 69 (2013) 335–343.
- [31] J. Nilsson, A.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, Electronic properties of bilayer and multilayer graphene, *Phys. Rev. B* 78 (4) (2008) 045405.
- [32] Y. Lee, J. Lee, H. Bark, I.K. Oh, G.H. Ryu, Z. Lee, H. Kim, J.H. Cho, J.H. Ahn, C. Lee, Synthesis of wafer-scale uniform molybdenum disulfide films with control over the layer number using a gas phase sulfur precursor, *Nanoscale* 6 (5) (2014) 2821–2826.
- [33] M. Saaoud, K. Sadki, L.B. Drissi, F. Djeflal, Mechanical response of η -layered borophene : Impact of strain, temperature, vacancies and intercalation, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 90 (3) (2020) 30401.
- [34] J. Zhang, J.H. Wang, P. Chen, Y. Sun, S. Wu, Z.Y. Jia, X.B. Lu, H. Yu, W. Chen, J.Q. Zhu, G.B. Xie, R. Yang, D.X. Shi, X.L. Xu, J.Y. Xiang, K.H. Liu, G.Y. Zhang, Observation of strong interlayer coupling in MoS₂/WS₂ heterostructures, *Adv. Mater.* 28 (10) (2016) 1950–1956.
- [35] Kim, A. DaSilva, S. Huang, B. Fallahazad, S. Larentis, T. Taniguchi, K. Watanabe, B.J. Leroy, A.H. MacDonald, E. Tutuc, Tunable moiré bands and strong correlations in small-twist-angle bilayer graphene, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (13) (2017) 3364–3369.
- [36] G. Zhang, B. Li, Impacts of doping on thermal and thermoelectric properties of nanomaterials, *Nanoscale* 2 (7) (2010) 1058–1068.
- [37] Z. Wang, R. Xie, C.T. Bui, D. Liu, X. Ni, B. Li, J.T. Thong, Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene, *Nano Lett.* 11 (1) (2011) 113–118.
- [38] Z. Wei, Z. Ni, K. Bi, M. Chen, Y. Chen, In-plane lattice thermal conductivities of multilayer graphene films, *Carbon* 49 (8) (2011) 2653–2658.
- [39] L. Lindsay, D.A. Broido, N. Mingo, Flexural phonons and thermal transport in multilayer graphene and graphite, *Phys. Rev. B* 83 (23) (2011) 235428.
- [40] S. Ghosh, W. Bao, D.L. Nika, S. Subrina, E.P. Pokatilov, C.N. Lau, A.A. Balandin, Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene, *Nature Mater.* 9 (7) (2010) 555.
- [41] D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.S. Askerov, A.A. Balandin, Phonon thermal conduction in graphene : Role of umklapp and edge roughness scattering, *Phys. Rev. B* 79 (15) (2009) 155413.

- [42] A. Alofi, G.P. Srivastava, Thermal conductivity of graphene and graphite, *Phys. Rev. B* 87 (11) (2013) 115421.
- [43] C. Li, L. Miao, X. Tan, M. Han, J. Jiang, Thermal conductivity of graphene nanoribbons with regular isotopic modification, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 11 (2) (2014) 348–352.
- [44] K. Sadki, F.Z. Zanane, M. Ouahman, L.B. Drissi, Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, *Mater. Chem. Phys.* (2019).
- [45] D.L. Nika, A.S. Askerov, A.A. Balandin, Anomalous size dependence of the thermal conductivity of graphene ribbons, *Nano Lett.* 12 (6) (2012) 3238–3244.
- [46] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, Low lattice thermal conductivity of stanene, *Sci. Rep.* 6 (2016) 20225.
- [47] N. Mingo, D.A. Broido, Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the problem of long waves, *Nano Lett.* 5 (7) (2005) 1221–1225.
- [48] X. Xu, L.F. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, et al., Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nature Commun.* 5 (2014) 3689.
- [49] R. Saito, M. Mizuno, M.S. Dresselhaus, Ballistic and diffusive thermal conductivity of graphene, *Phys. Rev. A* 9 (2) (2018) 024017.
- [50] H. Bao, J. Chen, X. Gu, B. Cao, A review of simulation methods in micro/nanoscale heat conduction, *ES Energy Environ.* 1 (34) (2018) 16–55.
- [51] F. Muller-Plathe, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *J. Chem. Phys.* 106 (14) (1997) 6082–6085.
- [52] M.I. Katsnelson, A.K. Geim, Electron scattering on microscopic corrugations in graphene, *Phil. Trans. R. Soc. A* 366 (1863) (2008) 195–204.
- [53] K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino, Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (4) (2009) 046808.
- [54] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Mater.* 6 (9) (2007) 652–655.
- [55] J.M. Carlsson, Buckle or break, *Nature Mater.* 6 (11) (2007) 801–802.
- [56] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19, <http://lammps.sandia.gov>.
- [57] A. Kinacı, J.B. Haskins, C. Sevik, T. Çağın, Thermal conductivity of BN-C nanostructures, *Phys. Rev. B* 86 (11) (2012) 115410.
- [58] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (25) (1992) 10024–10035.
- [59] N. Lu, H. Guo, L. Wang, X. Wu, X.C. Zeng, Van der waals trilayers and superlattices : Modification of electronic structures of MoS₂ by intercalation, *Nanoscale* 6 (9) (2014) 4566–4571.
- [60] D. Xu, H. He, R. Pandey, S.P. Karna, Stacking and electric field effects in atomically thin layers of GaN, *J. Phys. : Condens. Matter* 25 (34) (2013) 345302.
- [61] A. Maffucci, G. Miano, Transmission line model of graphene nanoribbon interconnects, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 5 (11) (2013) 1207–1216.
- [62] V.T. Tran, J. Saint-Martin, P. Dollfus, S. Volz, Third nearest neighbor parameterized tight binding model for graphene nano-ribbons, *AIP Adv.* 7 (7) (2017) 075212.

