

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Thi Le Thuy NGUYEN

Thèse dirigée par **Alain PASTUREL**
et codirigée par **Noël JAKSE**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Etude par dynamique moléculaire de l'alliage eutectique Au-Si en volume et en interaction avec un substrat de silicium

Thèse soutenue publiquement le **11 septembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme. Elisabeth BLANQUET

Directrice de recherche, CNRS Grenoble, Présidente

M. Jean-François WAX

Maitre de Conférence, Université de Metz, Rapporteur

M. Louis HENNET

Ingénieur de Recherche, CNRS Orléans, Rapporteur

Mme. Simona ISPAS

Maître de Conférence, Université de Montpellier II, Membre

M. Alain PASTUREL

Directeur de recherche, CNRS Grenoble, Directeur de thèse

M. Noël JAKSE

Professeur, Université de Grenoble, Co-directeur de thèse



Remerciements

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

J'aimerais avant tout remercier mes deux directeurs de thèse, Professeur Alain PASTUREL et Professeur Noël JAKSE pour tous leurs aides précieuses et accueil dès mon arrivée, pour m'avoir conseillés, encouragés et soutenus tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'ils m'a accordés.

Je tiens à exprimer mes remerciements vivement aux membres de jury pour leur temps et l'intérêt qu'ils ont accordés de mon travail. Je remercie Messieurs Jean-François WAX et Louis HENNET pour avoir accepté d'être rapporteurs; Madame Elisabeth BLANQUET pour m'avoir fait l'honneur de présider et Madame Simona ISPAS de participer à mon jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Michel PONS, Directeur du laboratoire SIMaP Grenoble pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, et l'ensemble de l'équipe administrative du Labo et également de l'école doctorale I-MEP2 pour les aides sympathiques.

Je voudrais exprimer toute ma profonde reconnaissance au Gouvernement Vietnamien, au Ministère de l'éducation pour la bourse d'études dont j'ai bénéficié dans le cadre du "Vietnam Oversea Scholarship Programme" (projet 322). Je remercie le CROUS Grenoble, Madame Noëlle MAITRE particulièrement, pour leur service d'accueil et de vie quotidienne durant mon séjour à Grenoble.

Mes sincères remerciements s'adressent aux centres de calculs CINES, IDRIS et PHYNUM CIMENT pour les supports techniques. Je remercie également Ayoub NASSOUR, Thomas NOGARET, Kirid LAD, Mohamed BOUHADIA pour les aides inappréciables concernant les travaux de cette thèse.

Un grand merci aux personnes du laboratoire que je ne peux pas toutes nommer ici, pour leur amitiés et les aides diverses, qui ont contribué énormément au bon déroulement de ce travail et à mon intégration dans ce nouveau pays. J'ai bien aimé aussi les histoires que vous avez racontées et les délicieux gâteaux que nous avons préparés les jeudis après midi.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à mon Professeur Cong Phong TRAN dès mes études universitaires pour son intérêt et ses précieux conseils dans le cadre du travail professionnel. Je remercie Professeur Phuong Lien DO pour son aide et ses encouragements pour mon départ en France. Mes remerciements adressent également à la Faculté des Sciences Fondamentales, à l'Université de Médecine et de Pharmacie, et à l'Université de Hué pour son soutien pendant trois ans.

Je ne peux pas oublier mes amis au Viet Nam et en France (particulièrement la "famille Arpej") pour toutes leurs amitiés et le partage des moments d'heureux comme ceux de tristesse tout au long du séjour en France.

Enfin, toutes mes pensées vont à mes parents, ma sœur et mon fiancé qui sont toujours à mes côtés et m'ont soutenu pendant mes études ou particulièrement dans les moments difficiles de ma vie.

Encore, merci à tous ...

Thi Le Thuy NGUYEN.

A molecular dynamics study of the bulk Au-Si eutectic alloy and in interaction with substrates of silicon

The aim of this study is to compute structural, dynamic and thermodynamic properties in the liquid and undercooled states of Au-Si alloys using molecular dynamics simulations. The interactions are described via a modified embedded-atom model (MEAM) refined to take into account the liquid properties.

In a first step, for the eutectic composition, the local structure is characterized by a strong Au-Si affinity, namely a well-pronounced chemical short-range order which leads to the slowing down of the formation of icosahedral local motifs in the undercooled regime. Moreover we have shown that this short range order strongly influences dynamic and thermodynamic properties of this liquid alloy. A more general study including compositions around the eutectic composition confirms the peculiar behavior of the eutectic alloy.

In a second step, we study the behavior of the eutectic alloy in interaction with different substrates of silicon. We show that the liquid mimics the orientation of the substrate, using a one-atomic layer and a chemical composition that may differ from the eutectic one. This peculiar behavior is related to the undercooling properties experimentally observed in these systems.

Keywords : Au-Si eutectic alloy, substrates of silicon, undercooled regime, molecular dynamics, modified embedded-atom model.

Etude par dynamique moléculaire de l'alliage eutectique Au-Si en volume et en interaction avec un substrat de silicium

Ce travail a pour but l'étude des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'alliage Au-Si dans l'état liquide et surfondu. Nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour déterminer ces propriétés. Les interactions interatomiques nécessaires à ces simulations ont été construites dans un modèle de type MEAM.

Dans une première partie de ce travail, nous avons montré que pour la composition eutectique, la structure locale de l'alliage liquide est caractérisée par une forte affinité entre l'or et le silicium, conduisant à un ordre chimique local très important qui ralentit la formation des motifs icosaédriques, caractéristique de l'ordre structural des systèmes métalliques surfondus. Nous avons également montré que cet ordre local influence fortement les propriétés thermodynamiques et dynamiques de cet alliage liquide. Une étude plus générale autour de la composition eutectique confirme les propriétés particulières du liquide à la composition eutectique.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les propriétés de l'alliage eutectique Au-Si en interaction avec des substrats de silicium. Nous avons mis en évidence une forte structuration du liquide à l'interface, le liquide ayant la propriété de reproduire sur une couche atomique la topologie de la surface du substrat en modifiant parfois sa composition chimique. Ce comportement très particulier est relié aux propriétés de surfusion observées expérimentalement dans ces systèmes.

Mots clés : Alliage eutectique Au-Si, substrats de silicium, surfusion, dynamique moléculaire, potentiel MEAM.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Etat de l'art.....	5
I.1 Croissance du nanofils silicium par procédé VLS.....	5
I.1.1 Nanofils de silicium	5
I.1.2 Procédé VLS	6
I.2 Transition Liquide-Solide.....	8
I.2.1 Modèle classique.....	8
I.2.2 Surfusion – ordre icosaédrique.....	12
I.3 Substrat cristallin de silicium et catalyseur d'or	13
I.3.1 Surfaces (001) et (111) du silicium.....	13
I.3.2 Reconstruction des surfaces (001) et (111) du silicium.....	15
I.3.3 Or volumique	18
I.3.4 Reconstruction induite de l'or par le substrat de silicium.....	18
I.4 Système Au-Si.....	21
I.4.1 Diagramme de phases	21
I.4.2 Liquide eutectique.....	22
I.4.3 Surface du liquide eutectique – effet de "layering".....	23
I.4.4 Structure du liquide eutectique sur substrat de silicium.....	24
Chapitre II. Dynamique moléculaire.....	27
II.1 Introduction.....	27
II.2 Méthode de dynamique moléculaire	28
II.2.1 Equations du mouvement.....	29
II.2.2 Modélisation des interactions	30
II.2.3 Algorithmes de la dynamique moléculaire	31
II.2.4 Conditions périodiques	32

II.2.6 Déroulement d'une simulation de DM	35
II.2.7 Optimisation de la simulation : listes, cellules et algorithmes parallèles	36
II.3 Calcul des propriétés physiques	38
II.3.1 Propriétés thermodynamiques.....	39
II.3.2 Propriétés de transport atomique	39
II.3.3 Propriétés structurales.....	41
II.3.4 Analyse en paires liées.....	45
II.4 Potentiel MEAM pour le système de Au et Si	48
II.4.1 Formalisme des potentiels MEAM.....	48
II.4.2 Expression du potentiel MEAM	50
II.4.3 Paramètres du potentiel pour l'alliage Au-Si.....	54
Chapitre III. Propriétés structurales et dynamiques des phases liquides Au_xSi_{1-x}	59
III.1 Introduction.....	59
III.2 Liquide eutectique $Au_{81}Si_{19}$	60
III.2.1 Propriétés structurales	61
III.2.2 Propriétés de transport atomique	65
III.3 Liquide Au_xSi_{1-x}	67
III.3.1 Propriétés structurales	68
III.3.2 Propriétés de transport atomique	70
III.4 Diagramme de Phases Au-Si	72
III.4.1 Propriétés thermodynamiques	72
III.4.2 Diagramme de Phases.....	75
Chapitre IV. Système Substrat Si et $Au_{81}Si_{19}$ Liquide	77
IV.1 Introduction.....	77
IV.2 Description des simulations.....	79
IV.3 Etude de l'interface substrat Si/ $Au_{81}Si_{19}$ liquide.....	83
IV.3.1 Validation des potentiels MEAM.....	83
IV.3.2 Interface Si(001)/ $Au_{81}Si_{19}$ liquide	85
IV.3.3 Interface Si(111)/ $Au_{81}Si_{19}$ liquide	87
IV.3.4 Interface Si(111)-Au(6×6)/ $Au_{81}Si_{19}$ liquide	89
IV.3.5 Interface Si(111) monocouche/ $Au_{81}Si_{19}$ liquide.....	91

IV.3.6 Interface Si(111)-Au(6×6) fixée/ Au ₈₁ Si ₁₉ liquide	92
IV.3.7 Propriétés de transport atomique	95
IV.4 Etude de la surface de l'alliage liquide Au ₈₁ Si ₁₉	97
IV.5 Discussion.....	99
Conclusion	101
Annexe. Simulation de DM avec le code LAMMPS.....	105
Bibliographie.....	109

Introduction

L'existence d'un matériau dans une phase liquide en dessous de son point de fusion conduit au phénomène de la surfusion. Si ce phénomène est connu depuis 1724, avec sa découverte par Fahrenheit [Fahrenheit, 1724], la compréhension des mécanismes qui le gouvernent est encore incomplète aujourd'hui. Il y a deux approches complémentaires qui sont largement utilisées.

La première repose sur un point de vue macroscopique, basé sur des concepts thermodynamiques [Turnbull, 1952]. La cristallisation d'un matériau liquide fait appel à la présence de germes dans la phase liquide qui deviennent de plus en plus stables à mesure que le liquide est refroidi. Comme la taille d'un nucléus stable est inversement proportionnelle au degré de surfusion, plus le liquide est surfondu et plus la solidification est facile. Cette approche est largement utilisée en sciences des matériaux pour prédire et contrôler les procédés de solidification.

La deuxième approche repose sur un point de vue atomistique qui explique le phénomène de surfusion à partir de la présence d'arrangements atomiques locaux dans la phase liquide qui sont différents de ceux que l'on trouve communément dans les phases cristallisées [Frank, 1952]. En conséquence, la transition liquide-solide est ralentie par le fait que les atomes doivent se réarranger localement dans la phase liquide pour adopter la structure du cristal. Ces structures locales particulières sont le plus souvent associées à la symétrie pentagonale, comme l'icosaèdre, qui est incompatible avec un ordre périodique tridimensionnel se développant lors de la cristallisation. Cependant, cet ordre local à symétrie icosaédrique reste très difficile à caractériser expérimentalement, et son influence sur le phénomène de surfusion l'est encore plus.

Le phénomène de surfusion devient encore plus complexe quand on aborde les effets d'alliage. C'est le cas du système Au-Si étudié au cours de ce travail. Ce système présente un eutectique très profond pour une composition donnée, ce qui signifie une très grande stabilité de la phase liquide pour cette composition à des températures beaucoup plus basses que les températures de fusion des deux éléments constituant l'alliage. De plus, à cette composition, les effets de surfusion sont connus pour être faibles même si le premier verre métallique a été fabriqué à partir de cette phase liquide par trempe rapide [Klement *et al.*, 1960]. Cependant, des travaux expérimentaux très récents, qui ont fait l'objet de la thèse de Daudin, ont mis en évidence des effets de surfusion très importants pour des gouttelettes de liquide eutectique Au-Si déposées sur des substrats de silicium [Daudin, 2012]. Auparavant, des mesures effectuées par des chercheurs américains

[Shpyrko, 2006; Mechler *et al.*, 2010] avaient révélé la présence des cristaux bidimensionnels à la surface de ce liquide.

On voit donc que les propriétés de l'alliage eutectique Au-Si sont loin d'avoir été toutes comprises et leur analyse mérite alors d'être approfondie. C'est l'objet de ce travail de Thèse. Une meilleure compréhension est devenue d'autant plus importante que l'alliage eutectique liquide Au-Si sert de catalyseur dans la croissance des nanofils de silicium, matériaux qui jouent un rôle essentiel dans les nouvelles technologies.

Dans ce contexte, les simulations atomistiques sont un outil de choix pour étudier les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'alliage liquide eutectique Au-Si que cela soit en volume ou déposé sur un substrat.

Le succès des simulations atomistiques est lié à la description des interactions interatomiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (approche *ab initio*) permet d'obtenir des résultats remarquables mais pour des systèmes comme celui que nous avons étudié, un liquide déposé sur un substrat, les capacités informatiques actuelles ne permettent pas de mettre en œuvre une telle étude. Parallèlement, un certain nombre de méthodes de description des interatomiques, prenant en compte le caractère à N corps de la liaison chimique dans les systèmes métalliques, ont été développées depuis une vingtaine d'années, comme l'approche de type "*atome entouré*" (MEAM) [Daw & Baskes, 1983; Daw & Baskes, 1984; Baskes, 1992; Baskes, 1999] utilisée ici. La paramétrisation de ces interactions à partir du diagramme de phases [Ryu & Cai, 2010] et des approches *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010] représente un bon compromis entre complexité du système et qualité des interactions et c'est cette approche qui a été mise en œuvre dans ce travail.

Ensuite, à partir de ces interactions, les simulations des structures atomiques du système Au-Si dans différents environnements seront réalisées à l'aide de la dynamique moléculaire. Cette méthode permet d'accéder à la trajectoire de phase du système, c'est-à-dire l'évolution des positions et des vitesses des atomes au cours du temps, desquelles il est possible d'extraire les propriétés souhaitées.

Les différents aspects de ce travail concernant l'étude des propriétés de l'alliage eutectique liquide Au-Si sont structurés de la manière suivante :

Chapitre I : Etat de l'Art. Dans cette partie, nous présentons les concepts nécessaires à la compréhension de nos résultats. Des points comme le rôle joué par l'alliage eutectique dans la croissance des nanofils, le diagramme de phases Au-Si ainsi que les structures de surface des substrats sur lesquelles les gouttelettes de liquide ont été déposées expérimentalement sont abordés. Comme la compréhension des processus de solidification est au cœur des objectifs de ce travail, nous présentons aussi les concepts associés à la transition liquide-solide.

Chapitre II : Méthodes de Modélisation. Nous présentons d'une part la technique de la dynamique moléculaire et d'autre part la méthodologie MEAM pour déterminer les interactions interatomiques. Nous passons en revue les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'une phase liquide.

Chapitre III : Etude du diagramme de phases Au-Si. Ce premier chapitre de résultats a pour objet l'étude des propriétés structurales et dynamiques de l'alliage eutectique liquide Au-Si et plus généralement de l'évolution de ces propriétés autour de la composition eutectique. Nous présentons également le calcul du diagramme de phases Au-Si.

Chapitre IV : Etude du système substrat de Silicium/ Alliage eutectique liquide. Dans ce chapitre, l'essentiel des simulations a été fait pour tenter d'interpréter les phénomènes de surfusion observés par Daudin. Nous avons plus particulièrement regardé comment la structure du liquide évolue au voisinage de l'interface avec le substrat et mis en évidence l'importance de l'orientation du substrat.

Chapitre I. Etat de l'art

Le procédé vapeur–liquide–solide (VLS) est le procédé de choix permettant l'obtention de nanofils de très faible diamètre. Pour comprendre le processus de nucléation des nanofils de silicium, il est indispensable de caractériser les propriétés d'interface entre les gouttelettes liquides de l'alliage catalytique (eutectique Au-Si) et le substrat (silicium) sur lequel ces gouttelettes sont obtenues. Dans ce chapitre nous présentons succinctement le procédé VLS, les phénomènes associés à la transition liquide-solide ainsi que les propriétés structurales des surfaces du substrat silicium et les phénomènes de reconstruction de couches d'or déposés sur le silicium. Enfin nous passerons aussi en revue les propriétés thermodynamiques du système Au-Si en focalisant sur les propriétés du liquide eutectique Au-Si en volume et déposé sur un substrat de silicium.

I.1 Croissance du nanofils silicium par procédé VLS

I.1.1 Nanofils de silicium

Le terme "*nanofil*" sert à désigner un objet de forme tubulaire présentant un diamètre de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. C'est un "*nano-objet*" au sens large. A l'opposé des nanotubes de carbone, creux, les nanofils sont des objets "*pleins*", quelques articles leur préfèrent même le terme de nano-piliers, plus explicite. A cette échelle, l'effet de taille est important et conduit à des propriétés électroniques, optiques, chimiques, mécaniques, thermiques différentes de celles en volume à cause du confinement quantique [Bhushan, 2004; Lu *et al.*, 2005]. En plus de ces recherches fondamentales, d'importantes études sont menées quant à l'utilisation de ces nouvelles structures dans des domaines variés comme la nanoélectronique, les capteurs biologiques et chimiques [Cui *et al.*, 2001], ou encore les cellules photovoltaïques [Peng *et al.*, 2005].

Pour fabriquer les nanofils, il existe deux grandes approches.

- L'approche "*top-down*", retenue par l'industrie de micro-électronique, procède par cycles successifs de dépôt et gravure pour fabriquer les composants électroniques. Cette approche présente l'avantage de maintenir la qualité et les propriétés du cristal initial qui est par définition de grande qualité. Cependant la taille des structures est limitée par la finesse des masques de gravure et les procédés optiques de projection.

- L'approche "*bottom-up*", vise à faire croître directement sur le substrat la structure désirée, en faisant appel à des phénomènes d'auto-organisation ou l'utilisation de surface "*patternée*", pour disposer les composants de manière contrôlée. Partant de briques de base atomiques, les approches "*bottom-up*" peuvent permettre de fabriquer des composants de taille nanométrique plus petits que l'approche "*top-down*" et à moindre coût. Cependant les problèmes technologiques et scientifiques sont très importants et la quasi-totalité des procédés "*bottom-up*" n'en sont pour l'instant qu'au stade des laboratoires.

On pourrait imaginer que l'intérêt des approches "*bottom-up*" est limité. Outre les effets de taille, il faut aussi garder à l'esprit que les géométries des structures obtenues ne sont pas du tout les mêmes : les procédés de gravure restent limités à des structures presque plates (2D) tandis que les procédés de croissance évoluent dans les trois dimensions (3D).

