### POTENTIELS CROISÉS

Dans ce chapitre, des potentiels croisés sont développés pour trois systèmes : Si/Au, Si/Ag et Si/Cu. Pour les trois paramétrisations de potentiel croisés le potentiel 2NN MEAM de Lee a été utilisé pour le Si et le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* a été utilisé pour les métaux. Ce sont les potentiels MEAM qui ont donné les meilleurs résultats pour les propriétés harmoniques et anharmoniques évaluées dans le Chapitre 2. Nous expliquerons d'abord les démarches communes de paramétrisation effectuées pour les trois potentiels croisés. Pour les autres paramètres, différentes démarches ont été utilisées pour la détermination du potentiel croisé. Chaque démarche sera explicitée lors du développement de la paramétrisation. Il n'existe pas de règle générale pour développer une paramétrisation. L'idéal est de toujours utiliser des résultats expérimentaux quand il existent pour déterminer les paramètres du potentiel croisé. En cas de limitations des techniques expérimentales et d'absence d'information sur un matériau ou un système de matériau, les calculs *ab initio* peuvent être utilisés pour définir ces paramètres.

L'évaluation du potentiel croisé est aussi important que développer la paramétrisation. De la même façon que pour développer une paramétrisation croisée, il n'existe pas de règle générale pour faire cette évaluation. En cas d'absence de résultats expérimentaux pour les systèmes binaires les calculs *ab initio* peuvent aussi permettre de valider la paramétrisation. L'évaluation du potentiel croisé interatomique a été faite pour les systèmes Si/Au et Si/Cu. En raison de manque de temps, le potentiel croisé pour Si/Ag n'a pas été évalué.

Pour les trois systèmes les mêmes types paramètres seront déterminés. Pour décrire le système d'alliage, neuf paramètres :  $(E_c, a_0, B, \frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}, d, C_{min}(2,1,2), C_{min}(2,1,2), C_{min}(1,2,1), C_{min}(2,2,1)$  et  $C_{min}(2,1,1)$  ) doivent être déterminés. La description de chaque paramètre peut être trouvée dans les sections 1.5.4 et 1.5.5.

LAMMPS dispose de quatre types de structure cristallines différentes pour les alliages, dont deux types ont été déjà utilisées pour les alliages Si/Au : la structure B1 (structure du NaCl) et la structure L12 (structure du Cu<sub>3</sub>Au). Notre démarche est de faire en sorte que le potentiel croisé donne des valeurs pour les énergies d'impureté comparables à celles obtenues avec les calculs *ab initio* indépendamment de la structure L12 a été choisi pour les trois systèmes Si/métal. La structure L12 est une structure cfc avec deux différent types d'atomes, dont un atome est l'atome de Si et les 3 autres atomes seront les atomes du métal.

Les paramètres  $C_{min}$  décrits dans la littérature sont déterminés sans comparaison possible avec les résultats expérimentaux en utilisant des hypothèses pour tous les trois systèmes. Les valeurs de  $C_{min}(1,2,1)$  et  $C_{min}(2,1,2)$  sont les mêmes que celles du potentiel 2NN MEAM de Lee [28] pour le Si et Lee *et al.* pour les métaux [42] afin de prendre en considération les interactions du deuxième voisin le plus proche.  $C_{min}(2,2,1)$  et  $C_{min}(2,1,1)$  (Tab. 3.III) sont fondés sur les mêmes hypothèses que Lee *et al.* qui ont choisi comme valeurs des paramètres de la fonction *cuttof* en utilisant une structure L12 pour le système binaire Fe-Cu [76] (voir les Tableaux 3.III, 3.VII et 3.XI). Pour les alliages la valeur de *d* est égale à la valeur moyenne pondérée des éléments purs [76] pour les trois systèmes Si/métal.

Pour les autres paramètres,  $E_c$ ,  $a_0$ , B,  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$ , des méthodologies différentes ont été utilisées pour trouver ces valeurs.



Figure 3.1 – Schéma de la structure cristalline L12. Les atomes en jaune représentent les atomes du Si et les atomes en rouge représentent les atomes du métal.

## 3.1 Potentiel croisé pour Si/Au

En ce qui concerne les systèmes Si/métal, nous avons uniquement trouvé dans la littérature des paramétrisations de potentiel croisés pour le système Si/Au. Une paramétrisation a été développé par Kuo et Clancy [11] et une autre par Ryu et Cai [13].