- [63] B.E. Sernelius, *Fundamentals of Van Der Waals and Casimir Interactions*, Vol. 102, Springer, 2018.
- [64] R. Ansari, S. Malakpour, S. Ajori, Structural and elastic properties of hybrid bilayer graphene/h-BN with different interlayer distances using DFT, *Superlattices Microstruct.* 72 (2014) 230–237.
- [65] Y.P. Wang, X.G. Li, J.N. Fry, H.P. Cheng, First-principles studies of electric field effects on the electronic structure of trilayer graphene, *Phys. Rev. B* 94 (16) (2016) 165428.
- [66] L.Y. Gan, Y.J. Zhao, D. Huang, U. Schwingenschlögl, First-principles analysis of MoS₂/Ti₂C and MoS₂/Ti₂CY₂ (Y= F and OH) all-2D semiconductor/metal contacts, *Phys. Rev. B* 87 (24) (2013) 245307.
- [67] K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino, Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (4) (2009) 046808.
- [68] M.A.N. Dewapriya, A.S. Phani, R.K.N.D. Rajapakse, Influence of temperature and free edges on the mechanical properties of graphene, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.* 21 (6) (2013) 065017.
- [69] S.K. Singh, M. Neek-Amal, F.M. Peeters, Melting of graphene clusters, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 134103.
- [70] Y. Liu, H. Yan, N. Liao, P. Yang, Investigation on thermal conductivity of bilayer graphene nanoribbons, *RSC Adv.* 4 (97) (2014) 54474–54479.
- [71] Z. Aksamija, I. Knezevic, Lattice thermal conductivity of graphene nanoribbons : Anisotropy and edge roughness scattering, *Appl. Phys. Lett.* 98 (14) (2011) 141919.
- [72] J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen, Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons : A molecular dynamics study, *Nano Lett.* 9 (7) (2009) 2730–2735.
- [73] T. Yamamoto, K. Watanabe, K. Mii, Empirical-potential study of phonon transport in graphitic ribbons, *Phys. Rev. B* 70 (24) (2004) 245402.
- [74] G. Xu, C.M. Torres Jr., J. Tang, J. Bai, E.B. Song, Y. Huang, X. Duan, Y. Zhang, K.L. Wang, Edge effect on resistance scaling rules in graphene nanostructures, *Nano Lett.* 11 (3) (2011) 1082–1086.
- [75] J. Wurm, K. Richter, I. Adagideli, Edge effects in graphene nanostructures : From multiple reflection expansion to density of states, *Phys. Rev. B* 84 (7) (2011) 075468.
- [76] Y. Wang, B. Qiu, X. Ruan, Edge effect on thermal transport in graphene nanoribbons : A phonon localization mechanism beyond edge roughness scattering, *Appl. Phys. Lett.* 101 (1) (2012) 013101.
- [77] F. Gong, Z. Ding, Y. Fang, C.J. Tong, D. Xia, Y. Lv, M. Wu, Enhanced electrochemical and thermal transport properties of graphene/MoS₂ heterostructures for energy storage : Insights from multiscale modeling, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (17) (2018) 14614–14621.
- [78] D.L. Nika, S. Ghosh, E.P. Pokatilov, A.A. Balandin, Lattice thermal conductivity of graphene flakes : Comparison with bulk graphite, *Appl. Phys. Lett.* 94 (20) (2009) 203103.
- [79] D. Han, X. Wang, W. Ding, Y. Chen, J. Zhang, G. Xin, L. Cheng, Phonon thermal conduction in a graphene–C₃N heterobilayer using molecular dynamics simulations, *Nanotechnology* 30 (7) (2018) 075403.
- [80] X. Wang, Y. Hong, P.K.L. Chan, J. Zhang, Phonon thermal transport in silicene/germanene superlattice : A molecular dynamics study, *Nanotechnology* 28 (25) (2017) 255403.
- [81] Y.Y. Zhang, Q.X. Pei, H.Y. Liu, N. Wei, Thermal conductivity of a h-BCN monolayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (40) (2017) 27326–27331.

[82] Z. Qin, G. Qin, X. Zuo, Z. Xiong, M. Hu, Orbitaly driven low thermal conductivity of monolayer gallium nitride (GaN) with planar honeycomb structure : A comparative study, *Nanoscale* 9 (12) (2017) 4295–4309.

[83] H. Wang, G. Qin, G. Li, Q. Wang, M. Hu, Low thermal conductivity of monolayer ZnO and its anomalous temperature dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (20) (2017) 12882–12889.

[84] P.T. Kaloni, S. Mukherjee, Comparative study of electronic properties of graphite and hexagonal boron nitride (h-BN) using pseudopotential plane wave method, *Modern Phys. Lett. B* 25 (2011) 1855.

[85] N.D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.* 176 (1968) 250–254.

[86] A.K. Singh, R.G. Hennig, Scaling relation for thermal ripples in single and multilayer graphene, *Phys. Rev. B* 87 (9) (2013) 094112.

[87] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, On the roughness of single-and bi-layer graphene membranes, *Solid State Commun.* 143 (1–2) (2007) 101–109.

[88] X. Chang, Y. Ge, J.M. Dong, Ripples of AA and AB stacking bilayer graphenes, *Eur. Phys. J. B* 78 (1) (2010) 103–109.

[89] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (7230) (2009) 706–710.

[90] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324 (5932) (2009) 1312–1314.

[91] B. Mortazavi, S. Ahzi, Thermal conductivity and tensile response of defective graphene : A molecular dynamics study, *Carbon* 63 (2013) 460–470.

[92] O.V. Yazyev, S.G. Louie, Topological defects in graphene : Dislocations and grain boundaries, *Phys. Rev. B* 81 (19) (2010) 195420.

[93] X. Zhang, J. Zhang, M. Yang, The effects of Stone–Wales defects on the thermal properties of bilayer armchair graphene nanoribbons, *RSC Adv.* 10 (33) (2020) 19254–19257.

[94] F. Hao, D. Fang, Z. Xu, Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects, *Appl. Phys. Lett.* 99 (4) (2011) 041901.

IV.4 Contribution IV : Thermal transport in multilayers silicon carbide nanoribbons : A reverse non-equilibrium molecular dynamics study, submitted, (2022).