L'intérêt de l'approche "*bottom-up*" est donc de concevoir et imaginer de "*nouveaux*" composants, en utilisant la liberté accordée par les différents modes de croissance. En particulier le procédé de croissance "*Vapeur Liquide Solide*", VLS, apparaît comme étant très prometteur dans l'obtention des nanofils de silicium et plus généralement de semi-conducteurs.

I.1.2 Procédé VLS

La croissance de nanofils n'est pas une découverte récente. Dès 1964, Wagner et Ellis rapportent la synthèse de "*whiskers*" de silicium, des filaments monocristallins très résistants aux efforts mécaniques par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur¹ à base de SiCl₄ [Wagner & Ellis, 1964]. Le procédé VLS est plus longuement explicité par Givargizov dans les années 1970 avec l'observation et l'interprétation d'instabilités dans la croissance des nanowiskers de silicium ou de germanium [Givargizov, 1973].

Le mécanisme VLS communément admis est le suivant (Figure I.1) :

- L'alliage eutectique (liquide et le plus souvent l'alliage Au₈₁Si₁₉) se forme à température eutectique lorsqu'on chauffe quelques couches de catalyseur métallique déposées sur le substrat.

- Le précurseur gazeux, silane (SiH₄), s'adsorbe sur l'alliage, puis est "*craqué*", ce qui alimente en silicium la goutte liquide jusqu'elle se sursature en silicium.

- A partir d'une certaine concentration, la sursaturation débouche sur la précipitation d'une phase de silicium sous la goutte du catalyseur.

Remarque : le catalyseur métallique peut être solide dans la première étape, on parle alors de croissance "*VSS*" pour "*Vapeur Solide Solide*".

¹ ou **CVD** pour l'anglais *chemical vapor deposition*.

Le processus étant entretenu par un flux continu de précurseur gazeux, la goutte liquide est constamment sursaturée et ne peut pas revenir à l'équilibre thermodynamique. A la place, il se développe un flux de matière qui apporte les atomes de silicium de l'interface liquide-vapeur vers l'interface liquide-solide.

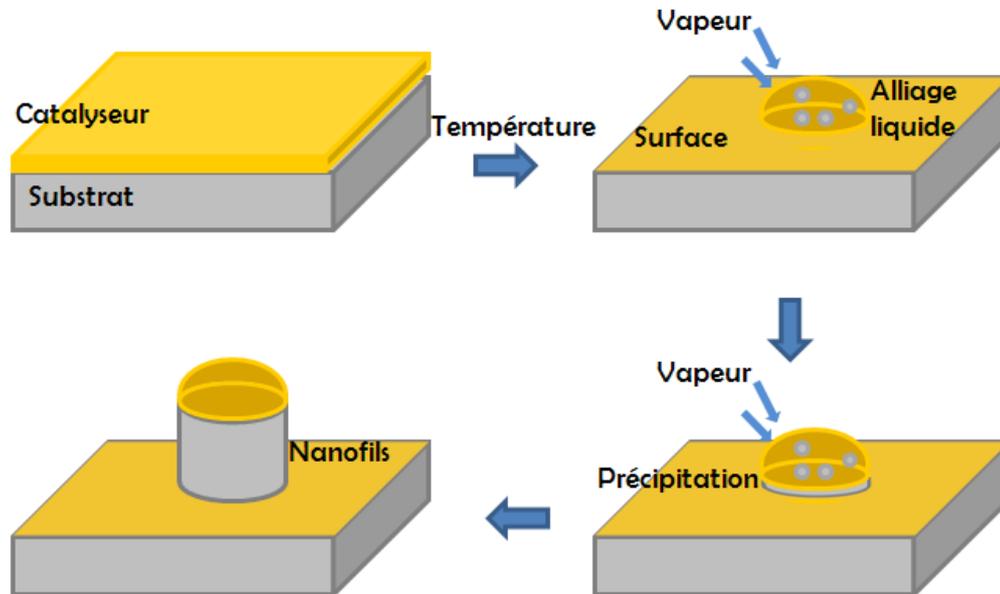


Figure I.1. Le procédé VLS, en général, se compose de trois étapes : la formation de l'alliage liquide Au-Si, le "craquage" de la phase vapeur par le catalyseur liquide, et la sursaturation en silicium de la goutte débouchant la précipitation des atomes de silicium.

Ce type de processus est très général et il est envisageable sur tous les matériaux qui présentent un diagramme de phases similaire : un mélange liquide ou solide, qui, sursaturé, précipite vers une phase solide. Ainsi, ce mécanisme de croissance peut produire des nanofils de silicium [E. Sutter & P. Sutter, 2008; Latu-Romain *et al.*, 2008], de germanium [Kodambaka *et al.*, 2007; Adhikari *et al.*, 2007] et de carbure de silicium [Ferro & Jacquier, 2004; Boutarek *et al.*, 2008].

Dans ce procédé, la température de formation de la goutte liquide joue un rôle important puisque les mécanismes de diffusion et croissance dépendent de celle-ci. Pouvoir mettre en œuvre le procédé VLS aux températures les plus basses possibles est un enjeu technologique très important. Parmi des catalyseurs connus pour la croissance des nanofils de silicium, l'or allié au silicium présente un eutectique très profond par rapport aux points de fusion de chaque composant et un diagramme de phases très simple [V. Schmidt *et al.*, 2009]. Nous présentons dans les parties suivantes les principales propriétés du substrat silicium, de l'or et leur diagramme de phases.

I.2 Transition Liquide-Solide

Dans le procédé VLS, la transition liquide-solide et la détermination de la température à laquelle se forment les nanofils sont des paramètres cruciaux. Un concept important dans l'étude des processus de solidification est qu'un liquide ne se transforme pas forcément en une phase solide quand on atteint sa température de fusion. Ce phénomène, appelé surfusion, a été remarqué pour la première fois par Fahrenheit [Fahrenheit, 1724] lors d'une étude sur l'eau. Il est maintenant établi qu'un liquide a besoin de franchir une barrière énergétique avant de se transformer en une phase solide. Ceci est pris en compte dans la théorie classique de la nucléation que l'on présente brièvement ci-dessous [Becker & Döring, 1935; Turnbull & Fisher, 1949].

I.2.1 Modèle classique

Une transition de phase comme la transition liquide-solide est déterminée par la variation d'enthalpie libre entre la phase liquide et la phase solide¹ :

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}, \quad (I.1)$$

où T est la température, ΔH_{sol} , la variation d'enthalpie entre les deux phases et ΔS_{sol} , la variation d'entropie. A la température de fusion $T = T_m$, la continuité de la fonction G implique que $G_{solide} = G_{liquide}$:

$$\Delta G_{sol} = 0 \Rightarrow \Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol}}{T_m}. \quad (I.2)$$

Et à $T \neq T_m$, on obtient

$$\Delta G_{sol} = T_m \frac{\Delta H_{sol}}{T_m} - T \frac{\Delta H_{sol}}{T_m} \Rightarrow \Delta G_{sol} = \Delta T \frac{\Delta H_{sol}}{T_m}, \quad (I.3)$$

où ΔT indique la valeur de la surfusion.

Les équations précédentes indiquent les conditions pour obtenir une phase solide à partir d'une phase liquide mais n'explique pas comment obtenir cette phase solide d'un point de vue microscopique. A $T < T_m$, la variation d'enthalpie libre d'un groupe d'atomes formant un nucleus solide de rayon r dépend de deux contributions, l'une liée à la création de l'interface solide/liquide $\gamma_{sol-liq}$ et l'autre liée à la variation d'enthalpie libre par unité de volume $\Delta g_V = \Delta T \cdot \Delta H_{sol}/T_m$,

$$\Delta G_{nucleus} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma_{sol-liq}. \quad (I.4)$$

¹ L'indice "sol" est pour "solidification".

Cette équation montre les deux forces motrices conduisant à la nucléation. Nous allons étudier la création d'un germe ou nucleus dans les cas de la nucléation homogène et de la nucléation hétérogène.

Nucléation homogène

Critère thermodynamique

Le processus de nucléation homogène consiste en création d'un germe stable à partir de l'agrégation d'atomes de la phase liquide. Dans la Figure I.2, nous portons l'évolution des deux forces motrices en fonction de la taille du nucleus, r .

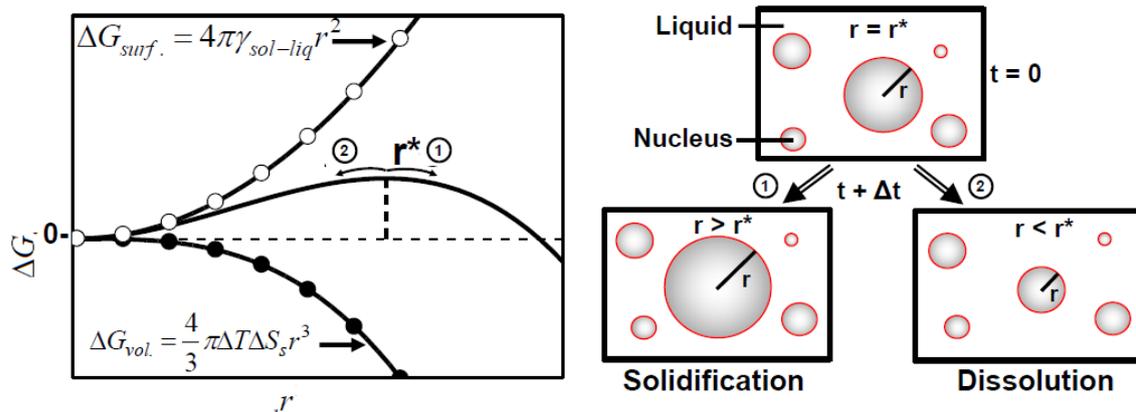


Figure I.2. (a) À gauche, variation de ΔG_{volume} et $\Delta G_{\text{surface}}$ en fonction de r . La hauteur maximale de la barrière est obtenue pour r^* . (b) À droite, illustration de deux scénarios (1) croissance et (2) retour à la phase liquide.

Nous voyons que la variation totale présente un maximum pour la valeur r^* appelée rayon critique qui correspond à la barrière énergétique nécessaire pour créer un germe stable. La valeur de r^* est donnée par :

$$\frac{d\Delta G_{\text{nucleus}}}{dr^*} = 0$$

ou encore

$$r^* = -\frac{2\gamma_{\text{sol-liq}}}{\Delta g_V} = -\frac{2\gamma_{\text{sol-liq}}T_m}{\Delta T \cdot \Delta H_{\text{sol}}} = \frac{2\Gamma}{\Delta T} \quad (I.5)$$

avec $\Gamma = -\gamma_{\text{sol-liq}}T_m/\Delta H_{\text{sol}}$ le paramètre de Gibbs.

Dans le cas de l'or, $\gamma_{\text{sol-liq}} = 0.13 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\Delta H_{\text{sol}} = -12.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.22 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, et le $T_m = 1336 \text{ K}$, et le paramètre de Gibbs vaut $\Gamma = 1.45 \cdot 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{m}$. On peut aussi noter que plus la surfusion, ΔT est importante, et plus le rayon critique devient petit.

Cinétique de la nucléation

Dans le cas d'un germe de taille critique r^* , l'addition d'atomes supplémentaires abaissera son énergie libre. Il est alors raisonnable de penser qu'il est nécessaire de franchir une barrière énergétique pour ce mécanisme d'incorporation comme on peut le montrer dans la Figure I.3.

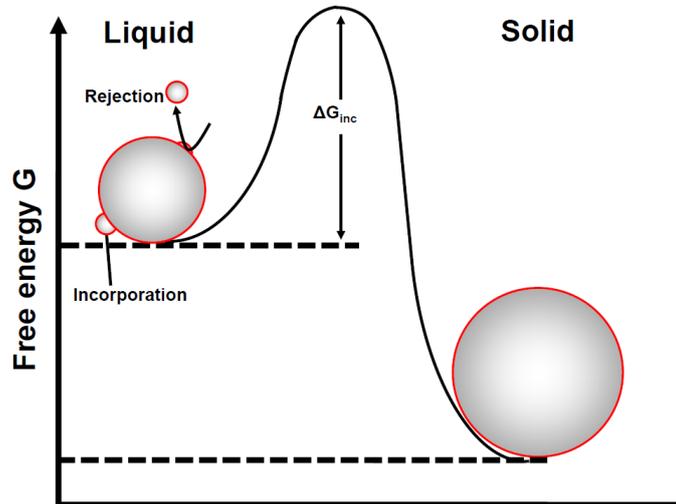


Figure I.3. Barrière d'énergie à franchir lors du processus de croissance du germe par addition d'atomes [Daudin, 2012].

Le taux de nucléation correspondant à l'incorporation de nouveaux atomes dans le germe est :

$$J = A. e^{\frac{-\Delta G^* + \Delta G_{inc}}{k_B T}}. \quad (I.6)$$

On voit donc que les conditions de formation d'un germe stable et sa capacité à croître dans le liquide dépend des conditions thermodynamiques mais aussi des processus de diffusion. C'est pour cela que l'on peut obtenir des phases solides ne présentant pas de structures cristallines en trempant la phase liquide. Pour obtenir ces phases amorphes, le taux de refroidissement doit être suffisamment rapide pour éviter la diffusion des atomes et, ainsi, la formation d'un cristal.

Jusque dans les années 1950, aucun phénomène de surfusion significatif n'a été observé pour les métaux [Turnbull, 1950a]. Comme la phase liquide dans un métal présente une coordination et une densité proche de celles de la phase solide, cela a conduit à l'idée que cette phase liquide avait aussi une structure locale proche de la phase solide obtenue par solidification. En fait, Turnbull [Turnbull, 1950b] a montré que cette faible barrière de nucléation était due à la présence d'impuretés dans la phase liquide des systèmes métalliques.

Nucléation hétérogène

Dans le cas de la nucléation homogène, l'énergie d'activation pour former le germe dépend uniquement des propriétés du liquide. La nucléation homogène est donc un processus intrinsèque. En pratique la nucléation hétérogène est plus fréquente car elle prend en compte des phases étrangères au liquide comme les parois des creusets contenant le liquide ou encore les oxydes se formant à la surface du liquide. Dans le cas d'une nucléation hétérogène, le nucleus est alors en contact avec une particule (ou substrat) et la phase liquide (Figure I.4).

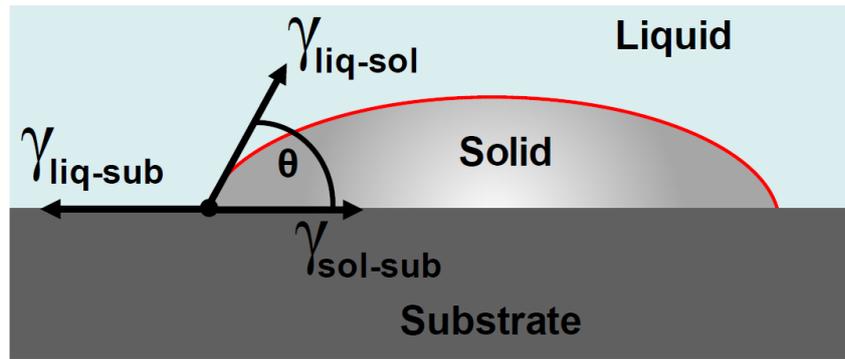


Figure I.4. Germe solide en contact avec un substrat et la phase liquide [Daudin, 2012].

La nucléation hétérogène conduit à prendre en compte trois effets de surface dans la variation d'enthalpie libre du germe, les créations des interfaces solide-liquide, solide-substrat et substrat-liquide,

$$\Delta G_{\text{nucleus}} = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{surface}}, \quad (I.7)$$

avec $\Delta G_{\text{surface}} = f(\gamma_{\text{sol-liq}}, \gamma_{\text{sol-sub}}, \gamma_{\text{liq-sub}})$. L'équation précédente montre que la variation d'énergie libre du germe dans le cas de la nucléation hétérogène est liée à celle obtenue pour la nucléation homogène à travers une fonction f qui ne dépend que de l'angle de mouillage θ :

$$\Delta G_{\text{nucleus}}(\text{het}) = \Delta G_{\text{nucleus}}(\text{hom}) \cdot f(\theta), \quad (I.8)$$

avec $f(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta$.

La fonction $f(\theta)$ étant plus petite que l'unité quelque soit l'angle de contact compris entre 0 et 180° , la barrière d'activation se trouve abaissée dans le cas de la nucléation hétérogène. Si le mouillage est total, $\theta = 0$ alors l'énergie d'activation est nulle. Inversement si le mouillage est nul, $\theta = 180^\circ$, le substrat n'influence pas la barrière de nucléation. A partir de ces considérations et en complément des techniques de trempe

rapide, des techniques expérimentales sans container (technique de lévitation des gouttelettes liquides) ont été développées pour éviter la contamination des phases liquides [Perepezko & Paik, 1984]. Dans ce cas des surfusions importantes, de l'ordre de 20 à 30 % de la température de fusion, ont été obtenues pour les métaux ou alliages métalliques. Pour expliquer ces grandes surfusions, on a fait appel à une structuration locale particulière des phases liquides métalliques basée sur l'ordre icosaédrique.

I.2.2 Surfusion – ordre icosaédrique

Dans les années 1950 [Frank, 1952] a remarqué qu'il existe trois possibilités de mettre douze sphères en contact avec une treizième. Les deux premiers arrangements sont connus et correspondent à l'empilement local trouvé dans les structures cristallines compactes de type CFC et HCP¹. La troisième correspond à un icosaèdre centré (Figure I.5).

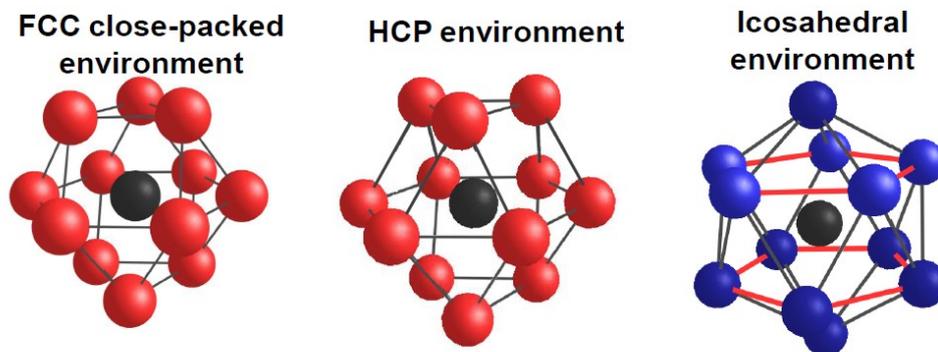


Figure I.5. Représentation des trois environnements locaux, CFC, HCP et icosahédrique proposés par [Frank, 1952].