Kuo et Clancy [11] ont étudié une couche mince d'Au sur un substrat de Si en utilisant le potentiel 1NN MEAM de Baskes comme potentiel de base pour le Si et l'Au et ont ajusté les paramètres du potentiel croisé nommé le potentiel croisé MEAM de Kuo et Clancy. Des énergies attractives et répulsives sont ajoutées dans l'équation d'état, qui ne sont pas dans l'équation originale de Baskes [39]. Kuo et Clancy ont employé la structure cristalline B1 comme structure de référence pour le système de Si/Au [11] et les calculs *ab initio* pour obtenir l'énergie cohésive,  $E_c$ , le paramètre de maille,  $a_0$ , et le module de compressibilité, *B*. Ils ont ajusté les valeurs du rapport  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$  pour obtenir deux types d'énergies simultanément : l'énergie pour enlever un atome d'Au dans la structure du Si. Les paramètres de fonction *cuttof* sont les mêmes que ceux utilisés dans le potentiel original de Baskes (1NN MEAM de Baskes [39]), ( $C_{min} = 2.0$  et  $C_{max} = 2.8$ ). L'évaluation du potentiel croisé a été aussi effectuée en utilisant les calculs *ab initio*.

Ryu et Cai [13] ont utilisé le potentiel 1NN MEAM de Ryu *et al.* comme potentiel de base pour le Si et le 2NN MEAM de Ryu *et al.* pour l'Au afin d'ajuster les paramètres du potentiel croisé nommé le potentiel croisé MEAM de Ryu et Cai [13]. Ils ont utilisé le diagramme binaire de phase de Si-Au pour obtenir les paramètres de la fonction *cuttof*,  $C_{min}$  et  $\gamma$  du potentiel croisé

ainsi que des calculs *ab initio* pour obtenir  $E_c$ ,  $a_0$ , B,  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$ . Ryu et Cai ont ajusté la fonction potentielle de paire pour adapter le point de fusion et la chaleur latente du Si et de l'Au modifiant

potentielle de paire pour adapter le point de fusion et la chaleur latente du Si et de l'Au modifiant l'équation universelle de l'énergie (Eq. 1.32). Ils ont employé la structure B1 comme référence pour le système Si/Au pour obtenir l'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique. Ils ont ajusté le rapport  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$  pour obtenir l'énergie nécessaire pour substituer un atome

de Si dans une structure cfc d'Au.

Les potentiels utilisés comme potentiels base pour le Si et et l'Au dans les travaux précédents utilisent les potentiels 1NN MEAM de Baskes pour Si et les potentiels 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Ryu *et al.* pour l'Au. Comme ces potentiels ne donnent pas une bonne description pour les propriétés harmoniques et anharmoniques du Si et de l'Au, une paramétrisation a été développée dans la sous section 3.1.1 basée sur le formalisme 2NN MEAM de Lee pour le Si et 2NN MEAM de Lee *et al.* pour les métaux. Pour le système Si/Au, il existe déjà quelques résultats expérimentaux pour l'interface qui ont été utilisés pour évaluer le potentiel croisé dans la sous section 3.1.2.

## 3.1.1 Développement du potentiel croisé

Le potentiel croisé développé dans cette section sera nommé le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* [77]. Ce potentiel utilise le potentiel 2NN MEAM de Lee pour les interactions Si-Si et le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* pour les interactions Au-Au. Une structure L12 est crée pour déterminer l'énergie de cohésion,  $E_c$ , le paramètre de maille,  $a_0$ , et la constante élastique, *B*. Tout d'abord, la courbe de l'énergie par atome en fonction du paramètre de maille, nommée C1 (Fig. 3.2) est obtenue à l'aide des équations standard d'alliage proposées par LAMMPS. Le paramètre de maille et l'énergie cohésive sont déterminés lorsque l'énergie par atome est minimale (Fig. 3.2). Ces paramètres  $E_c$  et  $a_0$  sont utilisés en substitution des valeurs déjà existantes et une nouvelle courbe de l'énergie par atome en fonction du paramètre de maille, nommée C2,

est obtenue à partir de ces valeurs. La constante élastique peut alors être obtenue à partir de la courbe C2 en utilisant l'Eq. 2.1.