IV.4.1 Résumé

La conductivité thermique des matériaux joue un rôle crucial dans la détermination de leur efficacité fonctionnelle. Dans cette étude, nous avons donc exploré de façon approfondie les propriétés structurales et thermiques des nanorubans de carbure de silicium multicouches de taille nanométrique (SiCNRs). Dans un premier temps, nous examinons la corrélation entre les distances entre les couches et les énergies cohésives des SiCNR à n couches et nous constatons que les plus petites valeurs d'énergie cohésive correspondent au système présentant la plus grande distance entre les couches. Notre étude détaillée inclut également les effets des différentes manières d'empilement, de la chiralité des bords, du nombre de couches, de la taille du système, de la température ainsi que de la force de couplage entre les couches sur la conductivité thermique, en utilisant la méthode de dynamique moléculaire hors équilibre inversée (RNEMD) basée sur l'approche de Muller-Plathe. Les systèmes SiCNRs empilés en AA avec leur structure de réseau symétrique donnent des conductivités thermiques plus importantes par rapport aux systèmes empilés en AB où le couplage des phonons devient plus faible en raison du décalage significatif des phonons entre les couches. On a également constaté que cette tendance anisotrope dépend de la chiralité des bords des n -SiCNR. La densité d'états des phonons est évaluée pour révéler le mécanisme de conduction thermique dans les systèmes SiCNRs. D'autre part, les études de taille du système ont montré que les conductivités thermiques suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur, alors qu'elles s'écartent de la loi normale $1/T$ et montrent un comportement décroissant anormal au-dessus de la température ambiante. De plus, nous avons constaté que l'augmentation de la force de couplage a un effet décroissant sur la conductivité thermique, ce qui peut être dû à l'augmentation de la diffusion des phonons entre les couches. Ces résultats offrent une compréhension approfondie de la conductivité thermique des n -SiCNRs et favorisent leurs applications potentielles dans les dispositifs thermoélectriques et nano-

électroniques.

Conclusion

En 2004, un nouveau chapitre de la science a commencé avec la découverte expérimentale du graphène lorsque A. Geim et K. Novoselov, ont isolé des paillettes de graphène par exfoliation mécanique d'un bloc de graphite [7]. En raison de ses propriétés physiques, thermiques et électroniques exceptionnelles, le graphène est considéré comme un élément clé des nanosciences du futur et se trouve au centre des expériences scientifiques menées dans le domaine des matériaux condensés au cours des dernières décennies [51–55]. Néanmoins, le comportement semi-métallique du graphène n'est pas favorable pour ses applications en tant que semi-conducteur. Le développement de nouvelles structures hybrides [2, 194], la fonctionnalisation de la surface des feuilles hexagonales [35, 195] et le confinement structurel des monocouches de graphène en rubans de l'ordre du nanomètre constituent les moyens les plus prometteurs de surmonter les limites du graphène.

Dans cette thèse, nous avons mis l'accent sur l'étude de la dynamique moléculaire et du transport thermique dans les structures multicouches à base du graphène, hBN et SiC.

Dans le premier chapitre, nous avons traité des généralités de la méthode de la dynamique moléculaire qui est l'une des techniques de calcul les plus utilisées, et elle est considérée comme un outil efficace pour caractériser les processus de conduction thermique dans les nanostructures. Nous avons commencé par une présentation des potentiels interatomiques utilisés dans nos calculs. Nous avons également mis l'accent sur les différents algorithmes utilisés dans la résolution de l'équation de mouvement de Newton, ainsi que les différents ensembles statistiques employés dans la dynamique moléculaire.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la structure et le comportement thermique des nanomatériaux. Leurs propriétés structurales, leurs méthodes de fabrications et leurs applications sont présentées.

Le troisième chapitre a traité la théorie du transport thermique, en commençant par une description du transport thermique par l'équation de transport de Boltzmann et les méthodes de calculs de la conductivité thermique utilisées dans la dynamique moléculaire.

Nous avons aussi donné un aperçu sur les différents paramètres qui ont un effet sur la conductivité thermique. Nous avons terminé ce chapitre par les propriétés des phonons. Le dernier chapitre a rapporté nos contributions et résultats dans le domaine. Dans la première contribution, le comportement thermique des matériaux bidimensionnels purs et défectueux, à savoir le hBN, le SiC et le SiGe, a été traité de manière détaillée. Nous avons trouvé que ces matériaux montrent une corrélation intéressante entre le paramètre de maille et l'énergie cohésive. Nous avons discuté également la variation de la fonction de distribution radiale ainsi que les fonctions de corrélation de hauteur en fonction de la température et du paramètre de bouclage. De plus, nous avons donné les énergies des lacunes ainsi que l'amplitude des ondulations thermiquement excitées pour les monocouches pures et défectueuses, qui montrent une augmentation de manière significative à des températures élevées. Nous avons déduit que ce comportement est dû à l'augmentation des longueurs de liaison et des vitesses des atomes, ce qui résulte en une énergie cinétique plus élevée. Dans la deuxième contribution, nous avons étudié les propriétés structurales et conductivité thermique de trois hétérostructures à base de graphène. Nous avons remarqué que l'hétérostructure C/SiC/C présente la plus grande valeur d'énergie cohésive en raison de l'effet des interactions de vdW entre les couches ainsi qu'une conductivité thermique élevée, en comparaison avec les hétérostructures C/SiC et SiC/C/SiC. Suite aux fluctuations du plan observées autour de $T = 400K$, les surfaces des hétérostructures commencent à onduler. Nous avons trouvé également que la conductivité thermique de ces hétérostructures montre un comportement croissant avec la longueur et décroissant avec la température. L'impact des lacunes simples, des lacunes doubles et des lacunes de bords est également examiné. Nous avons trouvé que cet effet est dépendant du type de lacunes et il est plus important dans les hétérostructures avec des lacunes simples.

Dans la troisième publication, les propriétés structurales et thermodynamiques des multicouches de graphène nanorubans présentant une chiralité de type armchair et zigzag sont rapportées. Nous avons examiné les effets du type d'empilement, de la chiralité des bords, de la largeur du système, du nombre de couches et de la température sur la conductivité thermique des multicouches de graphène nanorubans. Nous avons trouvé que la conductivité thermique montre une dépendance paire-impair du nombre de couches qui est en bon accord avec le changement obtenu pour la distance intercouche. De plus, nous avons remarqué un comportement anisotrope de la conductivité thermique en fonction du type d'empilement et de la chiralité des bords. Les résultats de la taille du système ont montré que les conductivités thermiques des multicouches de graphène nanorubans suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur ainsi

qu'avec la température.