Frank a alors avancé l'hypothèse qu'un système métallique liquide pouvait développer une structure locale de type icosahédrique et que ce développement allait croissant au cours du refroidissement de la phase liquide. Le modèle proposé par Frank s'écarte de la théorie classique dans la mesure où l'énergie du liquide est minimisée par la formation de clusters à symétrie icosahédrique. Cette symétrie est incompatible avec une périodicité de translation et un ordre à longue distance ne peut théoriquement être atteint. En conséquence, si un grand nombre d'atomes dans une phase liquide a un environnement de type icosahédrique, alors la transition liquide-solide va s'effectuer dans un espace de configuration présentant des minima énergétiques très profonds pour la phase liquide et qui agiront comme barrière énergétique naturelle. Nous verrons dans le chapitre suivant que la signature d'un ordre icosahédrique important dans une phase liquide se situe au niveau d'un épaulement dans le deuxième pic de la fonction de corrélation de paires de ce liquide. On peut aussi analyser l'ordre local dans une phase liquide à partir de techniques d'analyse

¹ Cubique à faces centrées et "hexagonal close-packed".

tridimensionnelles couplées à des simulations atomistiques. Ces techniques font également l'objet d'une présentation dans le chapitre suivant. Notons seulement qu'elles ont été initiées par Jakse et Pasturel [Jakse & Pasturel, 2003] pour la dynamique moléculaire *ab initio* et qu'elles sont maintenant largement utilisées par la communauté internationale.

D'un point de vue expérimental, les grandes avancées se situent au niveau de l'observation directe de clusters pentagonaux de plomb dans une phase liquide déposée sur un substrat de silicium [Reichert *et al.*, 2000] et une observation indirecte par diffraction de neutrons et de rayons X d'un ordre icosaédrique dans des métaux de transition surfondus [Schenk *et al.*, 2002; Kelton *et al.*, 2003; Kelton *et al.*, 2006].

I.3 Substrat cristallin de silicium et catalyseur d'or

I.3.1 Surfaces (001) et (111) du silicium

Le silicium (Si) est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de numéro atomique 14 et de masse 28.0855 g/mol. Le silicium cristallise en phase cubique dans la structure diamant décrite dans la Figure I.6. La configuration électronique de l'atome de silicium présentant une couche extérieure non remplie, $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, à l'état solide, le silicium satisfait ces niveaux énergétiques non-remplis en partageant ses électrons avec les quatre voisins plus proches et en formant des liaisons covalentes de distance 2.35 Å.

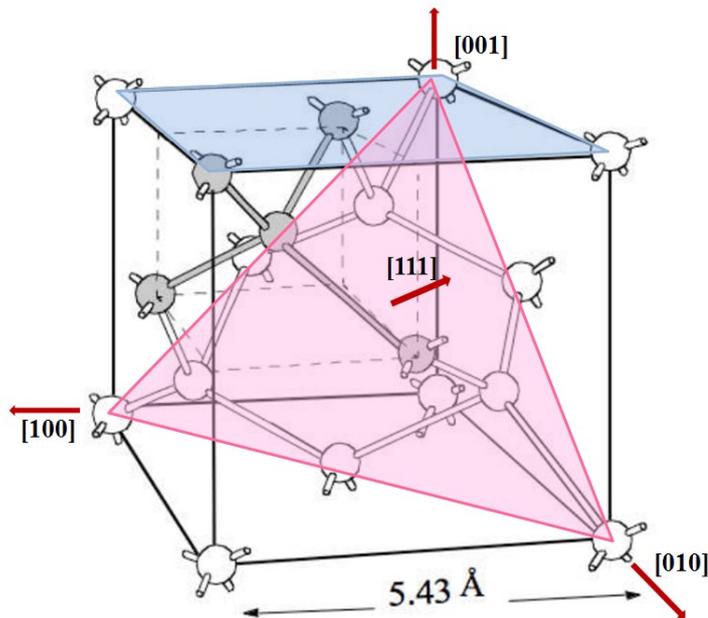


Figure I.6. Structure cubique diamant du silicium avec le paramètre de maille 5.43 Å. Dans le cube plus petit se trouve un atome gris au centre formant les liaisons covalentes avec les quatre plus proches voisins. Les plans en rose et en bleu sont en direction [111] et [001] respectivement.

Les substrats cristallins de silicium les plus utilisés dans la fabrication des circuits intégrés présentent des orientations de $[001]$ et $[111]$.

La Figure I.7 et la Figure I.8 représentent les surfaces (001) et (111) du silicium.

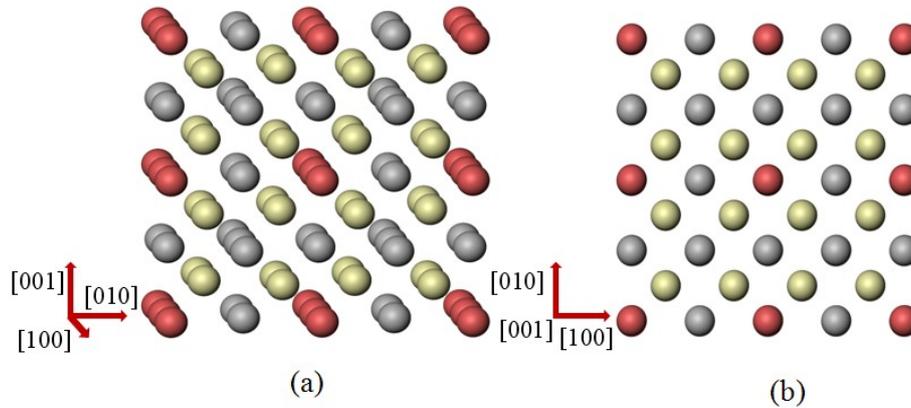


Figure I.7. Cristal Si suivant la direction $[001]$ et surface (001) . Les atomes rouges se situent aux sommets de la maille cubique primitive tandis que les atomes gris sont aux centres des faces et les jaunes sont à l'intérieur de cube.

Pour la surface (001) , le réseau est un carré de paramètre de maille 3.84 \AA et chaque atome possède deux liaisons pendantes. Afin de réduire le nombre de liaisons pendantes, la surface peut se reconstruire. Cette reconstruction est discutée dans le paragraphe suivant.

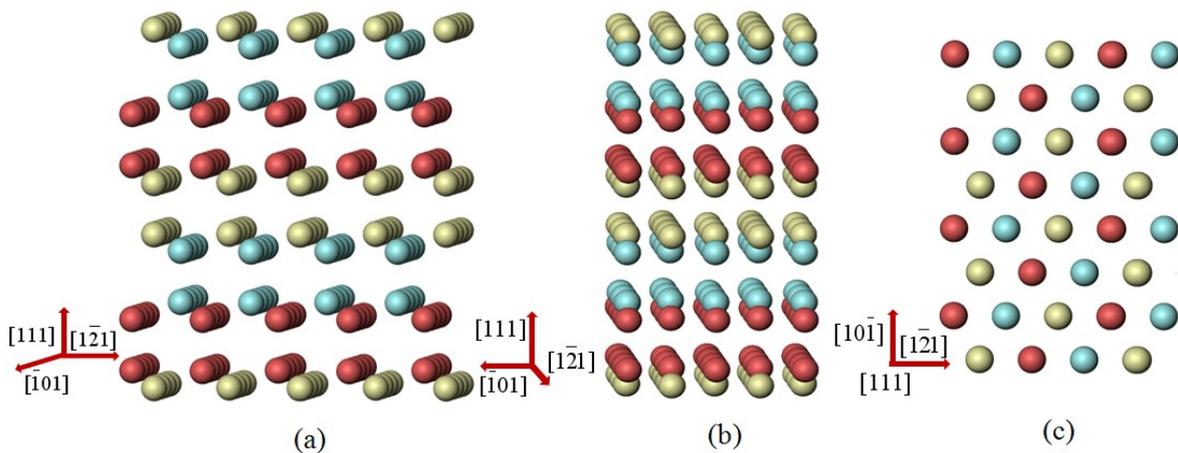


Figure I.8. Cristal de Si le long des directions (a) : $[1\bar{2}1]$, (b) : $[10\bar{1}]$. (c) La surface (111) . Dans les figures, les atomes de la même couleur sont bien alignés le long de direction $[111]$.

Dans la direction [111], la structure cristalline du silicium correspond à un empilement de bicouches de silicium reconstruites (1×1) avec un paramètre de maille de 3.84 Å. La face (111), qui présente une symétrie d'ordre trois, possède des directions équivalentes par rotation de 120°. La surface Si(111) après dégazage et désorption de l'oxyde de silicium présente à haute température une reconstruction (1×1) qui se transforme en dessous de 830°C en une reconstruction (7×7) [Schlier & Farnsworth, 1959]. Pour minimiser l'énergie de surface, les atomes des dernières couches se réarrangent pour former un réseau à deux dimensions entraînant une diminution du nombre de liaisons pendantes à la surface. Cette reconstruction est présentée dans le paragraphe suivant.

I.3.2 Reconstruction des surfaces (001) et (111) du silicium

La surface d'un matériau est caractérisée par une coordination et une structure électronique qui peut être très différente de celles du volume. Pour réduire cette différence, plusieurs phénomènes peuvent se produire comme la relaxation des premiers plans atomiques de surface ou une reconstruction par réarrangement des atomes de surface. Notons également que ces surfaces sont le plus souvent très réactives vis-à-vis des espèces chimiques présentes dans la phase gazeuse avoisinante. Dans cette partie, nous présentons les reconstructions associées aux surfaces (001) et (111) du silicium.

Reconstruction de la surface (001). Afin de réduire les deux liaisons pendantes des atomes de silicium sur la surface (001), celle-ci se reconstruit (2×1). Cette reconstruction est schématiquement représentée sur la Figure I.9. Le long des directions [110], la distance entre deux atomes adjacents est réduite pour former des dimères. La formation de ces dimères permet de réduire le nombre de liaisons pendantes à une par atome (Figure I.10).

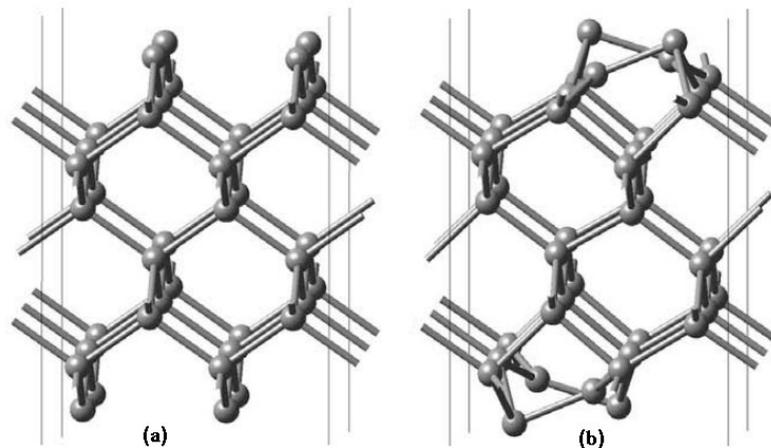


Figure I.9. Un exemple de la reconstruction de la surface Si(001). Les atomes (a) sont à l'état normal, et (b) font la reconstruction en changeant leurs positions et directions de liaison.

La distance entre atomes de dimère est également réduite de la distance initiale de 3.84 Å à une distance très proche de celle en volume, 2.35 Å.

Cette reconstruction a été observée pour la première fois par Schlier et Farnsworth en LEED¹ [Schlier & Farnsworth, 1959]. Ces dimères ont été directement visualisés par STM² [Tromp *et al.*, 1985; Wolkow, 1992]. Plus récemment, des expériences prennent en compte la structure asymétrique du dimère [Aono *et al.*, 1982; Jedrecy *et al.*, 1990; Jayaram *et al.*, 1993]. Dans ce cas on peut parler de reconstruction de type p(2×2) ou c(4×2).

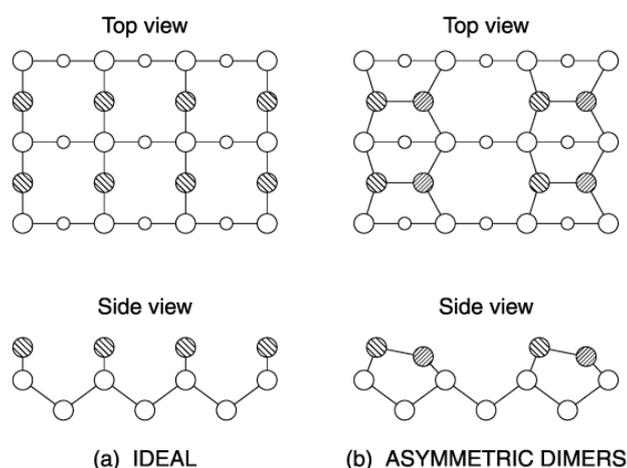


Figure I.10. Les "vue en haut" et "vue de coté" (a) du cristal Si(001) et (b) la reconstruction 2×1 avec les asymétriques dimères asymétriques.

Dans cette reconstruction, la dimérisation fournit un gain d'énergie de 2 eV environ [Roberts & Needs, 1990] alors que l'asymétrie du dimère représente un gain de 0.1 eV. Plus de détails peuvent être trouvés dans la littérature [Ramstad *et al.*, 1995; Seino *et al.*, 2004].

Reconstruction de la surface Si (111). La surface Si(111) après dégazage et désorption de l'oxyde de silicium présente à haute température une reconstruction (1×1) qui se transforme en dessous de 830°C en une reconstruction (7×7) [Schlier & Farnsworth, 1959]. Pour minimiser l'énergie de surface, les atomes des dernières couches se réarrangent pour former un réseau à deux dimensions entraînant une diminution du nombre de liaisons pendantes à la surface. En étudiant cette surface sous ultraviolet en diffraction d'électrons par transmission, Takayanagi [Takayanagi *et al.*, 1985] proposa un modèle atomique en 1985, le Dimer-Adatom-Stacking fault (DAS), en accord avec les premières images tunnel de la (7×7) obtenues par Binnig *et al.* en 1983 [Binnig *et al.*, 1983]. Le modèle atomique de la surface Si(111) reconstruite (7×7) est représenté sur la Figure I.11.

¹ Low-Energy Electron Diffraction.

² Scanning Tunneling Microscopy.

Le modèle DAS de la (7×7) est caractérisé par 12 adatoms (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules reconstruites (2×2) , 6 rest-atomes (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et 1 corner-hole (lacune).

Cette reconstruction complexe contient 102 atomes :

- 48 atomes au dessus de la (1×1) du Si(111) (comprenant les dimères),
- 42 atomes (rest-atomes compris) dans la couche supérieure. Cette couche de 42 atomes, due à une dimérisation au bord de la cellule, correspond à une diminution d'atomes par rapport à la (1×1) qui en contient 49 atomes,
- et 12 adatoms.

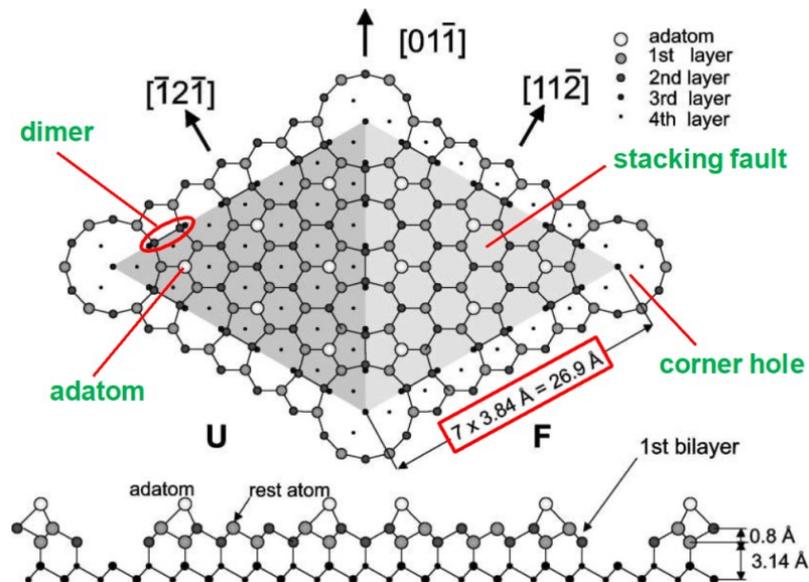


Figure I.11. Les "vue en haut" et "vue de côté" de la reconstruction Si(111)- (7×7) qui se compose de trois phénomènes : la dimérisation des atomes dans la deuxième couche, le défaut d'empilement de la moitié des atomes dans la première couche, et l'adatome. [Takayanagi et al., 1985].

La reconstruction (7×7) apporte une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19, ce qui énergétiquement plus favorable (12 liaisons pendantes sur les adatoms, 6 sur les rest-atomes et 1 sur le corner-hole).

I.3.3 Or volumique

L'or est un élément chimique de symbole Au et de couleur jaune brillant. L'étymologie du nom vient du latin "*aurum*". Il s'agit d'un métal noble de numéro atomique 79, de masse 196.9666 g/mol et de la configuration électronique [Ne] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹.

A l'état cristallin, son réseau est cubique face centrés avec le paramètre de maille 4.073 Å. Chaque atome d'or est entouré par 12 plus proches voisins à distance de 2.88 Å. La figure au dessous (Figure I.12) représente le cristal or 100 et ses surfaces le long de deux directions [001], [111].

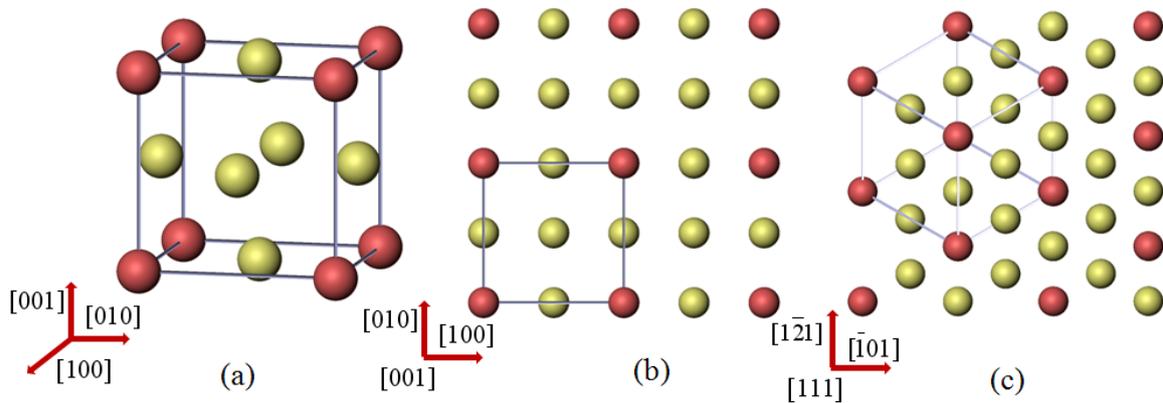


Figure I.12. Cristal or avec la structure cubique face centrée. L'image (a) : une maille cubique primitive du cristal (001). Les images (b) et (c) : vue le long de direction [001] et [111] respectivement. Dans les figures, les atomes rouges se situent aux vertex de la cubique primitive tandis que ceux jaunes sont aux centres des faces.