Figure 3.2 – Énergie par atome en fonction du paramètre de maille pour le potentiel MEAM de Cruz *et al.* et résultats obtenus par les calculs *ab initio* [11].

En utilisant cette nouvelle paramétrisation, les paramètres  $E_c$ ,  $a_0$  et B sont calculés pour une structure Au<sub>3</sub>Si et comparés à ceux obtenus par calcul *ab initio* [11, 13] (Tab. 3.I).

Tableau 3.I –  $a_0$ ,  $E_i^0$  et *B* obtenus avec le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* et résultats obtenus par calculs *ab initio* [11, 13].

	MEAM	DFT++ [11]	VASP [13]
	de Cruz et al.		
$E_i^0(\text{ev})$	4,12	4,533	4,624
$a_0(\text{\AA})$	3,93	4,025	4,041
B(Gpa)	175	100	156

Les valeurs de  $a_0$ ,  $E_i^0$  sont en bon accord avec les résultats de calculs *ab initio*. La valeur de *B* obtenue est raisonnable si on le compare avec les résultats VASP [13].

La prochaine étape est la détermination du rapport  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$ . Les facteurs de densité d'électrons ne changent pas l'énergie des cristaux purs mais le rapport  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$  est représentatif car il affecte l'interaction entre les atomes d'Au et de Si [13]. La valeur du rapport obtenue par DM doit donner une valeur raisonnable pour les énergies de substitution d'impureté, c.-à-d. l'énergie  $E_1$  pour remplacer un atome d'Au dans la structure cfc par un atome de Si, et l'énergie  $E_2$ pour remplacer un atome de Si dans la structure diamant par un atome d'Au. Ces énergies sont comparées avec les résultats de calculs *ab initio* [13] (Tableau 3.II). Ryu et Cai[13] ont discuté le compromis entre  $E_1$  et  $E_2$ , parce qu'ils ne peuvent pas être ajustés précisément simultanément. Ils ont choisi d'obtenir  $E_1$  précisément tandis que  $E_2$  est surestimé. Pour le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.*, nous avons également adapté le facteur  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$  pour obtenir une bonne

valeur de 
$$E_1$$
, ce qui conduit à  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0} = 1, 11.$ 

Tableau 3.II – Les valeurs  $E_1$  et  $E_2$  obtenus par le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al*.et les résultats obtenus par calcul *ab initio* [13].

	MEAM de Cruz et al.	calculs ab initio [13]
$E_1(ev)$	0,640	0,634
$E_2(ev)$	5,23	1,553

Les paramètres obtenus pour le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* pour les interactions Si/Au sont énumérés dans Tableau 3.III.

Tableau 3.III – Paramètres obtenus pour le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* [77] pour Si/Au.

Paramètres	Méthode	Valeurs
$E_i^0(\text{ev})$	Minimisation de l'énergie sur C2 (Fig. 3.2)	4,12
$R_i^0(\text{\AA})$	Minimisation de l'énergie sur C2 (Fig. 3.2)	2,78
$lpha_i$	Eq. 1.21 utilisant B	6,05
$C_{min}(2,1,2)$	$=C_{min}^{Au}$	1,53
$C_{min}\left(1,2,1 ight)$	$=C_{min}^{Si}$	1,41
$C_{min}(2,2,1)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si}\right)^{\frac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Au}\right)^{\frac{1}{2}}\right]_{2}^{2}$	1,4693
$C_{min}\left(2,1,1 ight)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si} ight)^{rac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Au} ight)^{rac{1}{2}} ight]^{2}$	1,4693
$\frac{\rho_{Si}}{\rho_{Au}}$	Comparaison d' $E_1$ avec les calculs <i>ab initio</i> [13]	1, 11
$d^{r_{Au}}$	$0,75d^{Au}+0,25d^{Si}$	0,0375

## 3.1.2 Évaluation du potentiel croisé

Pour faire une évaluation du potentiel croisé une analyse interfaciale a été choisie car nous disposons de quelques résultats expérimentaux dans la littérature pour les système Si/Au [10]. Trois interfaces Si/Au sont réalisées correspondant à trois potentiels croisés différents. Le premier potentiel croisé Si/Au évalué est basé sur le formalisme 2NN MEAM de Lee pour les interactions Si/Si [28] et 2NN MEAM de Lee *et al.* pour les interactions Au/Au [42] et sur les paramètres du potentiel croisé développés dans la section précédente et nommé potentiel MEAM de Cruz *et al.*. Deux autres paramétrisations croisées sont évaluées : le potentiel croisé MEAM de Kuo et Clancy [11] et le potentiel croisé MEAM de Ryu et Cai [13] (voir le Chapitre 1 pour les détails sur chaque potentiel). La zone de mélange est analysée et des résultats de DM sont comparés avec des résultats expérimentaux et théoriques de thermodynamique.