Dans la quatrième contribution, nous avons présenté les résultats du transport thermique dans les multicouches de carbure de silicium nanorubans en utilisant la dynamique moléculaire hors équilibre inversée. Nous avons déduit que les systèmes avec un empilement AA montrant une structure de réseau symétrique, donnent des conductivités thermiques plus importantes que les systèmes avec un empilement AB, où le couplage des phonon devient plus faible en raison du désaccord important des phonons entre les couches. Nous avons aussi traité la densité d'états des phonons pour bien comprendre le mécanisme de conduction thermique dans les multicouches de carbure de silicium nanorubans. Cependant, nos études de taille de ces systèmes ont révélé que les conductivités thermiques suivent une tendance croissante avec la longueur et un comportement décroissant avec la largeur, alors qu'elles divergent de la loi normale $1/T$ et montrent un comportement décroissant anormal au-dessus de la température ambiante. Finalement, nous avons constaté que l'augmentation de la force de couplage a un effet décroissant sur la conductivité thermique.

Bibliographie

- [1] W. A. Fowler, Experimental and theoretical nuclear astrophysics : the quest for the origin of the elements. *Reviews of Modern Physics*, 56(2) (1984) 149.
- [2] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY,(1960)
- [3] R. F. Curl, Dawn of the fullerenes : experiment and conjecture, *Reviews of modern physics*, 69(3) (1997) 691.
- [4] H. Kroto, Symmetry, space, stars and C 60, *Reviews of Modern Physics*, 69(3) (1997) 703.
- [5] R. E. Smalley, Discovering the fullerenes, *Reviews of Modern Physics*, 69(3) (1997) 723.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature*, 354(6348) (1991) 56-58.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, 306(5696) (2004) 666-669.
- [8] R. Peierls, Quelques propriétés typiques des corps solides, In *Annales de l'institut Henri Poincaré*, Vol. 5, No. 3, (1935) pp. 177-222.
- [9] L. D. Landau, On the theory of phase transitions. I. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 11, (1937) 19.
- [10] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Physical Review*, 176(1) (1968) 250.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *nature*, 438(7065) (2005) 197-200.
- [12] Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *nature*, 438(7065) (2005) 201-204.
- [13] F. Iacopi, J. J. Boeckl, C. Jagadish, *Semiconductors and Semimetals 2D Materials Preface*, *2D Materials*, 95 (2016) XI-XVIII.
- [14] L. Merhari, (Ed.) *Hybrid nanocomposites for nanotechnology*, New York, NY, USA Springer US, (2009) 795-825.
- [15] R. Wang, *The Chemistry of Nanostructured Materials*, Peidong Yang (editor), (2004).

- [16] T. Pradeep, Nano : the essentials : understanding nanoscience and nanotechnology, McGraw-Hill Education, (2007).
- [17] W. Meier, Nanostructure synthesis using surfactants and copolymers. Current opinion in colloid and interface science, 4(1) (1999) 6-14.
- [18] J. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov, (Eds.) Nanostructured materials for advanced technological applications, Springer Science and Business Media (2009).
- [19] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C. Liu, Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure, Carbon, 49(4) (2011) 1094-1100.
- [20] K. Jasuja, V. Berry, Implantation and growth of dendritic gold nanostructures on graphene derivatives : electrical property tailoring and Raman enhancement, ACS nano, 3(8) (2009) 2358-2366.
- [21] F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering, Nature Physics, 6(1) (2010) 30-33.
- [22] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, Nano letters, 8(3) (2008) 902-907.
- [23] J. D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Coce-masov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature, Advanced Functional Materials, 25(29) (2015) 4664-4672.
- [24] J. D. Renteria, D. L. Nika, A. A. Balandin, Graphene thermal properties : applications in thermal management and energy storage. Applied sciences, 4(4) (2014) 525-547.
- [25] E. Pop, K. E. Goodson, Thermal phenomena in nanoscale transistors, (2006).
- [26] A. D. McConnell, K. E. Goodson, Thermal conduction in silicon micro-and nanostructures, Annual review of heat transfer, 14 (2005).
- [27] R. Mahajan, C. P. Chiu, G. Chrysler, Cooling a microprocessor chip, Proceedings of the IEEE, 94(8) (2006) 1476-1486.
- [28] M. Asheghi, M. N. Touzelbaev, K. E. Goodson, Y. K. Leung, S. S. Wong, Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in SOI substrates, (1998).
- [29] D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpoit, E. Pop, and L. Shi, Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012, Applied physics reviews, 1(1) (2014). 011305.
- [30] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, (1987)

- [31] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations* (Academic Press, New York, 1996)
- [32] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, 1998)
- [33] T. Halicioğlu, G. M. Pound (1975). Calculation of potential energy parameters form crystalline state properties. *physica status solidi (a)*, 30(2), 619-623.
- [34] J. E. Jones, On the determination of molecular fields -I, From the variation of the viscosity of a gas with temperature, *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738) (1924) 441-462.
- [35] J. E. Jones, On the determination of molecular fields -II, From the equation of state of a gas, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738) (1924) 463-477.
- [36] J. E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proceedings of the Physical Society* (1926-1948), 43(5) (1931) 461.
- [37] S. Bharadwaja, *Molecular Dynamics Simulation of Si Binding and Diffusion on Native and Thermal Silicon Oxide Surface Thesis* (United States : University of Toledo), (2012).
- [38] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *Journal of the American chemical society* 114(25), (1992), 10024-10035.
- [39] C. Sevik, A. Kinaci, J. B. Haskins and T. Çağın, Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride nanostructures, *Physical Review B* 84 , (2011), 085409.
- [40] J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems, *Physical Review B* 39, (1989), 5566.
- [41] A. Kinacı, J. B. Haskins, C. Sevik, T. Çağın, Thermal conductivity of BN-C nanostructures. *Physical Review B*, 86(11), 115410, (2012).
- [42] P. Erhart, K. Albe, Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. *Physical Review B*, 71(3) (2005) 035211.
- [43] J. M Haile, *Molecular dynamics simulation : elementary methods*, John Wiley and Sons, Inc. (1992).
- [44] L. Verlet, Computer experiments on classical fluids. I, Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical review*, 159(1) (1967) 98.
- [45] L. Verlet, Computer experiments on classical fluids. ii, equilibrium correlation functions, *Physical Review*, 165(1) (1968) 201.
- [46] A. Rahman, Correlations in the motion of atoms in liquid argon, *Physical review*, 136(2A) (1964) A405.