I.3.4 Reconstruction induite de l'or par le substrat de silicium

Lorsque l'on dépose de l'or sur un substrat de silicium, typiquement une monocouche d'or, la couche d'or déposée présente une structure différente de celle du substrat. Ce phénomène est appelé "*reconstruction induite par le substrat*" et peut jouer un rôle important dans la compréhension du procédé VLS.

Le dépôt d'or sur la face (001) du silicium a été étudié par différentes techniques expérimentales comme LEED [Oura & Hanawa, 1979; Minoda *et al.*, 1999], LEEM¹ [F.-J Meyer zu Heringdorf *et al.*, 2001] ou STM [Shimakura *et al.*, 1998]. Celles-ci ont permis de mettre en évidence deux types de reconstructions. La première est la reconstruction c(8×2) se produisant pour des recouvrements plus grands que 0.1 monocouche et à des températures supérieures à 700 K. La seconde est constituée de deux phases, (5×3) et

¹ Low Energy Electron Microscopy.

($\sqrt{26} \times 3$), décrite aussi comme une structure de type (5×3.2). Plus de détails peuvent être trouvés dans la littérature [Ceelen *et al.*, 1999] et [Kageshima *et al.*, 2001].

Le dépôt d'or sur la face (111) présente des reconstructions beaucoup plus variées. Ainsi on peut observer la structure (5×2) [O'Mahony *et al.*, 1992], la structure Au-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [Oura *et al.*, 1985; Okuda *et al.*, 1996], la structure Au-(6×6) ou la structure Au-(2×2) [Seifert C. *et al.*, 2001], les structures Au-(2 $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$), (2 $\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$)R10.9° [Sakai *et al.*, 1998]. La Figure I.13 présente le diagramme de phases pour les trois reconstructions les plus fréquentes et pour des taux de recouvrement allant de 0 à deux monocouches (Plass & Laurence D Marks 1997, Grozea et al. 2000). Dans cette représentation, les structures α and β sont deux reconstructions Au-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° différentes [Okuda *et al.*, 1996].

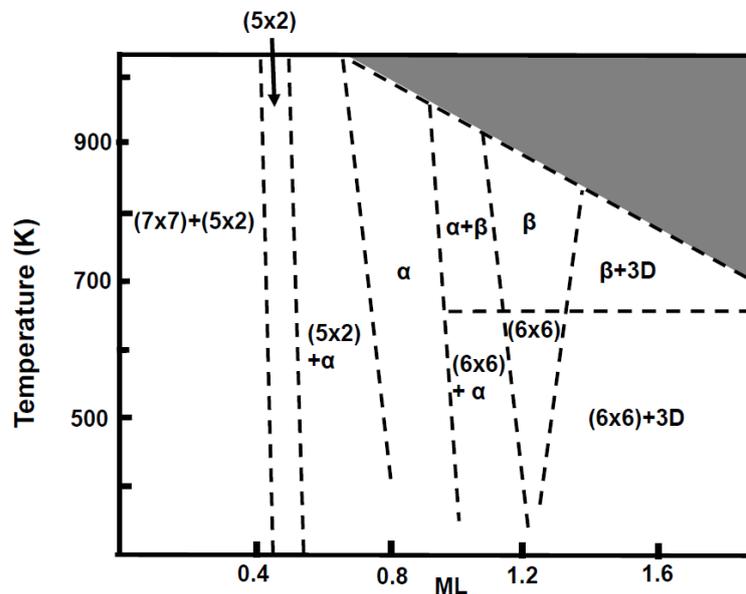


Figure I.13. Diagramme de phases présentant les reconstructions de dépôt de couches d'or (0-2 monocouches) sur la face (111) du silicium. (Image extraite de [Grozea *et al.*, 2000]).

On peut s'apercevoir que le diagramme de phases est particulièrement complexe, les reconstructions étant très sensibles d'une part à la température et d'autre part à la concentration d'atomes d'or déposés.

Nous faisons une présentation brève de la reconstruction (6×6) puisque Daudin a montré dans sa thèse qu'elle induisait des phénomènes de surfusion importante pour l'alliage eutectique Au₈₁Si₁₉ [Daudin, 2012]. Nous reviendrons sur ce point à la fin de ce chapitre. La structure peut être décrite comme une combinaison d'unités pentagonales et de trimères d'or [Grozea *et al.*, 1998]. La Figure I.14 présente la cellule élémentaire de cette reconstruction (pointillé noir) comprenant 45 atomes, 14 occupant des sites indépendants

(atomes gris dans la cellule primitive hexagonale, pointillé bleu), les 28 autres atomes se déduisant par une opération de symétrie $p3$. Les 3 sites marqués en vert sont partiellement occupés. La structure peut être aussi décrite à partir des unités structurales de type A et B formées comme combinaison des trimères et pentagones.

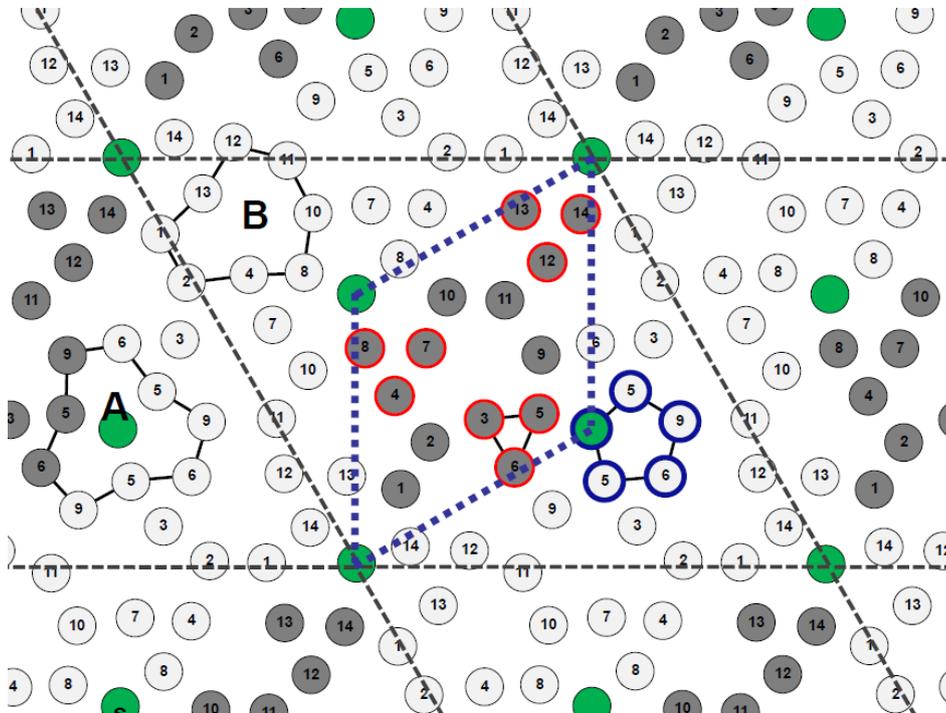


Figure 1.14. Représentation schématique de la reconstruction (6×6) : la cellule élémentaire (pointillé noir) est composée de 45 atomes : 14 occupant des sites indépendants (atomes gris dans la cellule primitive hexagonale, pointillé bleu), les 28 autres atomes se déduisant par une opération de symétrie $p3$. Les 3 sites marqués en vert sont partiellement occupés. La structure peut être aussi décrite à partir des unités structurales de type A et B formées comme combinaison des trimères et pentagones. (Image extraite de la thèse de Daudin [Daudin, 2012]).

I.4 Système Au-Si

I.4.1 Diagramme de phases

Dans la Figure I.15, nous présentons le diagramme de phases du système binaire Au-Si. Ce diagramme de phases est particulièrement simple puisque le système Au-Si est connu pour ne pas former de composés stables. Il se résume donc à un équilibre de phases entre une phase liquide d'alliage et les phases solides d'or et de silicium.

On peut définir ainsi deux liquidus (ligne d'équilibre au-dessus de laquelle l'alliage existe dans l'état liquide) et un solidus (ligne d'équilibre en dessous de laquelle l'alliage existe dans l'état solide). Ces lignes d'équilibre divisent le diagramme de phases en quatre domaines (Figure I.15), un domaine monophasé liquide (en bleu), un domaine biphasé solide (Au+Si, orange), deux domaines biphasés liquide-solide (jaune : liquide+Au, gris : liquide+Si).

Le diagramme de phases Au-Si présente un eutectique très profond, caractérisé par une température de 363°C à une composition de silicium de 19 % et à comparer aux températures de fusion des deux éléments, 1063°C pour Au et 1412°C pour Si.

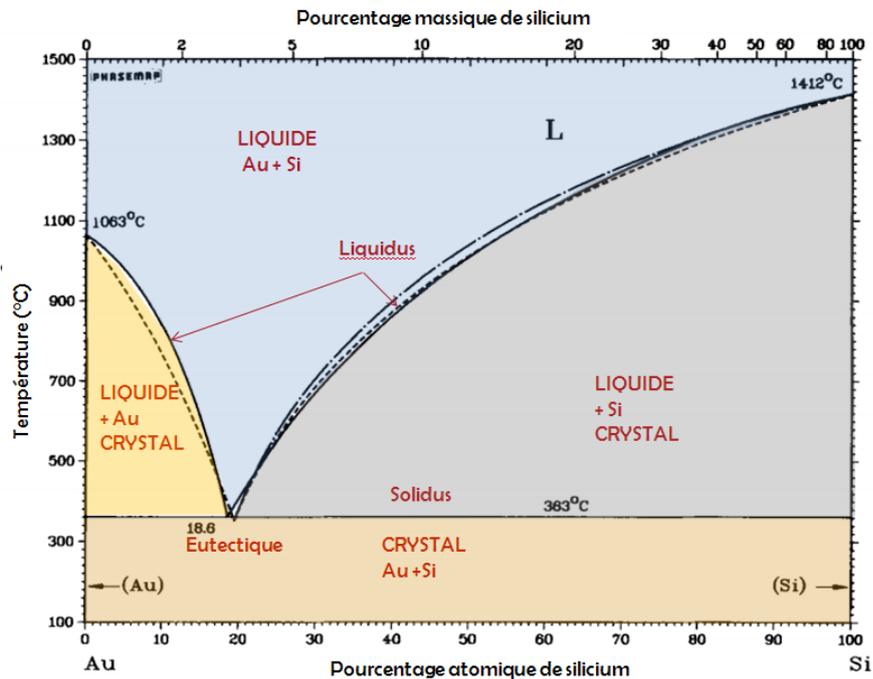


Figure I.15. Diagramme de phases expérimental du système Au-Si selon Okamoto et Massalski [Okamoto & Massalski, 1983]. Les deux liquidus et un solidus divisent le diagramme de phases en quatre domaines : un domaine monophasé liquide Au-Si (en bleu), un domaine biphasé solide (Au+Si, orange), deux domaines biphasés liquide-solide (jaune : liquide+Au, gris : liquide+Si). Le point eutectique est ~19 % at. Si à 363°C.

A partir de ce diagramme de phases, on peut comprendre les critères thermodynamiques qui régissent le procédé VLS abordé ci-dessus dans la section I.1. Recuire les couches d'or déposées sur un substrat de silicium à une température au-dessus de la température de l'eutectique permet d'obtenir des gouttelettes liquides d'alliage eutectique Au-Si. L'alliage liquide eutectique se sursature en silicium alimenté par le craquage d'une phase gazeuse à la surface de la gouttelette. A partir d'une certaine concentration, la sursaturation débouche sur la précipitation d'une phase de silicium solide. Cette solidification se produit à l'interface gouttelette-substrat, le substrat présentant des sites de nucléation privilégiés. Elle conduit à l'obtention d'un nanofil de silicium du diamètre de la gouttelette. Idéalement, le nanofil peut croître tant que le flux gazeux qui apporte les atomes de silicium est présent.

Pour les applications actuelles en laboratoire, le système binaire Au-Si est privilégié du fait de la température eutectique très basse, permettant des mécanismes de croissance à basse température, minimisant ainsi les coûts énergétiques de production mais aussi la présence de défauts structuraux.

I.4.2 Liquide eutectique

L'alliage eutectique Au-Si joue un rôle essentiel dans le procédé VLS mais il est également connu pour d'autres applications.

Ainsi, dans les années 1960, Klement a obtenu le premier verre métallique en trempant très rapidement un alliage Au-Si à la composition eutectique [Klement *et al.*, 1960].

Les premiers à avoir étudié la structure de l'alliage liquide eutectique ont été Waghorne *et al.* en 1976 [Waghorne *et al.*, 1976]. Ils ont montré que la structure du liquide était une structure compacte caractérisée par une distance entre premiers voisins plus courte que celles observées dans l'or et le silicium liquides. Cette compacité particulière a été expliquée sur la base de liaisons préférentielles entre l'or et le silicium dans la phase liquide. L'alliage liquide présente donc un ordre chimique à courte distance très marqué et différent de celui de l'état solide.

Des mesures complémentaires de diffraction de rayons X, confirmées récemment par des mesures de diffraction de neutrons avec une distance Au-Si de 2.4 Å dans la phase liquide [Chirawatkul *et al.*, 2011].

Pour compléter les informations expérimentales de l'alliage eutectique Au-Si, nous devons mentionner les effets de composition et de température sur sa résistivité électrique [Hauser *et al.*, 1979]. Le point le plus important est la mise en évidence d'une résistivité électrique à coefficient de température négatif pour la composition eutectique [Aoki *et al.*, 1999; Aoki *et al.*, 2002] alors que la résistivité conserve un caractère métallique. Ce

changement de signe a été interprété sur la base d'une structure particulière du liquide au voisinage de sa composition eutectique.

Enfin des simulations de type dynamique moléculaire quantique ont été entreprises pour caractériser les propriétés structurales et dynamiques [Pasturel *et al.*, 2010]. Ces études montrent la présence d'un ordre local de symétrie d'ordre cinq important dans la phase liquide et qui augmente dans le régime de surfusion. Les propriétés de diffusion ont été également reliées à cette symétrie d'ordre cinq. Dans le chapitre II, nous montrerons comment nous avons utilisé les données extraites des simulations *ab initio* pour construire un potentiel semi-empirique afin de décrire les propriétés thermodynamiques et dynamiques des alliages liquides Au-Si dans un large domaine de composition.

I.4.3 Surface du liquide eutectique – effet de "layering"

Le phénomène de "layering" dans un liquide consiste en la formation de couches atomiques au voisinage de la surface du liquide. Pour les métaux, la fusion de surface (formation d'un liquide à la surface d'un solide en dessous de la température de fusion) est un phénomène connu [Frenken & J. Veen, 1985] alors que la formation d'un solide à la surface d'un liquide est un phénomène qui a été observé beaucoup plus récemment. Le phénomène de "layering" peut être mesuré par réflectivité de rayons X et classiquement met en évidence l'organisation de deux à trois couches atomiques du liquide sans qu'un ordre à longue distance parallèle à la surface ne soit observé [Regan *et al.*, 1995; Shpyrko *et al.*, 2005; Pershan *et al.*, 2009].

Dans le cas du système Au-Si, des expériences récentes ont montré que l'effet de "layering" était important et concernait les huit premières couches du liquide comme le montre la Figure I.16 [Shpyrko, 2006].

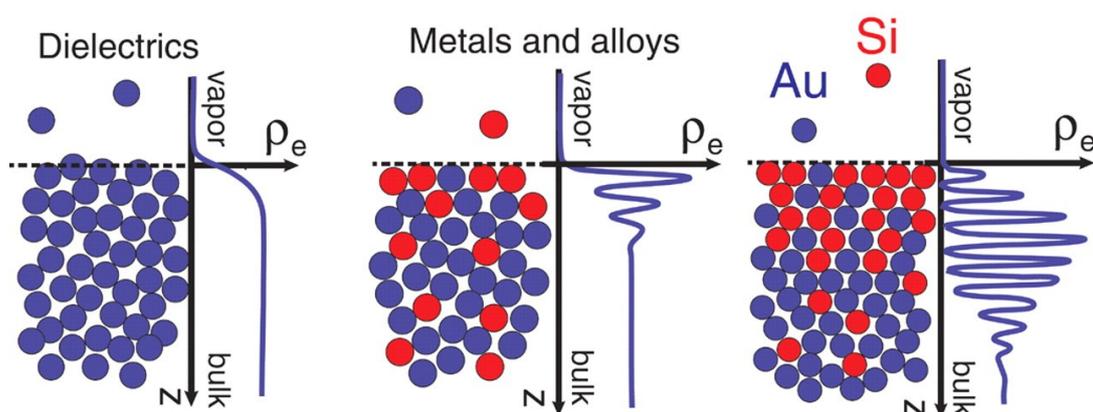


Figure I.16. Evolution de la densité électronique mettant en évidence les effets de layering dans un diélectrique, un métal et l'alliage eutectique Au-Si [Shpyrko *et al.*, 2005].

De plus, contrairement aux autres systèmes, la couche supérieure présente un ordre latéral à longue distance (cristal 2D) (Figure I.17). Ce cristal 2D flottant sur les couches liquides est stable jusqu'à 705 K et subit une transition solide-solide à 644 K entre une phase basse température (635 K – 644 K) et une phase haute température (644 K – 705 K) [Shpyrko *et al.*, 2007]. Des expériences complémentaires au synchrotron ont révélé que la phase basse température est une bicouche qui se transforme en une monocouche à plus haute température [Mechler *et al.*, 2010].

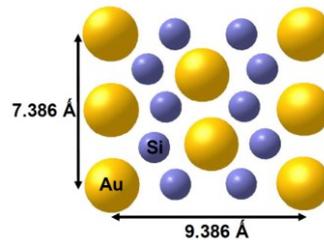


Figure I.17. Représentation de la structure basse température 2D existant à la surface du liquide eutectique.

A noter que les systèmes Au-Ge [Pershan *et al.*, 2009] ou Bi-Sn [Shpyrko *et al.*, 2005] ne présentent pas cette structure 2D ni un effet de "layering" aussi important. Cela indique que les systèmes Au-Ge et Au-Si souvent considérés comme semblables dans la littérature peuvent avoir des comportements très différents. Nous étudierons ces phénomènes de "layering" dans le chapitre IV.