Ces interfaces sont réalisées en simulant avec la dynamique moléculaire le dépôt en phase vapeur d'or sur un substrat de Si (001). La quantité d'atome d'or déposée est quantifiée en nombre de monocouche (ML pour MonoLayer). Une ML correspond au nombre d'atome de Si sur la couche externe d'une surface de Si orientée perpendiculairement à la direction (001),

soit  $6,8 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> environ. Une fois le dépôt réalisé, la concentration en atome d'or est calculée sur une épaisseur de 10 couches atomiques, ce qui correspond à l'épaisseur de matière analysée par spectroscopie d'électrons Auger [10]. Un exemple de configuration atomique obtenue est représenté sur la Fig. 3.3.



Figure 3.3 – Vue de côté d'une interface de 1,56ML d'Au déposé sur un substrat de Si.

Les conditions aux limites périodiques sont utilisées dans les directions x et y, la condition de frontière libre est utilisée dans la direction z pour simuler une interface libre Si/vapeur d'Au. Les directions x, y et z correspondent respectivement aux directions (100), (010) et (001) du cristal de silicium. Les dimensions du substrat de Si sont de 12 paramètres de mailles dans la direction x et y et 5 paramètres de mailles (soit 10 couches atomiques) dans la direction z. Les taux de dépôt sous vide peuvent varier grandement, allant de moins de 1 ML/s (3Å/s) à plus de 3 microns/s [78]. Avec la DM, il n'est pas possible de simuler des temps de dépôt aussi importants. Par conséquent, dans ces simulations, un atome d'or est inséré tous les 5 ps dans la partie supérieure de la boite de simulation avec une position aléatoire et une vitesse telle que son énergie cinétique corresponde à l'énergie de vaporisation, soit 0, 3 eV [78].

La Fig. 3.4 montre la concentration en Au de la zone d'interface pour différentes épaisseurs d'or déposées (ML variant de 1,5 à 6,5) sur un substrat de silicium. Les résultats sont comparés avec des mesures AES (*Auger electron spectroscopy*) de Ceelen *et al.* [10] et les résultats obtenus avec les potentiel croisés MEAM de Ryu et Cai [13] et MEAM de Kuo et Clancy [11]. Les résultats du potentiel MEAM de Kuo et Clancy ont été recalculés ici.

Pour la zone de surface et un nombre de monocouches inférieurs à 3 ML, les trois potentiels donnent des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois, pour la région où les dépôts sont supérieurs à 3 ML les résultats expérimentaux suggèrent une zone plus grande de mélange.

La Fig. 3.5 montre les profils de concentration de la zone de mélange de l'interface Si/Au dans la direction *z* pour trois valeurs différentes de quantités d'or déposée avec le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.*. L'épaisseur de mélange de l'interface pour différentes monocouches d'Au est d'environ 2 Å avec le potentiel croisé de Cruz *et al.*.

Nous avons analysé la zone de mélange pour les potentiels MEAM de Cruz *et al.*, MEAM de Ryu et Cai et MEAM de Kuo et Clancy avec une couche de 4,68 ML d'Au sur Si (Fig. 3.6) :

L'épaisseur de mélange de l'interface est de 5 Å avec le potentiel croisé de Ryu et Cai et 6 Å avec le potentiel croisé de Kuo et Clancy. En ce qui concerne le profil de concentration dans la zone de mélange, le potentiel MEAM de Cruz *et al.* améliore la qualité de l'interface Si/Au.



Figure 3.4 – Comparaison de la concentration d'Au dans la zone de surface prévue par les potentiels croisés de Ryu et Cai [13], de Cruz *et al.* et de Kuo et Clancy [11] et par les résultats expérimentaux [10] obtenus par des mesures d'AES à 303 K [10].