- [47] D. Frenkel, B. Smit, Understanding molecular simulation : from algorithms to applications (Vol. 1), Elsevier, (2001).
- [48] M. Tuckerman, Statistical mechanics : theory and molecular simulation, Oxford university press, (2010).
- [49] D. Constales, G. Yablonsky, D. R. D'hooge, J. W. Thybaut, G. B. Marin, Advanced data analysis and modelling in chemical engineering, Elsevier, (2016).
- [50] A. J. Mannix, B. Kiraly, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, N. P. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials, Nature Reviews Chemistry, 1(2)(2017) 1-14.
- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, nature, 438(7065) (2005) 197-200.
- [52] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, Science, 328(5975) (2010) 213-216.
- [53] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, Science, 320(5881)(2008) 1308-1308.
- [54] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, science, 321(5887) (2008) 385-388.
- [55] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide : synthesis, properties, and applications, Advanced materials, 22(35) (2010) 3906-3924.
- [56] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea, A. C. Neto, Electron-electron interactions in graphene : Current status and perspectives, Reviews of Modern Physics, 84(3)(2012) 1067.
- [57] R. R. LeVier, M. C. Harrison, R. R. Cook, T. H. Lane, What is silicone, Journal of clinical Epidemiology, 48(4) (1995) 513-517.
- [58] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, J. Lu, Tunable bandgap in silicene and germanene, Nano letters, 12(1)(2012) 113-118.
- [59] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. Physical review letters, 102(23) (2009) 236804.
- [60] K. Takeda, K. Shiraishi, Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite, Physical Review B, 50(20) (1994) 14916.

- [61] C. C. Liu, H. Jiang, Y. Yao, Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin, *Physical Review B*, 84(19) (2011) 195430.
- [62] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(48) (2012) 485502.
- [63] E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures, *Physical Review B*, 81(7) (2010) 075433.
- [64] S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 3951.
- [65] S. Lin, S. Zhang, X. Li, W. Xu, X. Pi, X. Liu, H. Chen, Quasi-two-dimensional SiC and SiC₂ : Interaction of silicon and carbon at atomic thin lattice plane, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (34) (2015) 19772–19779.
- [66] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations. *Physical Review B*, 80(15), 155453, (2009).
- [67] K. Sadki, F. Z. Zanane, M. Ouahman, L. B. Drissi, Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, *Materials Chemistry (2019) Physics*.
- [68] H. C. Hsueh, G. Y. Guo, S. G. Louie, Excitonic effects in the optical properties of a SiC sheet and nanotubes, *Physical Review B*, 84(8) (2011) 085404.
- [69] J. Wang, F. Ma, M. Sun, Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures : properties and applications, *RSC advances*, 7(27) (2017) 16801-16822.
- [70] M. Topsakal, E. Aktürk, S. J. P. R. B. Ciraci, (2009). First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physical Review B*, 79(11), 115442.
- [71] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4)(2013) 263-275.
- [72] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11)(2012) 699-712.
- [73] P. Ajayan, P. Kim, K. Banerjee, van der Waals materials, *Phys. Today*, 69(9)(2016) 38.
- [74] X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, H. Zhu, Graphene and related two-dimensional materials : Structure-property relationships for electronics and optoelectronics, *Applied Physics Reviews*, 4(2) (2017) 021306.

- [75] R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, W. Jen, M. Acerce, S. Torrel, M. Chhowalla, Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS₂, *Apl Materials*, 2(9) (2014) 092516.
- [76] D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. Alves, T. Fujita, M. Chhowalla, Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nature materials*, 12(9) (2013) 850-855.
- [77] R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A. D. Mohite, M. Chhowalla, Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors, *Nature materials*, 13(12) (2014) 1128-1134.
- [78] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459)(2013) 419-425.
- [79] W. Liao, Y. Huang, H. Wang, H. Zhang, Van der Waals heterostructures for optoelectronics : progress and prospects. *Applied Materials Today*, 16 (2019) 435-455.
- [80] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V., Morozov, A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) (2005) 10451-10453.
- [81] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. C. Cheng, Y. Huang, X. Duan, Van der Waals heterostructures and devices, *Nature Reviews Materials*, 1(9)(2016) 1-17.
- [82] A. Rockett, *The materials science of semiconductors*, Springer Science and Business Media, (2007).
- [83] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *science*, 324(5932) (2009) 1312-1314.
- [84] J. H. Lee, E. K. Lee, W. J. Joo, Y. Jang, B. S. Kim, J. Y. Lim, D. Whang, Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 344(6181)(2014) 286-289.
- [85] A. K. Geim, Graphene : status and prospects, *science*, 324(5934), (2009) 1530-1534.
- [86] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10) (2010) 722-726.
- [87] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, B. J. LeRoy, Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride, *Nature materials*, 10(4) (2011) 282-285.
- [88] R. S. Edwards, K. S. Coleman, Graphene film growth on polycrystalline metals, *Accounts of chemical research*, 46(1)(2013) 23-30.