I.4.4 Structure du liquide eutectique sur substrat de silicium

Nous avons vu qu'en pratique un substrat a une influence dans les processus de solidification en fournissant de sites de nucléation privilégiés. Cependant des études expérimentales récentes montrent que le substrat peut aussi structurer la phase liquide de manière particulière. Nous avons déjà présenté les résultats de Reichert [Reichert *et al.*, 2000] mettant en évidence une symétrie icosaédrique du plomb liquide supporté par un substrat de silicium. On peut également citer les travaux de Oh *et al.* [S. H. Oh *et al.*, 2005] qui ont montré par des techniques de microscopie électronique une structuration d'un liquide d'aluminium en contact avec de l'alumine.

D'un point de vue théorique, Spaepen fut le premier à montrer l'influence d'une paroi solide sur la structure d'un liquide à partir d'un modèle de sphères dures [Spaepen, 1975]. Des simulations ont également montré qu'il pouvait exister une zone de transition entre le cristal parfaitement ordonné et le liquide complètement désordonné comme on peut le voir sur la Figure I.18 [Curtin, 1987]. L'existence d'un tel comportement a été confirmé expérimentalement dix ans après par des mesures de réflectivité et de rayons X pour le système gallium liquide déposé sur un substrat de diamant orienté [111] [Huisman *et al.*, 1997].

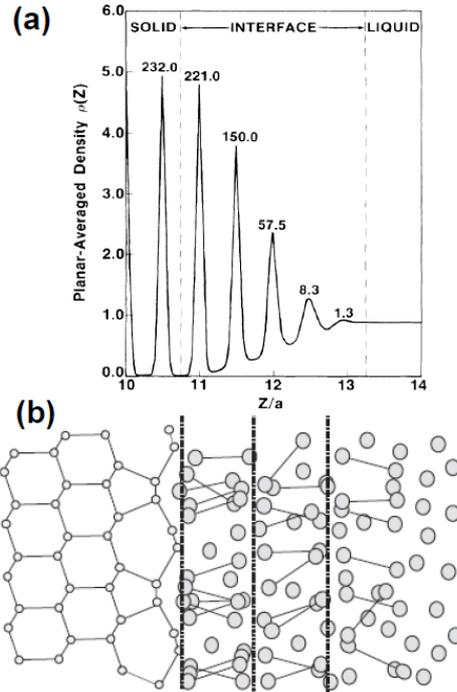


Figure I.18. (a) Variation de la densité atomique [Curtin, 1987] due à la formation d'une structure induite dans la phase liquide par un substrat.
 (b) Phénomène correspondant dans le liquide gallium en contact avec un substrat de diamant [Huisman et al., 1997].

Beaucoup plus récemment Daudin a mis en évidence [Daudin, 2012] des effets de surfusion pour le liquide eutectique Au-Si déposé sur un substrat de silicium. Il a montré que ces effets de surfusion étaient directement liés à la structure atomique de la surface du substrat. La Figure I.19 présente les surfusions obtenues pour trois surfaces différentes.

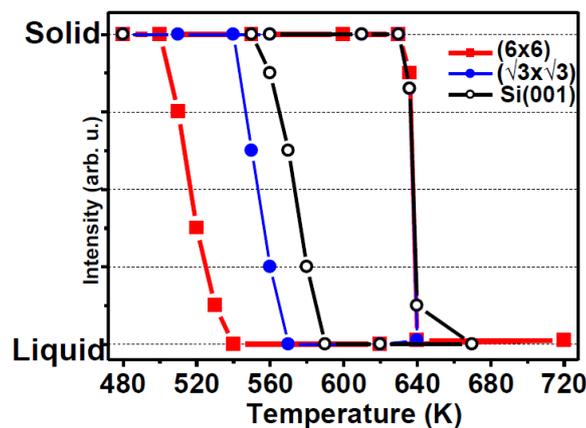


Figure I.19. Evolution des intensités de Bragg (GIXS) dans le cycle de transition solide-liquide-solide pour les surfaces Si(001), Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Au et Si(111)-(6x6)Au.

L'effet de surfusion du liquide eutectique anormalement élevé de 130 K lorsqu'il est interfacé avec la surface reconstruite Si(111)-(6×6)Au est lié à une structuration de la phase liquide sur quelques couches atomiques quasi-identique à la surface reconstruite. Cette structuration est due d'une part à l'ordre icosaédrique présent dans le liquide eutectique et d'autre part au fait que les deux tiers des atomes d'or de cette reconstruction forment des pentagones, les distances Au-Au trouvées dans les entités pentagonales des deux phases étant semblables (Figure I.20).

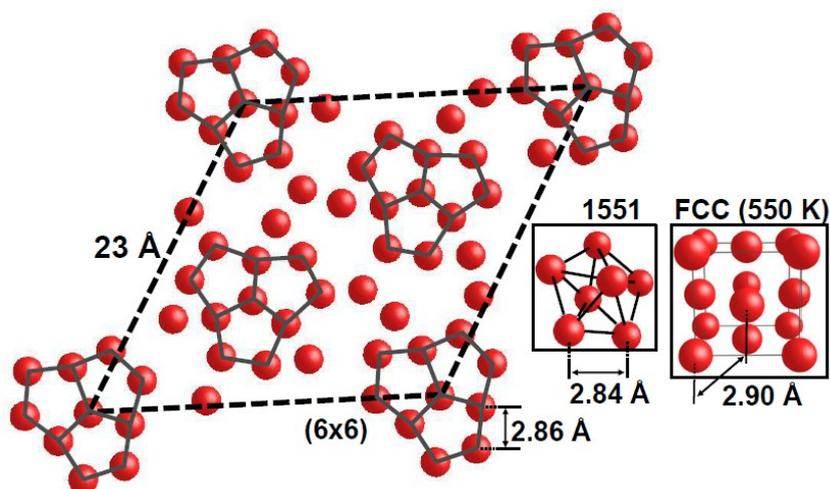


Figure I.20. Surface reconstruite Si(111)-(6×6); seuls les atomes d'or sont représentés. Est représenté le cluster d'or (1551) présent dans le liquide et le réseau CFC de l'or à 550 K afin de visualiser les effets de densité et de similitude entre l'ordre local dans la reconstruction et la phase liquide.

Il a été émis comme hypothèse que les pentagones d'or de la phase liquide se positionnaient en vis-à-vis des pentagones d'or de la reconstruction. La compréhension de ces phénomènes par simulation de type dynamique moléculaire sera abordée dans le chapitre IV de la thèse.

Chapitre II. Dynamique moléculaire

II.1 Introduction

Les premières simulations de dynamique stellaires au début des années 1940, comme celle¹ de Holmberg réalisées sur un ordinateur à lampes² [Holmberg, 1941], ont ouvert la voie pour les simulations numériques dans de nombreux domaines scientifiques. Grâce aux développements constants depuis plus de 60 ans, tant du point de vue des machines de calcul, avec des architectures de plus en plus élaborées et performantes, que des algorithmes de simulation qui se sont adaptés en permanence à ces architectures, la simulation numérique a acquis un statut d'outil de recherche à part entière. En science des matériaux, la simulation numérique permet, à l'heure actuelle, de modéliser un matériau depuis la structure électronique jusqu'aux milieux continus. Il existe quatre grandes classes de méthodes agissant à des échelles de distance et de temps spécifiques.

A l'échelle la plus fondamentale, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT³) permet de décrire la structure électronique des matériaux [Hafner, 2008] et permet d'avoir une très bonne compréhension des propriétés de la matière et des matériaux. A l'échelle atomique ou moléculaire, les méthodes telles que la dynamique moléculaire permettent de décrire les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques sur des échelles de l'ordre de 100 nanomètres et plusieurs dizaines de nanosecondes. A l'échelle mésoscopique les techniques comme la méthode de Monte-Carlo cinétique (KMC) permet d'aborder les phénomènes à l'échelle de l'ordre de la microseconde comme la croissance, les diffusions de surface. A l'échelle macroscopique, la méthode des éléments finis donne accès aux comportements thermique et mécanique des matériaux.

Dans cette thèse, nous étudions un système représentant une interface liquide/solide constituée d'un cristal de silicium sur lequel est déposé un alliage Au-Si liquide à la composition eutectique, $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$, tel que nous l'avons décrit au chapitre I. Nous avons choisi de modéliser ce système par une approche à l'échelle atomique qui nous donnera accès à l'organisation atomique à l'interface et à la surface de l'alliage liquide déposé, aux propriétés de diffusion dans le liquide ainsi qu'aux profils de concentration, et sera exposée dans le chapitre IV. Une étude préalable du diagramme de phases de l'alliage Au-Si dans la phase liquide sera entreprise dans le chapitre III. Dans ce cadre, la méthode de dynamique

¹ *Simulation des galaxies dans le domaine de l'astronomie et l'astrophysique.*

² *L'ENIAC et le MANIAC au laboratoire national de Los Alamos.*

³ *Density Functional Theory.*

moléculaire nous a semblé l'approche la plus adaptée car elle donne accès à une portion significative de la trajectoire de phase de laquelle il est possible d'extraire les propriétés structurales et dynamiques souhaitées.

Une étude à l'échelle atomique peut être envisagée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permet d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique et aux forces interatomiques. Cependant, cette approche *ab initio* est coûteuse en temps de calcul et en moyens informatiques. Afin de pouvoir mettre en œuvre notre modèle avec une taille de l'ordre de 10000 atomes, les interactions interatomiques doivent être modélisées de façon empirique ou semi-empirique. Des calculs *ab initio* sur des systèmes de petites tailles nous serviront de référence et de validation du modèle d'interaction.

Ce chapitre est consacré d'une part à la présentation des principes de base de la méthode de dynamique moléculaire ainsi qu'à sa mise en œuvre dans le cadre du code parallèle LAMMPS¹ et d'autre part à l'exposé du formalisme des potentiels de type "*Modified Embedded Atom Model*" (MEAM) et de leur application à l'alliage Au-Si.

II.2 Méthode de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation sur ordinateur qui constitue, aux côtés de l'expérience et de la théorie, un outil de compréhension de la matière et des matériaux fondé uniquement sur la mise en œuvre des forces interatomiques. Elle permet de suivre l'évolution temporelle d'un ensemble de N atomes par l'intégration numérique pas à pas des équations du mouvement classique, en utilisant les lois newtoniennes de la mécanique classique.

Soit un système de N particules considérées comme des masses ponctuelles soumises à une interaction mutuelle. En mécanique classique, chaque particule étant définie par trois degrés de liberté relatives aux positions et trois autres relatives aux impulsions, ce système est donc déterminé par $6N$ degrés de liberté constituant un point dans l'espace des phases. L'intégration des équations newtoniennes permet de construire la trajectoire du système. Toute propriété physique A du système est obtenue par une moyenne temporelle sur une portion suffisante $[t_0, t]$ de la trajectoire de phase [Brush, 1986; Hoover, 1986] à l'équilibre thermodynamique

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau. \quad (\text{II.1})$$

L'hypothèse ergodique assure que cette moyenne est équivalente à la moyenne d'ensemble. Il est important de préciser que cette approche donne accès non seulement aux

¹ Un acronyme pour "*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*".

propriétés statiques, comme la structure et la thermodynamique, mais aussi aux propriétés dynamiques et notamment aux coefficients de transport¹ puisque les positions et les vitesses sont connues à chaque instant.

II.2.1 Equations du mouvement

Nous détaillons dans ce qui suit les principes de la simulation de DM. Considérons un ensemble de N particules de masse m supposées ponctuelles. Les vecteurs position et impulsion de la i -ème particule sont notées \mathbf{r}_i et $\mathbf{p}_i = m\dot{\mathbf{r}}_i$ respectivement². L'hamiltonien de ce système s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle $U(\mathbf{r}^N)$,

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2} \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + U(\mathbf{r}^N). \quad (\text{II.2})$$

Pour un système isolé, H ne dépend pas explicitement du temps. Les équations lagrangiennes du mouvement sont alors les suivantes

$$\frac{\delta H}{\delta \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{\delta H}{\delta \mathbf{r}_i} = \frac{\delta U}{\delta \mathbf{r}_i} = -\mathbf{F}_i. \quad (\text{II.4})$$

D'autre part, à partir de l'expression de la force totale qui agit sur l'atome i

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\delta U}{\delta \mathbf{r}_i}, \quad (\text{II.5})$$

et de la définition de l'accélération $\mathbf{a}_i = \dot{\mathbf{p}}_i/m_i$, nous retrouvons le principe fondamental de la dynamique

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i. \quad (\text{II.6})$$

Ce dernier sera à la base des équations du mouvement discrétisées sur lesquelles s'appuie la DM. Ainsi, pour étudier le mouvement des particules, nous sommes amenés à fournir un modèle d'interaction, constituant l'énergie potentielle U , qui permettra de déterminer les forces sur les particules puis les accélérations en utilisant les équations (II.5) et (II.6). Enfin, la trajectoire de phase sera construite au moyen d'une méthode de différences finies pour l'intégration numérique des équations du mouvement (II.5) et (II.6).

¹ Quantité A est une fonction des positions et des impulsions [Yourgrau et al., 1982].

² La notation en gras représente des vecteurs.

II.2.2 Modélisation des interactions

La cohésion de la matière résulte des liaisons physiques qui agissent au sein du système. Ces liaisons proviennent des forces interatomiques ou intermoléculaires qui agissent sur des atomes ou des molécules distinctes, en contraste avec les liaisons chimiques qui mettent en jeu des forces intramoléculaire. Suivant la nature des éléments présents dans le système, ces liaisons physiques peuvent s'étendre sur plusieurs distances interatomiques, avoir un caractère directionnel et dépendre de l'environnement local, c'est-à-dire du nombre d'atomes voisins.

Pour prendre en compte toutes ces particularités ainsi que l'effet d'un champ externe éventuel, la modélisation des interactions passe en général par une écriture de la fonction énergie potentielle sous la forme suivante

$$U(\mathbf{r}^N) = u_0(\rho) + \sum_{i_1}^N u_1(\mathbf{r}_{i_1}) + \frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2}^N u_2(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{r}_{i_2}) + \frac{1}{3!} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3}^N u_3(\mathbf{r}_{i_1 i_2}, \mathbf{r}_{i_2 i_3}, \mathbf{r}_{i_1 i_3}) + \dots \quad (\text{II.7})$$

Le terme $u_0(\rho)$ est un terme d'énergie ne dépendant que de la densité et décrit le comportement du gaz d'électrons dans les systèmes métalliques. Le deuxième représente un champ de forces externe comme la gravité, un champ électrique ou magnétique, qui agit individuellement sur les atomes. Les autres termes successifs de ce développement à deux, trois corps ou plus concernent les interactions faisant intervenir simultanément deux, trois atomes ou plus, respectivement. Le terme d'interaction à deux corps est prépondérant. Il contient un terme répulsif à courte distance qui empêche la matière de s'effondrer sur elle-même et un terme attractif à longue distance. Un potentiel à deux corps peut dans certains cas suffire à lui seul à représenter la cohésion dans la matière. Le prototype de ce type d'interactions est le potentiel de Lennard-Jones

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{II.8})$$

souvent utilisé pour étudier les phénomènes génériques dans la matière [Lennard-Jones, 1924a; Lennard-Jones, 1924b]. Les termes de potentiels de trois corps et quatre corps dans l'équation (II.7) permettent de prendre en compte des caractéristiques directionnelles des liaisons physiques. Le choix du modèle d'interaction est le premier pas très important de la simulation. La deuxième partie du chapitre sera consacré à la description détaillée des interactions pour l'alliage Au-Si.

II.2.3 Algorithmes de la dynamique moléculaire

Il est clair que la résolution des équations du mouvement classique à partir du principe fondamental de la dynamique (II.6) pour un système de N particules couplées (en interaction) ne peut se faire que numériquement en utilisant une méthode de différences finies temporelles. Ainsi la position \mathbf{r}_i de chacune des particules du système à l'instant $t + \Delta t$ est définie à partir de la position et de ses dérivées successives à l'instant t au moyen du développement de Taylor. Pour un accroissement Δt suffisamment petit celui-ci s'écrit

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \dots + \frac{1}{n!}\frac{d^n\mathbf{r}_i(t)}{dt^n}\Delta t^n. \quad (\text{II.9})$$

Les vitesses $\mathbf{v}_i(t) = d\mathbf{r}_i(t)/dt$ sont également déduites de ce développement. Généralement, la contribution des termes d'ordre élevé est négligeable ce qui permet de tronquer le développement après quelques termes pour simplifier l'algorithme. La façon de tronquer et de recombinaison des termes du développement donne lieu à des méthodes spécifiques, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Citons les deux grandes classes d'algorithmes les plus utilisés en dynamique moléculaire : les algorithmes de types "Verlet", généralement réversibles, et les algorithmes "prédicteur-correcteur" de type Gear [Hincliffe, 2003]. Ils allient une facilité de mise en œuvre et une bonne stabilité pour des grands accroissements Δt . Dans notre étude, nous utiliserons l'algorithme Verlet dit "sous forme des vitesses" qui a été développé par Swope *et al.* en 1982 [Swope *et al.*, 1982] à partir de l'algorithme de Verlet original [Verlet, 1967]. Il se présente sous la forme

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)\Delta t^2}{m_i} \frac{1}{2}, \quad (\text{II.10})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\left[\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i}\right]\Delta t. \quad (\text{II.11})$$

La seconde équation pour les vitesses s'obtient par une combinaison des développements au second ordre de $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ et $\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t)$. Elle nécessite l'évaluation des forces aux deux instants successifs t et $t + \Delta t$. De ce fait, l'algorithme se décompose en quatre étapes pour définir l'évolution du système à chaque pas de temps :

- **Etape 1** : Calcul des positions des particules à l'instant $t + \Delta t$ par l'expression (II.10) des positions, des vitesses des particules ainsi que les forces agissant sur elles à l'instant t .

- **Etape 2** : Calcul des vitesses partielles à l'instant $t + \Delta t$, c'est-à-dire des deux premiers termes du membre de gauche dans l'expression (II.11).

- **Etape 3** : Réévaluation de la force agissant sur chaque particule à l'instant $t + \Delta t$ avec les nouvelles positions déterminées à l'étape 1.

- **Etape 4** : Calcul des vitesses complètes à l'instant $t + \Delta t$ dont l'expression est donnée par (II.11) en rajoutant le dernier terme. Le processus est recommencé à l'instant $t + 2\Delta t$, etc.

Les avantages et les inconvénients respectifs des algorithmes de Gear et de Verlet sous forme des vitesses ont été discutés par Berendsen et van Gunsteren [Berendsen & Van Gunsteren, 1986]. Nous avons choisi l'algorithme de Verlet sous forme de vitesses de par (i) sa stabilité numérique pour des pas de temps assez grands, (ii) sa simplicité et (iii) les besoins modestes en mémoire.

II.2.4 Conditions périodiques

Les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées le plus communément, avec une boîte cubique de volume $V = L^3$ voire parallélépipédique avec $V = L_x L_y L_z$ pour des raisons de commodité. Les moyens informatiques ne permettent à ce jour la simulation de systèmes que de taille très inférieure devant l'échelle macroscopique, avec un nombre d'atomes très petit devant le nombre d'Avogadro. Les tailles maximales pouvant être simulées sur des supercalculateurs actuels sont de l'ordre de 10^9 atomes ce qui correspond à une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres.