Figure 3.5 – Zone de mélange pour différentes épaisseurs d'Au déposées par PVD sur du Si en utilisant le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* [77].



Figure 3.6 – Concentration d'Au dans la zone de mélange pour 4,68 ML d'Au sur Si en utilisant le potentiel croisé de Ryu et Cai [13], Kuo et Clancy [11] et Cruz *et al.* [77].

Le profil de concentration de la zone de mélange avec le potentiel croisé de Cruz *et al.* est différent de celui obtenu par les potentiels MEAM de Ryu et Cai et Kuo et Clancy. Cependant, ces dernières résultats sont en désaccord avec la théorie de Cahn et Hilliard [79] fondée sur la thermodynamique d'un système non-uniforme, conduisant à un gradient de composition en forme de sigmoïde qui minimise l'énergie libre interfaciale. Seul le potentiel croisé Cruz *et al.* permet de retrouver qualitativement cette variation monotone de la concentration d'Au dans la zone interfaciale.

#### 3.2 Potentiel croisé pour le couple Si/Cu

Pour le système Si/Cu il n'y a pas de potentiels croisés disponibles dans la littérature. Une paramétrisation a donc été développée dans la sous section 3.2.1. Nous avons évalué le potentiel croisé en utilisant trois dimères de Cu sur Si et sept agrégats de Si/Cu. Cette évaluation est rapportée dans la sous section 3.2.2.

#### 3.2.1 Développement du potentiel croisé

Les calculs *ab initio* nécessaires au développement de ce potentiel croisé ont été réalisées avec le code SIESTA [80] par Roberto Veiga doctorant au laboratoire MATEIS.

Les paramètres  $E_i^0$ ,  $R_i^0$  et *B* sont déterminés en utilisant la même méthode employée par Ryu et Cai [13] expliqué de suite. Des calculs ab initio sont effectués pour obtenir  $E_i^0$ ,  $R_i^0$  et *B* pour du Si pur, Cu pur et une structure L12 de Cu<sub>3</sub>Si.

Pour le Si et le Cu purs, la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par calculs *ab initio* défini l'offset. Les valeurs de la colonne offset pour le système Cu<sub>3</sub>Si corresponds à une moyenne pondérée par la fraction atomique des offsets du Si et du Cu. Les valeurs prédites de  $R_i^0$  et *B* pour la structure L12 sont déterminés en soustrayant l'offset à la valeur des valeurs des calculs *ab initio*. La valeur d' $E_i^0$  a été déterminée initialement de la même manière. Néanmoins, la valeur d' $E_i^0$  ainsi prédite pour le système Cu<sub>3</sub>Si ne permet pas de prédire par DM une valeur raisonnable pour la chaleur de formation et pour les énergies d'impureté. Chromik *et al.* [81] ont étudié des propriétés thermiques de Cu<sub>3</sub>Si et ils ont obtenu une chaleur de formation de ce système égale à  $-10.7 \pm 0.3$  kJ/mol. Cependant, la structure expérimentale n'est pas exactement la même que celle utilisée dans les simulations de DM. Nous avons donc ajusté la valeur de l' $E_i^0$  du Cu<sub>3</sub>Si de manière à obtenir une chaleur de formation pour ce système proche de celle obtenue par calculs *ab initio* (-14.25 ± 0.3 kJ/mol). Nous avons ainsi obtenu un facteur de correction de 0,54 par rapport à la valeur prédite initialement correspondant à une valeur finale de  $E_i^0$  égale à 4.5 eV ce qui conduit à une valeur de chaleur de formation égale à -15.67 ± 0.3 kJ/mol obtenue avec la DM.

Tableau 3.IV – Pour Si et Cu les différences entre les valeurs expérimentales et les résultats *ab initio* sont montrés dans la colonne "offset". Les valeurs marquées dans la colonne "Prédiction" sont les valeurs *ab initio* soustraites des facteurs de correction donnés dans la colonne "offset".