- [89] A. Koma, Van der Waals epitaxy : a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system, *Thin Solid Films* 216 (1992) 72–76.
- [90] Y. Fu, J. Hansson, Y. Liu, S. Chen, A. Zehri, M. K. Samani, J. Liu, Graphene related materials for thermal management. *2D Materials*, 7(1) (2019) 012001.
- [91] Z. Liu, Y. Chen, Y. Li, W. Dai, Q. Yan, F. E. Alam, J. Yu, Graphene foam-embedded epoxy composites with significant thermal conductivity enhancement, *Nanoscale*, 11(38)(2019) 17600-17606.
- [92] F. Jiang, S. Cui, C. Rungnim, N. Song, L. Shi, P. Ding, Control of a dual-cross-linked boron nitride framework and the optimized design of the thermal conductive network for its thermoresponsive polymeric composites, *Chemistry of Materials*, 31(18)(2019) 7686-7695.
- [93] F. Wang, X. Zeng, Y. Yao, R. Sun, J. Xu, C. P. Wong, Significant enhancement of thermal conductivity in bioinspired freestanding boron nitride papers filled with grapheneoxide. *Sci. Rep.UK*, 6 (2016). 19394.
- [94] J. Zhang, X. Wang, C. Yu, Q. Li, Z. Li, C. Li, Y. Yao, A facile method to prepare flexible boron nitride/poly composites with enhanced thermal conductivity. *Composites Science and Technology*, 149 (2017) 41-47.
- [95] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. In *Materials for sustainable energy : a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (pp. 101-110), (2011).
- [96] G. A. Slack, D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, (1995).
- [97] S. Thomas, K. M. Ajith, S. Chandra, M. C. Valsakumar, Temperature dependent structural properties and bending rigidity of pristine and defective hexagonal boron nitride. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(31) (2015) 315302.
- [98] J. Yuan, K. M. Liew, Structure stability and high-temperature distortion resistance of tri-layer complexes formed from graphenes and boron nitride nanosheets, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(1)(2014) 88-94.
- [99] A. S. Barnard, I. K. Snook, S. P. Russo, Bonding and structure in $B_x N_y$ nanotubes ($x, y = 1, 2$). *Journal of Materials Chemistry*, 17(28) (2007) 2892-2898.
- [100] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, Intrinsic ripples in graphene, *Nature materials*, 6(11)(2007) 858-861.
- [101] N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions, *Physical Review*, 176(1)(1968) 250.
- [102] D. R. Nelson, L. Peliti, Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order, *Journal de physique*, 48(7)(1987) 1085-1092.
- [103] P. Le Doussal, L. Radzihovsky, Self-consistent theory of polymerized membranes, *Physical review letters*, 69(8)(1992) 1209.

- [104] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. D. Rossell, W. Gannett, A. J. P. R. B. Zettl, Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 80(15), (2009), 155425.
- [105] D. Akinwande, C. J. Brennan, J. S. Bunch, P. Egberts, J. R. Felts, H. Gao, R. Huang, J. S. Kim, T. Li, Y. Li, K. M. Liechti, N. Lu, H. S. Park, E. J. Reed, P. Wang, B. I. Yakobson, T. Zhang, Y. W. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhu, A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond, *Extreme Mechanics Letters*, 13 (2017) 42-77.
- [106] T. Zhang, X. Li, H. Gao, Fracture of graphene : a review, *International Journal of Fracture*, 196(1) (2015) 1-31.
- [107] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y. W. Zhang, Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1) (2017) 1-82.
- [108] Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, B. I. Yakobson, Y. W. Zhang, Highly itinerant atomic vacancies in phosphorene, *Journal of the American Chemical Society*, 138(32)(2016) 10199-10206.
- [109] L. Xu, N. Wei, Y. Zheng, Mechanical properties of highly defective graphene : from brittle rupture to ductile fracture, *Nanotechnology*, 24(50) (2013) 505703.
- [110] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng, Structure of graphene and its disorders : a review, *Science and technology of advanced materials*, 19(1) (2018) 613-648.
- [111] T. Zhang, X. Li, H. Gao, Defects controlled wrinkling and topological design in graphene, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 67 (2014) 2-13.
- [112] R. Grantab, V. B. Shenoy, R. S. Ruoff, Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene, *Science*, 330(6006)(2010) 946-948.
- [113] X. Zou, Y. Liu, B. I. Yakobson, Predicting dislocations and grain boundaries in two-dimensional metal-disulfides from the first principles, *Nano letters*, 13(1) (2013) 253-258.
- [114] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang, Stone-Wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials, *Physical Review B*, 80(3)(2009) 033407.
- [115] A. J. Stone, D. J. Wales, Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chemical Physics Letters*, 128(5-6)(1986) 501-503.
- [116] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, Energetics of atomic scale structure changes in graphene. *Chemical Society Reviews*, 44(10)(2015) 3143-3176.
- [117] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(34)(2009) 344205.
- [118] M. Zhou, Y. H. Lu, Y. Q. Cai, C. Zhang, Y. P. Feng, Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene : a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors, *Nanotechnology*, 22(38)(2011) 385502.

- [119] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57(7)(2012) 1061-1105.
- [120] S. Kurasch, J. Kotakoski, O. Lehtinen, V. Skaakalovaa, J. Smet, C. E. Krill III, U. Kaiser, Atom-by-atom observation of grain boundary migration in graphene, *Nano Letters*, 12(6)(2012) 3168-3173.
- [121] J. M. Luttinger, Theory of thermal transport coefficients, *Physical Review*, 135(6A)(1964) A1505.
- [122] G. Nellis, S. Klein, *Heat transfer*, Cambridge university press, (2008).
- [123] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, volume 6th of. (2007).
- [124] J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids* (Clarendon, Oxford), (1960).
- [125] D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D. A. Stewart, Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Applied Physics Letters*, 91(23)(2007) 231922.
- [126] D. A. Broido, A. Ward, N. Mingo, Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials, *Physical Review B*, 72(1)(2005) 014308.
- [127] M. Omini, A. Sparavigna, Beyond the isotropic-model approximation in the theory of thermal conductivity, *Physical Review B*, 53(14)(1996) 9064.
- [128] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia), Google Scholar, 404, (1976).
- [129] B. D. Kong, S. Paul, M. B. Nardelli, K. W. Kim, First-principles analysis of lattice thermal conductivity in monolayer and bilayer graphene. *Physical Review B*, 80(3)(2009) 033406.
- [130] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, Physical processes as stochastic processes, In *Statistical Physics II* (pp. 40-108), Springer, Berlin, Heidelberg, (1985).
- [131] A. J. H. McGaughey, M. Kaviani, Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations, Part I. Lennard-Jones argon, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(8-9)(2004) 1783-1798.
- [132] D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. McGaughey, C. H. Amon, Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. *Physical Review B*, 81(21)(2010) 214305.
- [133] S. Volz, J. B. Saulnier, M. Lallemand, B. Perrin, P. Depondt, M. Mareschal, Transient Fourier-law deviation by molecular dynamics in solid argon. *Physical review B*, 54(1)(1996), 340.