La petitesse de la taille de la boîte de simulation rend inévitable les effets de surface. L'application de *conditions aux limites périodiques* est donc une solution efficace à ce problème [Allen & Tildesley, 2000]. La boîte de simulation de côté L est dupliquée avec les particules qu'elle contient suivant toutes les directions de l'espace, comme le présente la Figure II.1 en dimension deux pour laquelle il y a 8 boîtes image. En dimension trois, il y a 26 boîtes image. Tout mouvement d'une particule dans la boîte primitive correspond un mouvement identique fictif de toutes ses images périodiques. Lorsqu'une particule sort de la boîte origine par une des faces, l'image de cette particule entre dans la boîte par la face opposée. Cela permet de garder le nombre de particules constant dans la boîte, et la masse, l'énergie et le moment cinétique sont conservés au cours de la simulation [Haile, 1997].

Même si l'application des conditions périodiques aux limites permet de considérer en principe le système comme infini et évite un biais dans le calcul des forces en éliminant les effets de bord, cela ne veut pas dire que les effets de taille sont éliminés. Une périodicité artificielle est introduite, qui peut avoir des répercussions sur les propriétés physiques extraites de la simulation. Il y a en effet une incidence non négligeable lorsque les phénomènes physiques, soit ont une extension spatiale supérieure à la taille L de la boîte de simulation primitive, soit ont une extension temporelle ou sont observés sur un temps supérieur au temps caractéristique

$$\tau_s = \frac{1}{v_s} \left(\frac{N}{\rho} \right)^{1/3}$$

pour un système de densité ρ et dont la vitesse de propagation du son est v_s . En fait, τ_s correspond au temps que met une onde acoustique pour traverser la boîte de simulation.

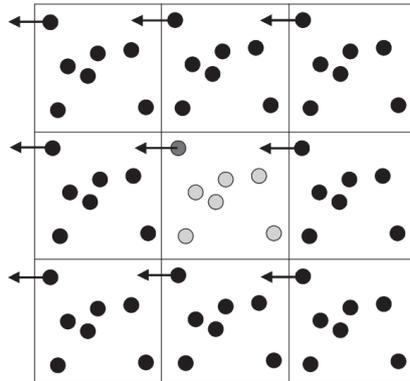


Figure II.1. Les conditions périodiques aux limites. Les boîtes et les atomes images (en noir) qui entourent la boîte origine (en gris) sont dans une configuration identique mais translatés d'une longueur de boîte dans toutes les directions.

L'application des conditions aux limites introduit malheureusement la possibilité d'interaction d'une particule avec ses propres images périodiques, ou alors avec d'autres particules et leurs images simultanément. C'est un effet qu'il faut supprimer afin éviter de fausser le calcul des interactions. Metropolis *et al.* ont introduit pour la première fois, en 1953, une convention dite de l'image minimum [Metropolis *et al.*, 1953]. Cette technique consiste à ne comptabiliser, pour chaque particule, que les forces provenant de ses voisines situées dans une zone fictive centrée sur elle et de taille identique à la boîte de simulation.

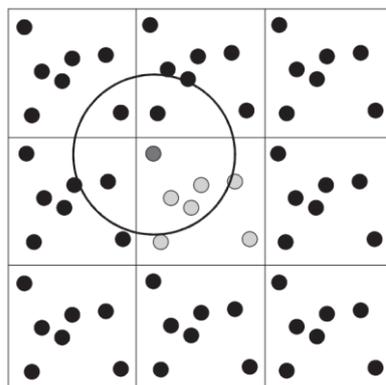


Figure II.2 Calcul des interactions sur la particule gris foncé en utilisant la méthode du rayon coupure et l'image minimum. Uniquement les particules dans la sphère du rayon coupure sont prises en compte.

La mise en place de conditions périodiques avec la convention de l'image minimum impose alors que la taille de boîte ne doit pas être inférieure à deux fois la portée des interactions afin d'éviter un double comptage des forces comme le montre la Figure II.2. Numériquement, la portée des interactions est contrôlée en utilisant *un rayon de coupure*, r_c , au-delà duquel les forces sont considérées comme négligeables. Ne seront donc comptabilisées que les forces entre les atomes se trouvant à une distance inférieure à r_c . Les modèles d'interactions mis en œuvre pour le système Au-Si sont de courte portée, avec $r_c < 6 \text{ \AA}$, autorisant l'utilisation d'une large gamme de tailles de boîtes de simulation, les plus petites étant de l'ordre de 100 atomes pour les phases denses.

II.2.5 Ajustement des conditions thermodynamiques en DM

Les équations du mouvement fondées sur le principe fondamental de la dynamique exposées dans la section II.2.1 et leur mise en œuvre numérique au moyen des différences finies traitées dans la section II.2.3 ne s'appliquent directement que pour des systèmes isolés. Au cours d'une simulation, l'énergie est alors la quantité conservée, et l'ensemble micro-canonique (NVE) est considéré comme l'ensemble naturel de la simulation de dynamique moléculaire. En conséquence, les paramètres thermodynamiques comme la température T ou la pression P ne peuvent pas être contrôlés. Il est souhaitable alors d'étendre le schéma des différences finies initial pour réaliser ce contrôle et pouvoir travailler dans d'autres ensembles thermodynamiques comme l'ensemble canonique (NVT), l'ensemble isobare-isoenthalpique (NPH) ou l'ensemble isobare-isotherme (NPT). Il existe plusieurs techniques de contrôle [Grotendorst, 2002; Rapaport, 2004] :

- ***Le contrôle différentiel.*** Les paramètres thermodynamiques sont fixés à la valeur prescrite et aucune fluctuation autour de la valeur moyenne ne peut se produire [Woodcock & Singer, 1971].

- ***Le contrôle proportionnel.*** Les paramètres thermodynamiques sont contrôlés au travers des variables dynamiques à savoir les positions et les vitesses. Les paramètres sont corrigés à chaque étape par l'intermédiaire d'une constante de couplage qui s'applique aux vitesses et aux positions instantanées. La constante de couplage est déterminée à chaque pas à partir de l'écart entre la valeur instantanée du paramètre en question et de sa consigne [Berendsen & Van Gunsteren, 1986].

- ***Le contrôle intégral.*** L'hamiltonien du système est étendu en introduisant de nouvelles variables dynamiques représentant l'influence du milieu extérieur sur le système (volume, température). L'évolution temporelle est déterminée par les équations du mouvement de l'hamiltonien étendu au même titre que les positions et les vitesses des atomes [Andersen, 1980].

- ***Le contrôle stochastique.*** Pour contrôler une propriété thermodynamique donnée, ses variables associées sont modifiées aléatoirement au cours de la simulation. Par exemple la température du système est contrôlée périodiquement en

déterminant une distribution aléatoire gaussienne des vitesses autour de la valeur désirée, simulant ainsi un processus de collisions aléatoires entre les atomes du système et les atomes fictifs d'un thermostat.

Dans nos travaux, nous serons amenés à réaliser des simulations dans les ensembles NVT et NPT. Nous utiliserons un contrôle intégral de la température et du volume au moyen de l'algorithme développé par Nosé et Hoover [Nosé, 1984b; Nosé, 1984a], qui est la méthode la plus populaire à l'heure actuelle.

II.2.6 Déroulement d'une simulation de DM

Une simulation de dynamique moléculaire est similaire à une démarche expérimentale. En effet, en DM, il y a une préparation de l'échantillon qui consiste à considérer N particules à placer dans une boîte de simulation avec une géométrie particulière et à leur affecter des positions et une distribution initiale de vitesses. Le déroulement de l'expérience consiste ensuite à construire la trajectoire du système dans son espace des phases, en contrôlant les conditions thermodynamiques. Lorsque le système est à l'équilibre, les propriétés microscopiques ou macroscopiques, qui fluctuent autour de leurs valeurs moyennes et entachées donc d'incertitudes proportionnelles à $1/\sqrt{N}$, sont collectées pour un traitement ultérieur. Les problèmes qui peuvent survenir lors d'une simulation sont également de même nature que ceux qui se produisent pendant une expérience réelle : une préparation incorrecte de l'échantillon, des mesures trop brèves ou trop longues, un changement irréversible vers un état non souhaité, etc. Détaillons les différentes étapes de ce déroulement :

Conditions initiales. Celles-ci sont nécessaires au démarrage de la méthode de différences finies et il faut fournir un jeu de positions et de vitesses pour tous les atomes. D'autre part, pour les besoins de l'expérience numérique, il est utile de fournir des positions selon une structure particulière voulue (aléatoire, cristalline, composite, etc...) ou prises d'une simulation précédente. Les vitesses peuvent être choisies nulles ou générées aléatoirement selon une distribution gaussienne à la température désirée [Haile, 1997] :

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \quad (\text{II.12})$$

où $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, ce qui facilitera la mise à l'équilibre.

Pas de temps. C'est un paramètre crucial de la simulation. La méthode des différences finies fondée sur un développement de Taylor suppose un pas de temps Δt suffisamment faible pour des questions de stabilité de l'algorithme. Cependant, un pas trop petit engendre des temps de simulation prohibitifs pour avoir une portion suffisante de la trajectoire de phases. En revanche, l'utilisation d'un pas de temps trop grand, dans le but

d'optimiser le temps de calcul, peut générer des instabilités numériques et empêcher parfois de capturer correctement le mouvement vibratoire des atomes. Il ne permet donc pas de décrire correctement la physique du système. Par ailleurs, la valeur adoptée doit être inférieure au temps de relaxation τ du système dans les états ordinaires de la matière, qui est typiquement compris entre 10^{-13} s et 10^{-12} s. Dans la grande majorité des cas, des valeurs comprises entre 10^{-15} s et 10^{-14} s représentent un bon compromis.

Thermalisation. L'état initial du système est généralement hors équilibre et il faut un certain nombre de pas de temps de simulation pour que le système puisse réaliser sa marche vers son état d'équilibre, compte tenu des paramètres thermodynamiques imposés. La période pendant laquelle les propriétés physiques évoluent vers une valeur stationnaire est appelée la thermalisation. Le système est considéré comme avoir atteint un état d'équilibre lorsqu'il satisfait au moins les cinq conditions suivantes [Haile, 1997] :

- Les grandeurs conservées du système doivent être stationnaires.
- Chaque composante cartésienne des vitesses doit décrire la distribution de Maxwell.
- Pour un état thermodynamique donné, les moyennes des propriétés thermodynamiques doivent être reproductibles quand la simulation est répétée plusieurs fois avec différentes conditions initiales compatibles.
- La valeur moyenne des propriétés doivent être stables lorsque le système est soumis à de petites perturbations.
- Si le système est divisé en différentes sous-parties, la moyenne dans le temps pour chaque propriété intensive doit être la même dans chaque sous-partie.

Production. Le calcul des propriétés peut être réalisé lorsque le système arrive à son état d'équilibre. Ceci se fait en continuant la simulation sur une portion de trajectoire de phase suffisante pour réaliser une analyse statistique : c'est la période de production. Souvent, lors de cette étape, les positions et vitesses des particules ainsi que d'autres quantités calculées directement lors de la simulation sont sauvegardées pour une analyse ultérieure, dite en post-traitement. Nous reviendrons dans la section II.3 sur le calcul concret des propriétés physiques qui sont d'un intérêt pour ce travail.

II.2.7 Optimisation de la simulation : listes, cellules et algorithmes parallèles

A ce stade, nous avons présenté la simulation de dynamique moléculaire de manière conceptuelle. Néanmoins, d'un point de vue pratique, il s'avère que la résolution des équations du mouvement de N particules en interactions possède une complexité en $O(N^2)$ pour des interactions de paires et en $O(N^3)$, pour des interactions à trois corps, etc. Le calcul des forces représentant plus de 90 % du temps de calcul. Deux techniques

permettent de rendre la complexité linéaire, c'est-à-dire en $O(N)$. Ce sont "*les listes de Verlet*" et "*les cellules liées*", qui sont fondées sur le principe d'interaction de courte portée avec la possibilité d'utiliser un rayon de coupure r_C .

La première, proposée par Verlet en 1967, part du principe, que l'environnement des particules dans une sphère de rayon r_L légèrement supérieur au rayon de coupure r_C (~10%) ne varie pas dans un laps de temps d'environ une dizaine de pas de temps [Verlet, 1967]. Cela permet d'établir pour chaque particule une liste de voisines susceptibles d'interagir qui ne sera renouvelée que lorsqu'une particule entre ou sort de cette sphère de rayon r_L . C'est l'utilisation de cette liste, plutôt que la recherche systématique de voisins à chaque pas, qui rend linéaire la complexité du calcul des forces.

La deuxième technique, proposée par Hockney et Eastwood en 1981, consiste à décomposer la boîte de simulation en un nombre entier de cellules cubiques de côté D légèrement plus grand que r_C [Hockney & Eastwood, 1989]. Le calcul des interactions est limité aux particules dans une même cellule et dans les cellules adjacentes qui sont listées préalablement et une fois pour toute avant le démarrage de la simulation. C'est la liste des cellules liées. Au gré des mouvements dans l'espace, les particules sont réaffectées en temps réel à de nouvelles cellules.

Les algorithmes parallèles de dynamique moléculaire sont nés avec l'apparition des supercalculateurs à mémoire distribuée dans les années 1990 qui mettent en œuvre plusieurs processeurs, et avec le besoin de traiter des systèmes plus complexes mettant en jeu un très grand nombre de particules. Etant donné que l'algorithme est élaboré pour p processeurs, l'un d'entre eux jouera le rôle de maître et gèrera l'exécution globale de l'algorithme en affectant les tâches à tous les processeurs. L'idée est alors de construire un algorithme permettant de décomposer le calcul de dynamique moléculaire en p tâches de charge équivalente, en espérant pouvoir tendre vers un temps de calcul p fois moins long, chaque processeur réalisant un p -ième du travail total. En général, il n'est pas possible d'avoir une efficacité R de 1 car la communication de données entre processeurs ralentit le calcul. Le temps de calcul t_p avec p processeurs pour un algorithme efficace a souvent une valeur $R = t_1/pt_p$ de l'ordre de 0.8 à 0.9, où t_1 est le temps de calcul avec la version séquentielle de l'algorithme. Ainsi, les meilleurs algorithmes sont ceux qui minimisent les communications.

Il existe essentiellement trois catégories d'algorithmes parallèles : la décomposition atomique, la décomposition des forces et la décomposition spatiale.

- **La décomposition atomique.** A chaque processeur est assigné un groupe de N/p particules au début de la simulation quelque soit leur position dans la boîte. Au cours du temps, les particules gérées par un processeur bougent donc à chaque pas du temps, chaque processeur doit recevoir les nouvelles positions des particules de tous les autres processeurs pour calculer les forces.

- **La décomposition des forces.** La matrice des forces de chaque paire ou triplet de particules est décomposée en p sous-blocs, chacun étant assigné à un processeur. Comme pour la décomposition atomique, la transmission des informations (toutes les positions) pour le calcul des forces est nécessaire.

- **La décomposition spatiale.** La boîte simulation est divisée en p sous-boîtes, appelés parfois domaines, chacune étant assignée à un processeur. A chaque pas de temps, chaque processeur calcule les forces et met à jour les positions et les vitesses des particules positionnées dans le domaine qui lui est affecté. Le calcul des forces est local, le processeur n'ayant besoin que des positions des particules dans son domaine et dans les domaines voisins, ce qui limite grandement les transmissions de données entre processeurs. C'est un avantage par rapport aux deux autres méthodes de décomposition, en effectuant essentiellement des communications locales.

Le principe, les implémentations, les avantages et les désavantages sont présentés en détail par Plimpton en 1995 [Plimpton, 1995; Camp *et al.*, 1994]. Nous utilisons dans notre étude le code massivement parallèle LAMMPS conçu par Plimpton lui-même et distribué gratuitement. Il est fondé sur un algorithme de décomposition spatiale et ses caractéristiques seront présentées en annexe. Les calculs présentés dans ce travail de thèse sont effectués dans les centres de calcul nationaux CINES¹ et IDRIS² et également sur le centre grenoblois CIMENT³.

II.3 Calcul des propriétés physiques

Dans la section précédente, nous avons exposé les concepts de la dynamique moléculaire ainsi que toutes les étapes pour réaliser une simulation. Le but de cette partie est de présenter le calcul des principales propriétés physiques utiles à partir des données produites par la simulation elle-même à savoir une portion de la trajectoire de phase de N atomes. Nous considérerons M configurations espacées par l'intervalle de temps $\Delta t^* = k\Delta t$, où k est le nombre de pas de temps entre deux configurations et représente donc notre échantillonnage.

¹ Centre Informatique National de l'enseignement supérieur.

² Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique.

³ Calcul Intensif, Modélisation, Expérimentation Numérique et Technologique.

II.3.1 Propriétés thermodynamiques

A partir de l'échantillon de configurations, considérons les propriétés thermodynamiques suivantes [Haile, 1997; Kadiri, 2001] :

- l'énergie cinétique

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2M} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(l\Delta t^*), \quad (\text{II.13})$$

- l'énergie potentielle

$$\langle U \rangle = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N [u(\mathbf{r}_{ij}(l\Delta t^*)) + \sum_{k>i>j}^N u(\mathbf{r}_{ij}(l\Delta t^*), \mathbf{r}_{jk}(l\Delta t^*), \mathbf{r}_{ik}(l\Delta t^*))] + \dots, \quad (\text{II.14})$$

- la température

$$\langle T \rangle = \frac{2 \langle K \rangle}{3 N k_B}, \quad (\text{II.15})$$

- la pression

$$\langle P \rangle = \frac{2 \langle K \rangle}{3 V} + \frac{1}{3MV} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij}(l\Delta t^*) \cdot \mathbf{F}_{ij}(l\Delta t^*). \quad (\text{II.16})$$

Nous pouvons en déduire l'énergie totale $E = K + U$ et l'enthalpie $H = E + PV$, avec V le volume de la boîte de simulation. L'expression des termes de l'énergie potentielle provient de l'équation (II.7), et les forces sont calculées par l'équation (II.4). Il faut noter que ces grandeurs peuvent être également extraites directement avec le code LAMMPS, au moyen d'un script de commande. Se reporter à l'annexe pour plus de détails.

II.3.2 Propriétés de transport atomique

Les propriétés de transport atomique comme la diffusion sont déterminées à partir du *déplacement quadratique moyen* (DQM, ou MSD¹ en anglais) qui est défini par

$$\sigma(t) = \frac{1}{MN} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_l) - \mathbf{r}_i(t_l + t)]^2, \quad (\text{II.17})$$

où t_l est une origine temporelle à partir de laquelle est calculé $\sigma(t)$. Alors que dans le solide $\sigma(t)$ est constant au cours du temps et représente l'amplitude d'oscillation des

¹ Mean Square Displacement.

atomes dans leur cage, dans le liquide $\sigma(t)$ se comporte linéairement en fonction du temps, aux temps longs (Figure II.3a), ce qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion. Le comportement de cette grandeur nous servira de critère pour déterminer si le système simulé s'est solidifié (Figure II.3b).