	Matériel	Exp.	calculs ab initio	Offset	Prédiction
	Si	4,63	5,27	0,64	
$E_i^0(\text{ev})$	Cu	3,54	5,34	1, 8	
	Cu <sub>3</sub> Si		5,47	1,51	3,96+0,54
	Si	5,43	5,42	-0,01	
$a_0(\text{\AA})$	Cu	3,61	3,59	-0,02	
	Cu <sub>3</sub> Si		3,60	-0,0175	3,6175
	Si	100	107	7	
B(Gpa)	Cu	140	168	28	
	Cu <sub>3</sub> Si		175	23	152

La prochaine étape est d'adapter le rapport entre facteurs de densité électronique,  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$ . Baker *et al.* [9] ont étudié les surfaces de Cu déposées sur le Si (001) et l'influence d'hydrogène pour ces surfaces. Ils ont observé que les impuretés de Cu dans Si massif occupent des sites de substitution ou interstitiel. La valeur de  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$  doit donner des valeurs raisonnables pour les énergies de formation par substitution et interstitielle. Ces énergies correspondant à l'énergie  $E_1$  pour le remplacement d'un atome de Cu dans le cristal cfc par un atome de Si, l'énergie  $E_2$ pour le remplacement d'un atome de Si dans le cristal diamant de Si par un atome de Cu et l'énergie  $E_3$  pour ajouter un atome interstitiel de Cu dans une structure de Si. Dans la Table 3.V les prédictions des énergies sont présentées pour le potentiel croisé Si/Cu et pour les calculs *ab initio*. Ryu et Cai [13] ont discuté des compromis entre  $E_1$  et  $E_2$ , parce qu'on ne peut pas ajuster les deux valeurs d'énergie simultanément. Une augmentation de  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$  augmente  $E_1$  et diminue  $E_2$  et  $E_3$ . Pour le potentiel croisé Si/Cu, nous avons trouvé le meilleur compromis de ces trois énergies lorsque le rapport  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$  est égal à 1,8.

Tableau 3.V – Valeurs pour les énergies de formation par substitution  $E_1$  et  $E_2$  et interstitielles  $E_3$  obtenues en utilisant le potentiel croisé MEAM pour Si/Cu et les calculs *ab initio*.

	Potentiel croisé MEAM	Calculs ab initio
$E_1(eV)$	0,66	0,635
$E_2(eV)$	1, 14	2,35
$E_3(eV)$	1,86	1,47

Les géométries des structures précédentes sont également comparées aux résultats de calculs *ab initio*. La longueur,  $R_{SiCu}$ , est la distance entre les atomes de substitution de Si (Si<sub>s</sub>) et Cu

(Cu<sub>s</sub>), et Cu interstitiel (Cu<sub>i</sub>) et le voisin le plus proche après la relaxation (Tableau 3.VI). L'angle  $\theta$  est l'angle de liaison entre les atomes de substitution ou interstitiel et le voisin le plus proche.

Tableau 3.VI – Valeurs obtenues en utilisant la DM et les calculs *ab initio* pour les angles de liaison,  $\theta$ , et distances,  $R_{SiCu}$ , entre les atomes de substitution Si (Si<sub>s</sub>) et Cu (Cu<sub>s</sub>); et Cu interstitiel (Cu<sub>i</sub>) et le premier voisin le plus proche.

	Calculs ab initio		Potentiel croisé MEAM	
	R <sub>SiCu</sub> (Å)	heta	R <sub>SiCu</sub> (Å)	heta
Sis	2,53	$60^{\circ}$ and $120, 1^{\circ}$	2,52	$60^{\circ}$ and $120^{\circ}$
Cu <sub>s</sub>	2,29	109,47	2,09	$109,47^{\circ}$
Cu <sub>i</sub>	2,42	$109,4^{\circ}$	2,42	$109,5^{\circ}$

Le potentiel croisé Si/Cu a prédit assez bien les angles de liaison et les distances  $R_{SiCu}$  pour les systèmes.

L'ensemble des paramètres du potentiel croisé MEAM de Si/Cu est énuméré dans le Tab. 3.VII.

Tableau 3.VII – Rapport entre les facteurs de densité électronique,  $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$ , le paramètre ajustable *d* et les paramètres de la fonction *screening*  $C_{min}$  pour le potentiel croisé Si/Cu.