- [134] J. Che, T. Çağın, W. Deng, W. A. Goddard III, Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 113(16)(2000) 6888-6900.
- [135] T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface, *Molecular Physics*, 81(2)(1994) 251-261.
- [136] F. Müller-Plathe, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *The Journal of chemical physics*, 106(14)(1997) 6082-6085.
- [137] M. Islam, I. Mia, A. S. M. Islam, C. Stampfl, J. Park, Temperature and interlayer coupling induced thermal transport across graphene/2D-SiC van der Waals heterostructure, *Scientific reports*, 12(1)(2022) 1-15.
- [138] X. Xu, L. F. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. T. Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li, B. Özyilmaz, Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene, *Nature communications*, 5(1)(2014) 1-6.
- [139] Y. Hong, C. Zhu, M. Ju, J. Zhang, X. C. Zeng, Lateral and flexural phonon thermal transport in graphene and stanene bilayers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(9)(2017) 6554-6562.
- [140] F. Z. Zanane, K. Sadki, L. B. Drissi, E. H. Saidi, Graphene-based SiC Van der Waals heterostructures : nonequilibrium molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Modeling*, 28(4)(2022) 1-10.
- [141] S. Maruyama, A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs, *Physica B : Condensed Matter*, 323(1-4)(2002) 193-195.
- [142] W. J. Evans, L. Hu, P. Keblinski, Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics : Effect of ribbon width, edge roughness, and hydrogen termination, *Applied Physics Letters*, 96(20)(2010) 203112.
- [143] N. Yang, G. Zhang, B. Li, Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires, *Nano Today*, 5(2)(2010) 85-90.
- [144] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin, Phonon thermal conduction in graphene : Role of Umklapp and edge roughness scattering, *Physical Review B*, 79(15)(2009) 155413.
- [145] G. Fugallo, A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri, Thermal conductivity of graphene and graphite : collective excitations and mean free paths, *Nano letters*, 14(11)(2014) 6109-6114.
- [146] L. Lindsay, D. A. Broido, Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene *Physical Review B*, 81(20)(2010) 205441.

- [147] X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D. B. Go, T. Luo, Thermal transport in graphene oxide—from ballistic extreme to amorphous limit, *Scientific reports*, 4(1)(2014) 1-9.
- [148] S. Ahammed, M. S. Islam, I. Mia, J. Park, Lateral and flexural thermal transport in stanene/2D-SiC van der Waals heterostructure, *Nanotechnology*, 31(50)(2020) 505702.
- [149] A. Tabarraei, Thermal conductivity of monolayer hexagonal boron nitride nanoribbons, *Computational Materials Science*, 108(2015) 66-71.
- [150] A. Cao, Molecular dynamics simulation study on heat transport in monolayer graphene sheet with various geometries, *Journal of Applied Physics*, 111(8)(2012) 083528.
- [151] L. F. C. Pereira, D. Donadio, Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene. *Physical Review B*, 87(12)(2013) 125424.
- [152] N. Bonini, J. Garg, N. Marzari, Acoustic phonon lifetimes and thermal transport in free-standing and strained graphene, *Nano letters*, 12(6)(2012) 2673-2678.
- [153] G. Barbarino, C. Melis, L. Colombo, Effect of hydrogenation on graphene thermal transport, *Carbon*, 80 (2014) 167-173.
- [154] P. G. Klemens, D. F. Pedraza, Thermal conductivity of graphite in the basal plane. *Carbon*, 32(4)(1994) 735-741.
- [155] N. Bonini, J. Garg, N. Marzari, Acoustic phonon lifetimes and thermal transport in free-standing and strained graphene, *Nano letters*, 12(6)(2012) 2673-2678.
- [156] S. Volz, J. B. Saulnier, G. Chen, P. Beauchamp, Computation of thermal conductivity of Si/Ge superlattices by molecular dynamics techniques. *Microelectronics Journal*, 31(9-10)(2000) 815-819.
- [157] D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop, L. Shi, Nanoscale thermal transport, II. 2003–2012, *Applied physics reviews*, 1(1)(2014) 011305.
- [158] P. Hylgaard, G. D. Mahan, Phonon superlattice transport. *Physical Review B*, 56(17)(1997) 10754.
- [159] Y. K. Koh, Y. Cao, D. G. Cahill, D. Jena, Heat transport mechanisms in superlattices, *Advanced Functional Materials*, 19(4)(2009) 610-615.
- [160] M. V. Simkin, G. D. Mahan, Minimum thermal conductivity of superlattices. *Physical Review Letters*, 84(5) (2000) 927.
- [161] G. P. Srivastava, *The physics of phonons*, Routledge, (2019).
- [162] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin, Phonon thermal conduction in graphene : Role of Umklapp and edge roughness scattering. *Physical Review B*, 79(15)(2009) 155413.

- [163] J. H. Seol , I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N.Mingo, R. S. Ruof, L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, *Science*, 328(5975) (2010) 213-216.
- [164] D. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene : Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Applied Physics Letters*, 92(15)(2008)151911.
- [165] G. A. Slack, Anisotropic thermal conductivity of pyrolytic graphite, *Physical Review*, 127(3) (1962) 694.
- [166] DG. Onn, A. Witek, Y. Z. Qiu, T. R. Anthony, W. F. Banholzer, Some aspects of the thermal conductivity of isotopically enriched diamond single crystals, *Physical review letters*, 68(18)(1992) 2806.
- [167] N. A. Abdullaev, Elastic properties of layered crystals. *Physics of the Solid State*, 48(4)(2006) 663-669.
- [168] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes publications, Mill Road, Park Ridge NJ, 43, (1993).
- [169] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. E. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696)(2004) 666-669.
- [170] A. Yoshimori, Y. Kitano, Theory of the lattice vibration of graphite, *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(4)(1956) 352-361.
- [171] L. A. Falkovsky, Phonon dispersion in graphene, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 105(2)(2007) 397-403.
- [172] N. Mounet, N. Marzari, First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives, *Physical Review B*, 71(20)(2005) 205214.
- [173] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen, Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering, *Physical Review B*, 76(3)(2007) 035439.
- [174] B. T. Kelly, Theory of the effect of crystallite boundaries on the principal thermal conductivities of highly oriented graphite, *Carbon*, 6(1)(1968) 71-80.
- [175] B. T. Kelly, The effect of defects on the basal plane thermal conductivity of a graphite crystal, *Carbon*, 5(3)(1967) 247-260.
- [176] P. G. Klemens, D. F. Pedraza, Thermal conductivity of graphite in the basal plane, *Carbon*, 32(4)(1994) 735-741.