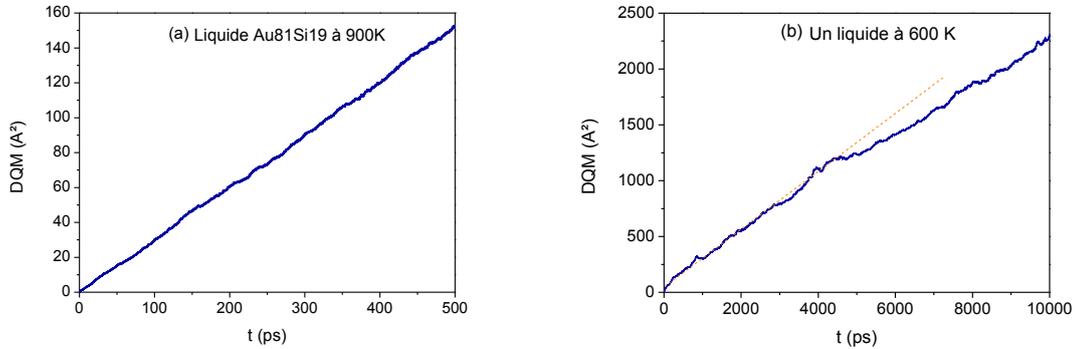


Figure II.3 Diffusion du liquide. (a) un liquide eutectique AuSi à 900 K, le déplacement quadratique moyen augmente linéairement en fonction du temps, et (b) un liquide à 600 K commence à changer d'état à partir de $t = 4000$ ps.

Le coefficient de diffusion est déduit de $\sigma(t)$ par la relation

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma(t)}{t}. \quad (\text{II.18})$$

Lorsque le régime de diffusion est établi, la fonction $\sigma(t)/t$ est constante au cours du temps (Figure II.4). Signalons que l'expression (II.18) n'est valable que pour un état équilibré¹. Si le système est en marche vers l'équilibre ou change d'état, la détermination de D n'est pas envisageable comme le montre la Figure II.3b.

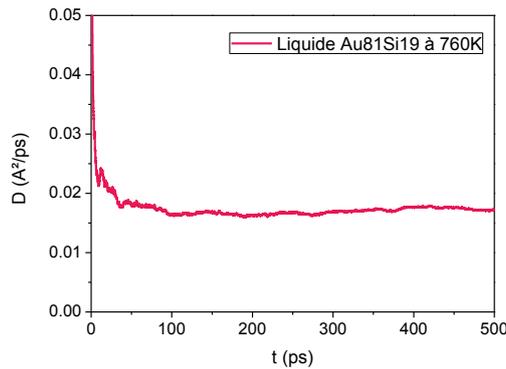


Figure II.4. La courbe de diffusion du liquide eutectique AuSi à 760 K au cours du temps. La valeur moyenne de diffusion est prise à partir de 400 ps et donne une valeur $D = 0.018 \text{ \AA}^2/\text{ps}$.

¹ L'hypothèse ergodique.

Une autre quantité dynamique représentative de la diffusion est la fonction d'auto-corrélation des vitesses $\psi(t)$ qui s'exprime de la manière suivante

$$\psi(t) = \frac{1}{MN} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t_l) \cdot \mathbf{v}_i(t_l + t). \quad (\text{II.19})$$

L'intégrale sur le temps de $\psi(t)$ permet de déterminer le coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \psi(t) dt. \quad (\text{II.20})$$

De façon plus générale, la fonction de diffusion intermédiaire $F_s(\mathbf{q}, t)$ est une fonction de corrélation dynamique qui donne des informations sur les processus dynamiques qui ont lieu dans le système pour les atomes individuels. Elle s'écrit

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t=0))} \right\rangle, \quad (\text{II.21})$$

où $\mathbf{q} = 2\pi/L (n_x, n_y, n_z)$ est un vecteur de l'espace réciproque compatible avec la taille de la boîte. De sa décroissance aux temps longs, il est possible de déterminer le temps de relaxation τ du système par la relation $F_s(\mathbf{q}, \tau) = 1/e$.

II.3.3 Propriétés structurales

Pour les systèmes désordonnés comme les liquides et les amorphes, la fonction de corrélation de paires est une quantité importante qui caractérise l'ordre à courte distance. Elle représente la probabilité de trouver les atomes voisins autour d'un atome pris comme origine en fonction de la distance. En général, la fonction de corrélation d'un système monoatomique est définie par

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}, \quad (\text{II.22})$$

où $\rho(\mathbf{u}) = \sum_i \delta(\mathbf{u} - \mathbf{R}_i)$ est la densité atomique, \mathbf{R}_i est la position de l'atome i du système. Dans un liquide ou un solide amorphe, on peut considérer en première approximation que toutes les directions sont équivalentes, ainsi $P(\mathbf{r}) = P(r)$.

La fonction $P(r)$ se compose de deux parties, une d'auto-corrélation et une de corrélation distincte telle que

$$P(r) = \delta(r) + \rho_0 g(r), \quad (\text{II.23})$$

avec ρ_0 est la densité atomique moyenne et $g(r)$ est la fonction de corrélation de paires entre deux atomes distincts.

Lorsque plusieurs espèces chimiques sont en présence, le formalisme de la fonction de corrélation se généralise aisément. Pour un système binaire nous avons

$$P_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_i} \int \rho_i(\mathbf{u}) \rho_j(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}, \quad (\text{II.24})$$

et se décompose comme suit

$$P_{ij}(r) = \delta_{ij}(r) + (g_{ij} - 1)\rho_j + \rho_j, \quad (\text{II.25})$$

où $\rho_j = c_j \rho_0$, c_j la concentration d'atomes de l'espèce j . Les $g_{ij}(r)$ sont les fonctions de corrélation de paires partielles.

D'un point de vue pratique, à partir des M configurations de l'échantillon, soit $n_{ij,l}(r)$ le nombre d'atomes de l'espèce j situés à une distance comprise entre r et $r + \Delta r$ (où Δr est l'épaisseur d'une couronne sphérique centrée sur un atome i placé à l'origine (Figure II.5). La fonction $g_{ij}(r)$ qui donne la probabilité moyenne de trouver une autre particule j dans la couronne de l'épaisseur Δr est

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{\sqrt{N_i N_j M}} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^{N_j} n_{ij,l}(r). \quad (\text{II.26})$$

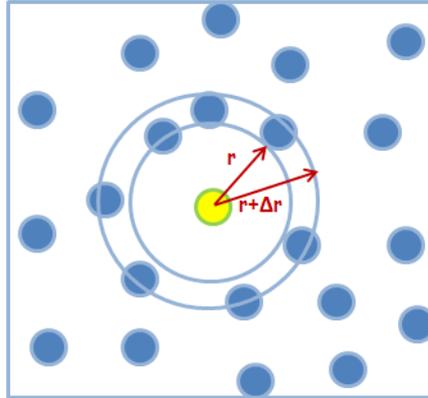


Figure II.5. Distribution des particules dans une couronne sphérique d'épaisseur Δr , centrée sur une particule placée à l'origine.

Cette moyenne est effectuée sur les N_i , N_j atomes i , j de la boîte et sur les M configurations de l'échantillon. L'épaisseur de la couronne Δr est un paramètre qu'il faut choisir judicieusement. D'une part, il doit être suffisamment petit pour avoir une description fine de $g_{ij}(r)$ et, d'autre part, il doit être grand pour minimiser le bruit statistique dû à l'échantillonnage.

Pour un cristal, les fonctions de corrélation de paires partielles $g_{ij}(r)$ montrent une succession de pics très fins à des positions bien déterminées. Dans l'état liquide et amorphe les $g_{ij}(r)$ possèdent une succession de pics plus étalés et de moins en moins marqués

lorsque la distance augmente, comme le montre la Figure II.6. Le premier pic est le plus marqué, indiquant une couche de premiers voisins relativement bien définie. Aucun atome n'est trouvé dans l'intervalle avant ce pic à cause de l'encombrement stérique entre les atomes. Le premier minimum se trouve à une distance R considérée comme la limite de la première couche de voisins et permettra de déterminer le nombre de coordination. Aux grandes distances, les $g_{ij}(r)$ possèdent des oscillations amorties autour de 1, indiquant que le système est de plus en plus désordonné.

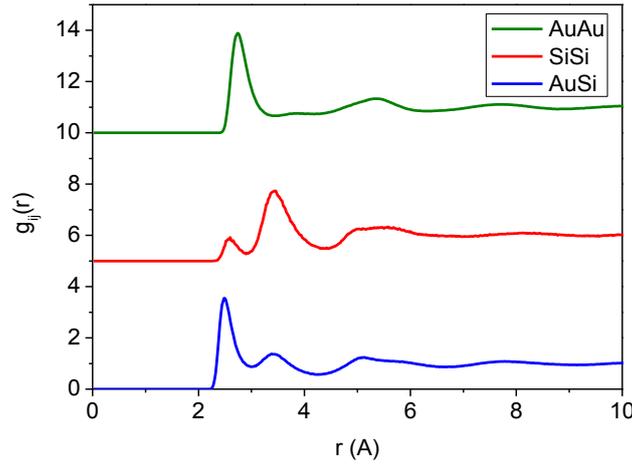


Figure II.6. Les fonctions de corrélation de paires partielles Au-Au, Si-Si et Au-Si du liquide eutectique AuSi à 760 K.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, en intégrant la fonction de distribution radiale partielle $4\pi\rho_0c_j r^2 g_{ij}(r)$ de 0 à R sur la première couche de voisins, nous obtenons les nombres de coordination partiels

$$N_{ij} = 4\pi\rho_0c_j \int_0^R r^2 g_{ij}(r) dr, \quad (\text{II.27})$$

qui fournissent les nombres de premiers voisins de type j autour de l'atome i . Il est clair que $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$ donc $c_i N_{ij} = c_j N_{ji}$.

Nous serons amenés dans le chapitre IV à étudier une interface liquide/solide et une surface liquide, qui créent une anisotropie dans une direction, disons z , perpendiculaire à l'interface et à la surface. Nous introduisons alors une fonction de corrélation de paires à deux dimensions (G2D) qui caractérise la distribution des atomes dans une couche donnée du système à la hauteur z et d'épaisseur Δz . Elle est définie par la relation

$$g_{ij}(r, z) = \frac{V}{\sqrt{N_{iz}N_{jz}}M} \frac{1}{2\pi\Delta r \cdot \Delta z} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^{N_{jz}} n_{ij,l}(r, z), \quad (\text{II.28})$$

où N_{jz} correspond au nombre d'atome j dans la couche à la hauteur z .

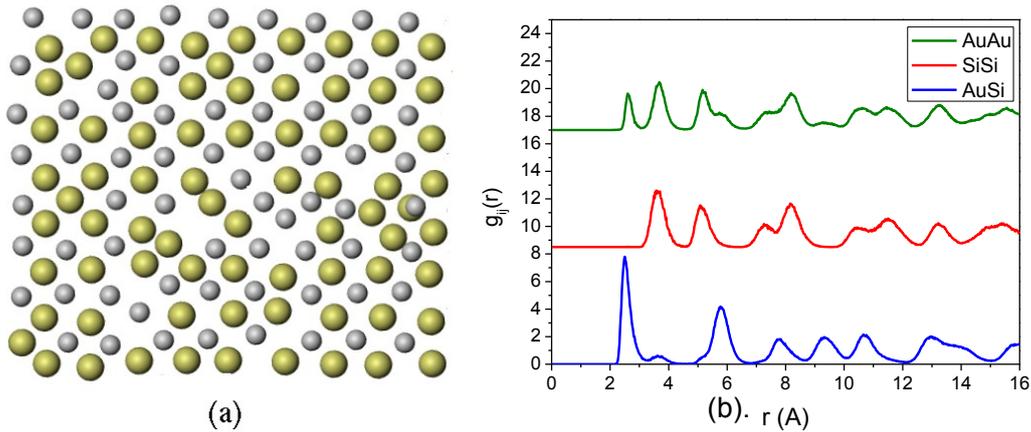


Figure II.7. (a) Une couche de l'alliage $Au_{81}Si_{19}$ à la hauteur de 133.8 \AA à 700 K , et (b) les fonctions de corrélation de paires partielles en dimension deux. La séquence des pics marqués représente la structure assez ordonnée de la couche à cette hauteur.

Le profil de densité $n(z)$ dans la direction z perpendiculaire à l'interface, quant à lui, représente la variation de densité dans la direction z et il est défini à partir du nombre N_z d'atomes d'une couche à la hauteur z et d'épaisseur Δz par

$$n(z) = \frac{N_z}{L_x L_y \Delta z}.$$

La fonction $n(z)$ montre des pics très réguliers et très marqués dans le cristal comme le montre la Figure II.8. La position et la distribution des pics représentent bien la structure en couches (monocouche ou bicouche, distance entre les couches). Dans le liquide ou le solide amorphe, le profil oscille légèrement autour de la densité moyenne (Figure II.9).

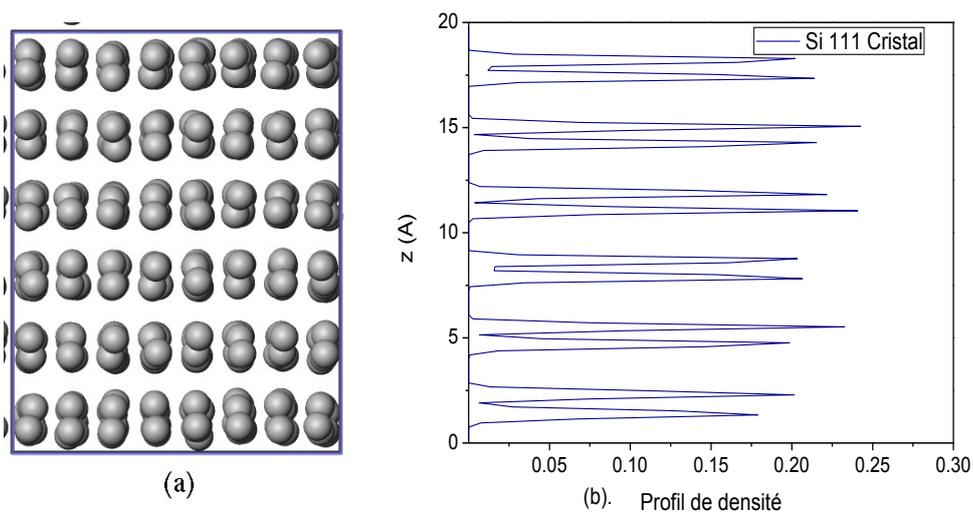


Figure II.8. (a) Cristal $Si(111)$ à une hauteur de 0 à 20 \AA , et (b) la courbe de profil correspondante avec pics très réguliers et très marqués.

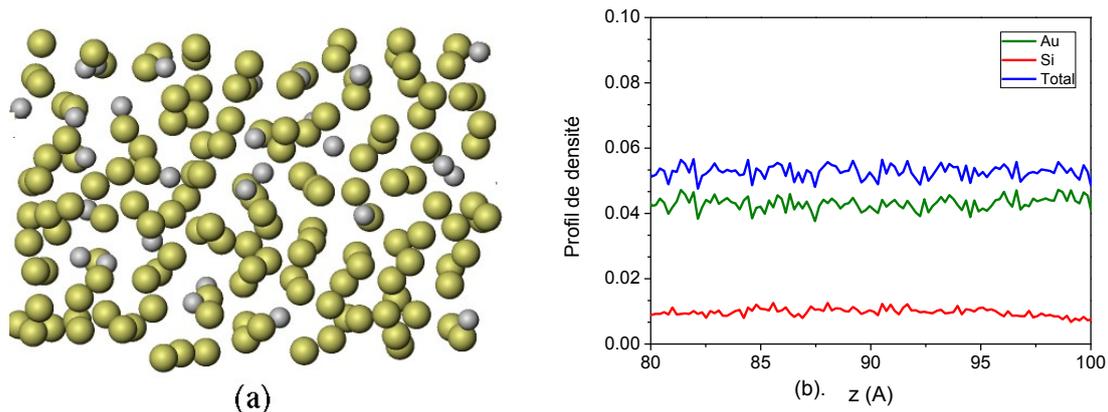


Figure II.9. (a) Une lame de liquide $Au_{81}Si_{19}$ à une hauteur de 80 Å à 100 Å, et (b) ses courbes de profil qui oscillent légèrement autour de la densité moyenne.

II.3.4 Analyse en paires liées

Une analyse des propriétés structurales plus détaillée que celles que nous venons de voir ci-dessus peut-être envisagée au moyen de l'analyse en paires liées (CNA, "*Common Neighbour Analysis*"). La CNA, proposée initialement par Blaisten-Barojas et Andersen [Blaisten-Barojas & Andersen, 1985] et développée par Honeycutt et Andersen [Honeycutt & Andersen, 1987], apporte une vision tridimensionnelle de l'environnement local du système étudié et non plus à symétrie sphérique au moyen de la fonction de corrélation de paires $g(r)$. Dans cette méthode, $g(r)$ est décomposée en ses deux premiers pics par un rayon de coupure qui correspond à la position du premier minimum, comme pour le nombre de coordination. Cette décomposition permet d'identifier des paires d'atomes liées (paires de type I) si les deux atomes sont à une distance inférieure au rayon de coupure, ou non liées (paires de type II) dans le cas contraire.

Une nomenclature des paires ainsi identifiées a été mise en place [Honeycutt & Andersen, 1987] au moyen d'une suite de quatre indices entiers,

(i) le premier indice correspond au type de paires, soit 1 pour les paires liées et 2 pour les paires non liées,

(ii) le deuxième indice correspond au nombre de premiers voisins partagés par les deux atomes de la même paire.

(iii) le troisième indice correspond au nombre d'atomes liés parmi les premiers voisins,

(iv) le quatrième indice permet de discriminer des géométries de paires différentes qui ont les trois premiers indices identiques.

La géométrie de quelques paires de base est montrée sur la Figure II.10.