Paramètres	Méthode	Valeurs
$E_i^0(\text{ev})$	comparaison de la chaleur de formation obtenue avec les calculs ab initio	4,50
$R_i^0(\text{\AA})$	calculs ab initio soustraits de la valeur offset	2,565
$\alpha_i$	Eqn. 1.21 en utilisant B (calculs <i>ab initio</i> soustraits de la valeur offset)	5,78
$C_{min}(2,1,2)$	$=C_{min}^{Cu}$	1,21
$C_{min}(1,2,1)$	$=C_{min}^{Si}$	1,41
$C_{min}(2,2,1)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si}\right)^{\frac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Cu}\right)^{\frac{1}{2}}\right]_{2}^{2}$	1,30809
$C_{min}(2,1,1)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si} ight)^{rac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Cu} ight)^{rac{1}{2}} ight]^{2}$	1,30809
$\frac{\rho_{Si}}{\rho_{Ci}}$	$E_1, E_2$ et $E_3$ de calculs <i>ab initio</i>	1,8
$d^{\mu\nu}$	$0,75d^{Cu}+0,25d^{Si}$	0,0375

#### 3.2.2 Évaluation du potentiel croisé

Le potentiel croisé est évalué analysant les valeurs des chaleurs de formation et géométries pour trois dimères de Cu sur Si et des agrégats.

Des résultats précédents suggèrent que le dépôt de cuivre sur silicium conduit à la formation de dimères complexes [9, 82]. Bracht [82] a montré que le Cu dans le Si occupe préférentiellement une position interstitielle. Pour tester la capacité de la DM à reproduire des structures plus complexes, nous avons choisi trois configurations de dimères de Cu dans la structure Si : une configuration D1 avec un atome de substitution et interstitiel, une deuxième, D2, avec deux atomes interstitiels, et une troisième, D3, avec deux atomes de substitution. Les chaleurs de formation des dimères obtenus sont présentés dans le tableau 3.VIII. Les géométries de ces systèmes sont comparés aux calculs *ab initio* dans le tableau 3.IX ainsi que la longueur entre les atomes Cu-Cu.

Tableau 3.VIII – Chaleur de formation par atome (H (eV)) et distance Cu-Cu (Å) pour trois dimères obtenus en utilisant la DM et les calculs *ab initio*.

	calculs ab initio		Potentiel croisé MEAM	
	$H_{FD}$ (eV)	Cu-Cu (Å)	H(eV)	Cu-Cu (Å)
D1	2,64	2,34	2,53	2,69
D2	2,09	2,49	2,55	2,63
D3	2,73	2,33	1,20	2,35

Tableau 3.IX – Distances, R, entre les atomes de Cu du dimère et les atomes de Si les plus proches et angle de liaison correspondant,  $\theta$ , obtenus par DM et calculs *ab initio* (Cu substitutionel, Cu<sub>SD</sub>, et interstitiel, Cu<sub>ID</sub>, dans les structures Si diamant).

	calculs ab initio		Potentiel croisé MEAM	
	$\mathbf{R}_{SiCu}$ (Å)	heta	R <sub>SiCu</sub> (Å)	θ
Cu <sub>SD1</sub>	2,45	106°	2,28	104°
Cu <sub>ID1</sub>	2,22	111°	2,34	$110^{\circ}$
Cu <sub>ID2</sub>	2,47	103 and 116	2,32	116
Cu <sub>ID3</sub>	2,30	$110^{\circ}$	2,35	109

Les résultats du potentiel croisé sont en bon accord avec les calculs *ab initio*. Hormis l'énergie de formation pour le dimère D3, il y a une bonne correspondance entre les valeurs simulées par DM et les calculs *ab initio* pour les énergies de formation et les propriétés géométriques.

Nous avons également simulé et calculé la chaleur de formation par atome pour sept agrégats. Le Tableau 3.X montre les distances, R, les angles de liaison entre les atomes de Si et le(s) atome(s) de Cu,  $\theta$ , et la chaleur de formation par atome, H (eV), obtenus par DM pour les sept agrégats après relaxation ainsi que les valeurs correspondantes obtenues par calcul *ab initio*.