- [177] G. A. Slack, S. Galginitis, Thermal conductivity and phonon scattering by magnetic impurities in CdTe, *Physical Review*, 133(1A)(1964) A253.
- [178] J. Callaway, Model for lattice thermal conductivity at low temperatures, *Physical Review*, 113(4)(1959) 1046.
- [179] T. Nihira, T. Iwata, Temperature dependence of lattice vibrations and analysis of the specific heat of graphite, *Physical Review B*, 68(13)(2003) 134305.
- [180] A. Alofi, G. P. Srivastava, Thermal conductivity of graphene and graphite. *Physical Review B*, 87(11)(2013) 115421.
- [181] H. Zabel, Phonons in layered compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(34)(2001) 7679.
- [182] K. Komatsu, Theory of the specific heat of graphite II. *Journal of the physical society of Japan*, 10(5)(1955) 346-356.
- [183] H. B. G. Casimir, Note on the conduction of heat in crystals. *Physica*, 5(6)(1938) 495-500.
- [184] P. Carruthers, Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures, *Reviews of Modern Physics*, 33(1)(1961) 92.
- [185] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nature materials*, 11(3)(2012) 203-207.
- [186] V. Adamyan, V. Zavalniuk, Phonons in graphene with point defects. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(1)(2010) 015402.
- [187] G. P. Srivastava, Lattice thermal conduction mechanism in solids, In *High thermal conductivity materials* (pp. 1-35), Springer, New York, NY, (2006).
- [188] L. T. Kong, Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations, *Computer Physics Communications*, 182(10)(2011) 2201-2207.
- [189] J. M. Dickey, A. Paskin, Computer simulation of the lattice dynamics of solids, *Physical Review*, 188(3)(1969) 1407.
- [190] C. Campaná, M. H. Müser, Practical Green's function approach to the simulation of elastic semi-infinite solids. *Physical Review B*, 74(7)(2006) 075420.
- [191] K. N. Lad, A. Pratap, Velocity autocorrelation function for simple liquids and its application to liquid metals and alloys. *Physical Review E*, 70(5)(2004) 051201.
- [192] L. Van Hove, Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles, *Physical Review*, 95(1)(1954) 249.
- [193] E. N. Koukaras, G. Kalosakas, C. Galiotis, K. Papagelis, Phonon properties of graphene derived from molecular dynamics simulations. *Scientific reports*, 5(1)(2015) 1-9.

- [194] E. Cadelano, L. Colombo, Effect of hydrogen coverage on the Young's modulus of graphene, Physical Review B, 85(24)(2012) 245434.
- [195] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, Hydrogen on graphene : Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. Physical Review B, 77 (2008) 035427.

Résumé

Cette thèse contribue à l'étude de la dynamique moléculaire et du transport thermique dans les structures multicouches en utilisant des simulations de la dynamique moléculaire basées sur une description classique des interactions interatomiques. Nos calculs de la stabilité structurale, des propriétés thermiques ainsi que de la formation de défauts dans les structures de la famille du graphène ont apporté des résultats intéressants. En effet, la stabilité thermique de BN, SiC et SiGe permet de les utiliser pour des applications à haute température. Par ailleurs, les propriétés de transport thermique, calculées par la méthode de dynamique moléculaire hors équilibre inversée, ont montré des résultats importants et variés pour la conductivité thermique. La conductivité thermique élevée obtenue pour les hétérostructures C/SiC/C, SiC/C/SiC ainsi que pour les nanorubans de graphène multicouches permet de les considérer comme des matériaux d'interface thermique. Tandis que la conductivité thermique obtenue pour l'hétérostructure C/SiC qui est plus faible par rapport aux autres nanostructures peut être intéressante pour des applications comme les dispositifs thermoélectriques où une conductivité thermique plus faible est favorable. Les effets de plusieurs paramètres sur le transport thermique, tels que le type d'empilement, la chiralité des bords, la taille du système, la température et la force de couplage, sont étudiés en détail et rapportés.

Mots clés : Matériaux 2D, hétérostructures de van der Waals, nanorubans multicouches, déplacement quadratique moyen, ondulations, défauts, dynamique moléculaire hors équilibre inversée, conductivité thermique, phonons.

Abstract

This thesis is a contribution to the study of the molecular dynamics and thermal transport in multilayer structures using molecular dynamics simulations based on a classical description of interatomic interactions. Our calculations of structural stability, thermal properties as well as defects formation in graphene-like structures yielded interesting results. Indeed, the thermal stability of BN, SiC and SiGe make them suitable for applications under high temperature. On the other hand, the thermal transport properties, calculated following the reverse non-equilibrium molecular dynamics method, revealed great and diverse results for thermal conductivity. Where the high thermal conductivity of C/SiC/C, SiC/C/SiC heterostructures as well as multilayer graphene nanoribbons render them promising as high performance thermal interface materials. Whereas the thermal conductivity obtained for C/SiC heterostructure which is lower compared to the other nanostructures can be interesting for applications such as thermoelectric devices, where a lower thermal conductivity is advantageous. The impact of several parameters such as type of stacking, edge chirality, system size, temperature and coupling strength on the thermal transport are deeply investigated and reported.

Keywords: 2D materials, van der Waals heterostructures, nanoribbons multilayers, mean square displacement, rippling, defect, reverse non-equilibrium molecular dynamics, thermal conductivity, phonons.