En dehors de la géométrie de l'agrégat CuSi<sub>2</sub>, tous les résultats de DM sont en très bon accord avec les calculs *ab initio*. Les caractéristiques diffusionnelles sont également testées. Il est essentiel de tester la capacité du potentiel Si/Cu à prédire la barrière d'énergie de diffusion, car l'interdiffusion entre le Cu et le Si joue un rôle important dans la détermination de la structure de l'interface. Ici, nous avons calculé l'énergie de barrière pour la migration d'un atome Cu dans le canal (110) de Si. L'atome Cu est supposé migrer à travers le canal (110) via l'occupation alternative des sites interstitielles tétraédrique (Fig. 3.7) et hexagonal (Fig. 3.8). La barrière d'énergie est la différence d'énergie d'un atome de Cu positionné sur ces deux sites. Istratov [83] a déterminé expérimentalement cette énergie d'activation dont la valeur est 0, 18 eV. La valeur obtenue par DM de 0, 31 eV est plus élevée que le résultat précédent, mais est en excellent accord avec les calculs *ab initio* de 0, 33 eV.

# 3.3 Potentiel croisé pour le couple Si/Ag

Pour le système Si/Ag aucun potentiel croisé n'est disponible dans la littérature et une paramétrisation a été développée. Le développement du potentiel croisé est basé sur des hypothèses.

Tableau 3.X – Valeurs obtenues en utilisant la DM et les calculs *ab initio* pour les distances, R, les angles de liaison,  $\theta$ , entre les atomes de Si et le(s) atome(s) de Cu et la chaleur de formation par atome, H (eV), pour sept agrégats après relaxation.

	Potentiel croisé	MEAM		calculs ab initio		
	R (Å)	$\theta$	H (eV)	R (Å)	$\theta$	H (eV)
CuSi	2,68		3,94	2,16		3,49
CuSi <sub>2</sub>	2,41 and 3,65	$32,41^{\circ}$	2,50	2,23	$57,75^{\circ}$	2,33
Cu <sub>2</sub> Si	2,37	$72,62^{\circ}$	2,16	2,18	$67,81^{\circ}$	2,77
CuSi <sub>3</sub>	2,56 and 3,42	$38,18^{\circ}$	2,36	2,18 and 3,00	$48,13^{\circ}$	2,53
Cu <sub>3</sub> Si	2,34	$65,50^{\circ}$	2,26	2,23	$60,27^{\circ}$	1,92
$Cu_2Si_2$ (a)	2,10	$64,01^{\circ}$	2,03	2,325	$60,27^{\circ}$	1,92
$Cu_2Si_2$ (b)	1,972	$64,01^{\circ}$	2,16	2,246	$60,27^{\circ}$	2,246



Figure 3.7 – Atome de Cu dans un site interstitiel tétraédrique.



Figure 3.8 – Atome de Cu dans un site interstitiel hexagonal.

Paramètres	Hypothèses	Valeurs
$E_i^0(\text{ev})$	$0,75E^0_{Ag} + 0,25E^0_{Si}$	3,81
$R_i^0(\text{\AA})$	$0,75R_{iAg}^{0}+0,25R_{iSi}^{0}$	2,75
В	$0,75B_{Ag} + 0,25B_{Si}$	150
$C_{min}(2,1,2)$	$=C^{Ag}_{min}$	1,38
$C_{min}\left(1,2,1 ight)$	$=C_{min}^{Si}$	1,41
$C_{min}(2,2,1)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si}\right)^{\frac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Ag}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{2}$	1,39496
$C_{min}(2,1,1)$	$\left[0,5\left(C_{min}^{Si}\right)^{\frac{1}{2}}+0,5\left(C_{min}^{Ag}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{2}$	1,39496
$\frac{\rho_{Si}}{\rho_{Aa}}$	valeur standard	1,0
d	$0,75d^{Ag}+0,25d^{Si}$	0,0375

Tableau 3.XI – Paramètres du potentiel croisé MEAM pour Si/Ag.

Pour ce système nous avons manqué de temps pour réaliser une paramétrisation et une évaluation plus rigoureuses.

Le potentiel 2NNN MEAM de Lee est utilisé comme potentiel de base pour le Si et le potentiel de Lee *et al.* est utilisé pour l'Ag afin de déterminer les paramètres du potentiel croisé. Comme la structure L12 contient un atome de Si et trois atomes d'Ag, les valeurs de  $E_i^0$ ,  $R_i^0$ , *B* et *d* pour l'alliage sont une moyenne pondérée par la fraction atomique des propriétés du Si et de l'Ag.

Les valeurs des paramètres sont regroupés dans le tableau 3.XI.