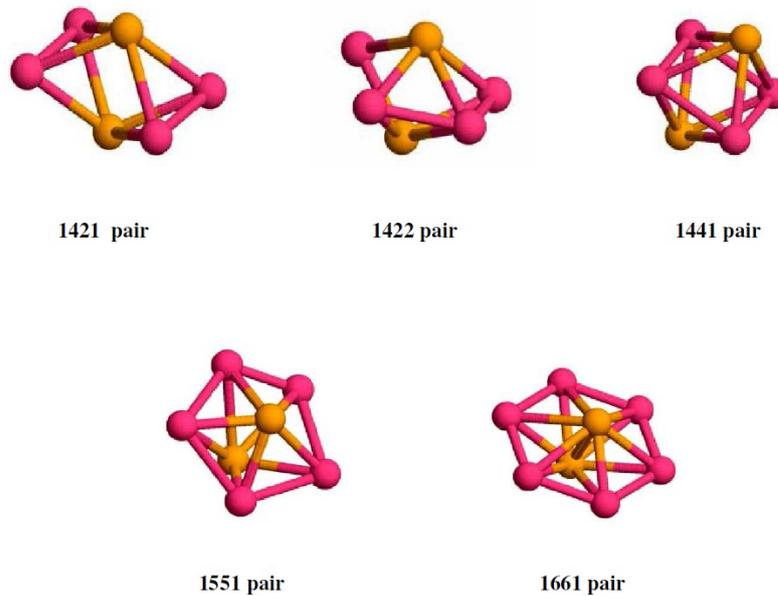


Figure II.10. Principales paires de type I dans l'analyse en paires liées.

Avec cette méthode, il est possible de caractériser l'ordre local et d'identifier les différentes structures de base connues comme la structure cubique à faces centrées (CFC), cubique centré (CC), hexagonal compact (HC), ou plus complexes tels l'ordre icosaédrique ou la phase A15 par exemple. En effet, chacune de ces structures locales possède une signature spécifique en termes d'abondance de paires, comme le montre le Tableau II.1. Par exemple, la structure CFC est caractérisée par quatre paires : 1421, 2101, 2211 et 2441. La structure HC est caractérisée par ces quatre mêmes paires mais en proportions différentes, ainsi que deux paires supplémentaires : 1422 and 2331. La signature de la structure CC se compose des paires 1441, 1661, 2101, 2211 et 2441. L'ordre icosaédrique, quant à lui, fait intervenir la paire 1551 et donc une symétrie locale d'ordre 5. D'ailleurs, l'abondance de cette paire est directement liée au degré d'ordre icosaédrique dans le système. Cet ordre icosaédrique peut être de différente nature comme l'ordre icosaédrique local, basé sur le simple icosaèdre centré à 13 atomes, qui contient les paires 1551, 1321, 2101 and 2331. Un ordre icosaédrique plus complexe peut être caractérisé, comme les polyèdres de Frank et Kasper [Frank & Kasper, 1958] qui fait intervenir la paire 1661 en plus avec des proportions 1551/1661 spécifique suivant le type de polyèdre.

Concrètement, l'analyse en paires liées se fait sur une dizaine de configurations atomiques indépendantes d'une même simulation au cours de la phase de production. L'abondance des différentes paires est déterminée pour chaque configuration au moyen d'un code spécifique développé précédemment dans le groupe. Une moyenne est ensuite effectuée sur l'ensemble des configurations choisies.

Un aspect important de cette analyse repose sur le fait que ce n'est pas la configuration à la température donnée qui est traitée mais la structure inhérente de cette configuration. Le concept de structure inhérente a été développé par Stillinger et Weber [Stillinger & Weber, 1982] permet de considérer la véritable structure d'une configuration donnée en s'affranchissant de l'agitation thermique. Chaque configuration est ramenée au minimum local de la surface d'énergie potentielle où se trouve le système en utilisant une méthode de gradient conjugué avant le traitement CNA. L'avantage de travailler sur les structures inhérentes est que le calcul des abondances de paires liées n'est pas entaché du bruit thermique et il est possible, en comparant les structures inhérentes d'une série de configurations, de voir si le système est toujours dans le même minimum local de surface d'énergie potentielle au cours de la simulation.

Tableau II.1. Abondances de paires pour les principales structures.

Paire	HC	CFC	A15	BC	Icosaèdre
1551	0.00	0.00	0.89	0.00	0.29
1541	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1431	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1421	0.50	1.00	0.00	0.00	0.00
1422	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00
1201	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1211	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1301	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1311	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1321	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71
1331	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1441	0.00	0.00	0.00	0.57	0.00
1661	0.00	0.00	0.11	0.43	0.00
2101	1.50	1.00	1.67	1.57	0.14
2211	1.50	2.00	0.33	1.71	0.00
2321	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2331	0.17	0.00	1.70	0.00	0.71
2441	0.50	0.50	0.00	0.86	0.86

II.4 Potentiel MEAM pour le système de Au et Si

Cette partie est consacrée à la présentation du formalisme des potentiels de type MEAM, et son application au système Au-Si. Dans ce cas, le potentiel doit décrire correctement la liaison métallique qui règne dans cet alliage binaire en prenant en compte le degré de covalence dû à la présence du silicium. A notre connaissance, trois potentiels ont été proposés dans la littérature pour cet alliage. Une première tentative d'un potentiel MEAM pour le système Au-Si a été publiée par Kuo et Clancy en 2004 pour la description du dépôt de goutte d'or sur un substrat de silicium [Kuo & Clancy, 2004]. Une deuxième proposition plus empirique a été faite par Dongare et Zhigilei [Dongare & Zhigilei, 2005] qui combine un potentiel EAM (Embedded Atom Model) [Daw & Baskes, 1983; Daw & Baskes, 1984] avec un potentiel à trois corps de Stillinger-Weber [Stillinger & Weber, 1985] pour tenir compte du caractère directionnel de la liaison covalente du silicium. Finalement, Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010] ont développé très récemment un potentiel MEAM par ajustement des paramètres sur les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases de Au-Si. Ce potentiel nous est apparu prometteur pour notre étude.

II.4.1 Formalisme des potentiels MEAM

Un métal possède en général une bonne conductivité thermique et électrique. Ces propriétés sont essentiellement dues au comportement d'une partie des électrons du métal, appelés les électrons de conduction. L'image schématique que l'on se fait d'un métal est celle d'un ensemble d'ions plongés dans un gaz d'électrons de conduction en interaction mutuelle faible. L'observation des propriétés de transport électronique montre que le gaz d'électrons possède un comportement presque libre, ce qui implique un couplage faible avec les ions. La modélisation de potentiels empiriques, qui, de ce fait, ne peut pas être représentée par un simple potentiel de Lennard-Jones avec l'équation (II.8), est une tâche difficile car elle doit prendre en compte la densité électronique. Une difficulté supplémentaire concerne la modélisation d'une liaison covalente due au silicium qui se superpose à la liaison métallique.

En 1983, Daw et Baskes [Daw & Baskes, 1983; Daw & Baskes, 1984] ont développé un formalisme de description des interactions dans les métaux fondé sur un concept de réponse de la densité électronique à un atome plongé dans le métal. C'est la méthode de l'atome entouré ou "*Embedded Atom Model*" (EAM) dans laquelle l'énergie potentielle est obtenue comme la somme des énergies requises pour placer les atomes individuels dans le métal [Daw & Baskes, 1984]

$$E = \sum_i \left(F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \right). \quad (\text{II.29})$$

Elle est exprimée en termes de la densité électronique liée au site ρ_i par l'intermédiaire de la fonction $F(\rho_i)$ qui s'exprime à partir de l'équation d'état [Baskes, 1987] comme

$$F(\rho_i) = AE_c \frac{\rho_i}{\rho^0} \ln \frac{\rho_i}{\rho^0}, \quad (\text{II.30})$$

et d'un potentiel d'interaction de paire $\phi(R_{ij})$. La densité électronique ρ_i est obtenue par superposition de toutes les densités électroniques $f(R_{ij})$ des atomes voisins j lorsque l'atome i est plongé dans le métal

$$\rho(R_{ij}) = \sum_{j \neq i} f(R_{ij}). \quad (\text{II.31})$$

La fonction $F(\rho_i)$ représente alors l'énergie nécessaire à la cohésion du métal et la densité électronique ρ_i est représentative des électrons prenant part aux liaisons métalliques localement. L'environnement atomique local pouvant être différent d'un site à l'autre, ce formalisme est multi-corps ("*many-body*") par essence.

Les potentiels de type EAM ont permis de décrire un bon nombre de propriétés des métaux à structure CFC, des métaux de transition avec une bande d presque remplie, ainsi que de certains alliages [Daw & Baskes, 1983; Daw & Baskes, 1984]. Une extension du formalisme EAM a été proposée pour la structure BCC [R. A. Johnson & D. J. Oh, 1989; Adams & Foiles, 1990], et HCP [Daw *et al.*, 1993; Cherne *et al.*, 2002] mais avec un succès limité. Ceci est dû au caractère non directionnel de l'expression de densité électronique. En effet $f(R_{ij})$ dans l'expression du potentiel n'est une fonction que de la distance R_{ij} , les fonctions $F(\rho_i)$ et le potentiel de paire étant alors à symétrie sphérique. Cette approche ne permet donc pas de prendre toutes les spécificités des structures électroniques des éléments chimiques [Fan, 2011].

Baskes *et al.* en 1989 ont proposé une extension du formalisme EAM dans un premier temps pour les cas particuliers de Si et Ge [Baskes *et al.*, 1989]. Le potentiel modifié (MEAM) prend en compte les caractéristiques directionnelles de la liaison chimique avec une dépendance angulaire explicite de la densité électronique locale, que nous expliciterons ci-dessous. Des améliorations ont été proposées au cours du temps en modifiant l'expression de la densité électronique, la façon de recombinaison des densités électroniques locales [Baskes, 1992; Baskes, 1999], en mettant en place un facteur d'écrantage pour limiter la portée des interactions [Baskes, 1992; Baskes, 1997] et en prenant en compte les seconds voisins dans le calcul des interactions [B.-J. Lee & Baskes, 2000; B.-J. Lee *et al.*, 2001].

II.4.2 Expression du potentiel MEAM

Nous en venons maintenant à la présentation des expressions mathématiques du potentiel MEAM dans la version utilisée pour l'alliage Au-Si dans ce travail. L'énergie potentielle en MEAM [Baskes, 1992; B.-J. Lee, 2007; Ryu & Cai, 2010] est sensiblement la même que pour l'EAM ci-dessus

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij}) \right], \quad (\text{II.32})$$

où $F_i(\bar{\rho}_i)$ est la fonction dépendant de la densité pour l'atome de type i avec la densité électronique modifiée $\bar{\rho}_i$. S_{ij} et $\phi_{ij}(R_{ij})$ sont respectivement le facteur d'écrantage et le potentiel d'interaction de paire entre les atomes de type i et de type j séparés par une distance R_{ij} . Explicitons maintenant les différents termes de l'expression (II.32).

La fonction dépendant de la densité s'écrit de la manière suivante

$$F_i(\bar{\rho}_i) = AE_c \frac{\bar{\rho}_i}{\bar{\rho}^0} \ln \frac{\bar{\rho}_i}{\bar{\rho}^0}, \quad (\text{II.33})$$

où A est un paramètre ajustable, E_c est l'énergie cohésive, $\bar{\rho}^0$ est la densité électronique pour une structure de référence, dans laquelle les atomes individuels sont aux positions exactes de la maille. Habituellement, ou lorsque cela est possible, la structure de référence est prise comme la structure à l'équilibre du système à 0 K. La densité électronique $\bar{\rho}_i$ se compose de la densité électronique partielle à symétrie sphérique $\rho_i^{(0)}$ et des contributions angulaires $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$, $\rho_i^{(3)}$ données par les expressions suivantes,

$$\left(\rho_i^{(0)} \right)^2 = \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (\text{II.34})$$

$$\left(\rho_i^{(1)} \right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (\text{II.35})$$

$$\left(\rho_i^{(2)} \right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta}}{R_{ij}^2} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (\text{II.36})$$

$$\left(\rho_i^{(3)} \right)^2 = \sum_{\lambda, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\lambda} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma}}{R_{ij}^3} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\lambda} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\lambda}}{R_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2. \quad (\text{II.37})$$

Dans les relations ci-dessus, les fonctions $\rho_j^{a(h)}$ ($h = 0..3$) représentent la densité électronique de l'atome j situé à la distance R_{ij} de l'atome i . R_{ij}^{λ} est la composante λ de R_{ij} , avec $\lambda = x, y$ ou z . Dans l'expression de $(\rho_i^{(3)})^2$ il est tenu compte de l'orthogonalité

des densités électroniques partielles développées sur les polynômes de Legendre [Baskes, 1999]. Il existe plusieurs manières de recombinaison des densités électroniques moyennes [Baskes, 1997]. Une forme largement utilisée est la suivante

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma_i) \quad (\text{II.38})$$

où

$$G(\Gamma_i) = \frac{2}{1 + e^{-\Gamma_i}} \quad (\text{II.39})$$

avec

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^3 t_i^{(h)} \left[\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}} \right]. \quad (\text{II.40})$$

Les $t_i^{(h)}$ sont des paramètres ajustables qui dépendent de l'élément chimique considéré. Les densités électroniques atomiques $\rho_j^{a(h)}$ sont supposées diminuer exponentiellement en fonction de la distance R , c'est-à-dire

$$\rho_j^{a(h)}(R) = \exp[-\beta^{(h)}(R/R_e - 1)], \quad (\text{II.41})$$

où les $\beta^{(h)}$ sont des paramètres ajustables qui dépendent également de l'élément chimique considéré, et R_e est la distance des premiers voisins dans la structure de référence choisie.

Le potentiel d'interaction de paire dans l'expression (II.32) est déterminé indirectement *via* l'énergie totale par atome et la fonction dépendant de la densité électronique. Si la somme des termes d'interaction de paire est prise sur les premiers voisins à la distance R , l'énergie potentielle prend la forme dite 1NN ("*first nearest neighbour*")

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + (Z_1/2)\phi(R), \quad (\text{II.42})$$

où Z_1 est le nombre d'atomes en premiers voisins. Par exemple, $Z_1 = 12$ pour la structure de référence CFC de l'or, $Z_1 = 4$ pour la structure de référence diamant du silicium. Si la somme des termes d'interaction de paire est étendue aux seconds voisins et en supposant que tous les atomes ont le même environnement, l'énergie atomique totale [B.-J. Lee & Baskes, 2000; B.-J. Lee *et al.*, 2001] prend la forme dite 2NN ("*second nearest neighbour*"),

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + (Z_1/2)\phi(R) + (Z_2 S/2)\phi(aR). \quad (\text{II.43})$$

Dans l'équation (II.43), Z_2 est le nombre d'atomes en position de seconds voisins, S est le facteur d'écrantage pour les interactions 2NN (celui pour les interactions 1NN est égale 1) et a est le ratio entre les distances 2NN et 1NN, R étant toujours la distance des premiers voisins.

L'énergie totale d'une structure de référence peut être obtenue à la température 0 K à partir de l'équation d'état universelle de Rose,

$$E^u(R) = -E_c[1 + a^* + fa^{*3}/(R/R_e)]e^{-a^*}, \quad (\text{II.44})$$

une forme qui est utilisée dans le formalisme 1NN. Pour 2NN le facteur $f/(R/R_e)$, où f est un paramètre dépendant de l'élément considéré, est remplacé par un simple paramètre d ne dépendant pas de la distance R . Dans l'expression (II.44),

$$a^* = \alpha(R/R_e - 1), \quad (\text{II.45})$$

avec

$$\alpha = (9B\Omega/E_c)^{1/2}, \quad (\text{II.46})$$

où B est le module de compressibilité et Ω est le volume atomique à l'équilibre dans la structure de référence de l'élément considéré. Bien que d'autres formes que l'expression (II.44) existent, nous n'utilisons dans notre étude que cette expression qui correspond au formalisme 2NN [B.-J. Lee & Baskes, 2000; B.-J. Lee *et al.*, 2003]. Notons que dans les versions récentes du code LAMMPS cette forme est définie par défaut¹.

En principe, le potentiel d'interaction de paire $\phi(R)$ peut être obtenu à partir des deux équations (II.43) et (II.44). Cependant $\phi(R)$ apparaît deux fois dans l'équation (II.43), ce qui nous amène à introduire une autre fonction $\psi(R)$ donnée par

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + (Z_1/2)\psi(R) \quad (\text{II.47})$$

où

$$\psi(R) = \phi(R) + (Z_2S/Z_1)\phi(aR). \quad (\text{II.48})$$

A partir de l'équation (II.47),

$$\psi(R) = \frac{2}{Z_1} [E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]], \quad (\text{II.49})$$

le potentiel d'interaction de paire prend alors la forme suivante

$$\phi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n \left(\frac{Z_2S}{Z_1}\right)^n \psi(a^n R). \quad (\text{II.50})$$

La somme sur n est effectuée jusqu'à la convergence vers la valeur de l'énergie potentielle pour la structure de référence.

Le facteur d'écrantage S_{ij} a été proposé par Baskes [Baskes, 1992] pour palier les effets de la troncature du potentiel. Une fonction d'écrantage des interactions à plusieurs corps a été nécessaire. Considérons alors deux atomes indicés i et k , leur interaction est écrantée par un facteur S_{ik} , qui dépend de la distribution des voisins communs j aux atomes i et k ,

¹ The "Pair_style MEAM command" in LAMMPS : http://lammps.sandia.gov/doc/pair_meam.html.

$$S_{ij} = \prod_{j \neq i, k} S_{ijk}. \quad (\text{II.51})$$

La forme de S_{ijk} est construite à partir de l'idée que plus l'atome j est proche du segment de droite formé par les atomes i et k , plus l'interaction entre i et k est écrantée. Dans le plan formé par les trois atomes, un système de coordonnées locales (O, X, Y) dont l'axe OX coïncide avec le segment i et k et l'origine O du repère est le milieu du segment $[i, k]$ (Voir la Figure II.11). Soit r_{ik} la distance entre les atomes i et k , les coordonnées réduites dans ce nouveau repère sont $X = x/r_{ik}$ et $Y = y/R_{ik}$. L'ensemble des ellipses passant par les atomes i et k ont pour équation

$$X^2 + \frac{Y^2}{C} = \frac{1}{4}. \quad (\text{II.52})$$

Le paramètre C contrôle l'extension d'ellipse suivant l'axe OY . Lorsque les ellipses passent par l'atome j , la constante C s'écrit

$$C = \frac{2(X_{ij} + X_{jk}) - (X_{ij} - X_{jk})^2 - 1}{1 - (X_{ij} - X_{jk})^2}, \quad (\text{II.53})$$

avec $X_{ij} = (r_{ij}/r_{ik})^2$ et $X_{jk} = (r_{jk}/r_{ik})^2$. Le facteur d'écrantage S_{ijk} est exprimé par deux paramètres C_{\max} et C_{\min} . Si l'atome j est à l'extérieur de l'ellipse $C = C_{\max}$, l'interaction entre les deux atomes considérés n'est pas écrantée, alors $S_{ijk} = 1$. Si l'atome j est à l'intérieur de l'ellipse $C = C_{\min}$, l'interaction est écrantée totalement par l'atome j , soit $S_{ijk} = 0$. Dans l'espace entre les deux ellipses limites, l'interaction est partiellement écrantée, alors S_{ijk} prend des valeurs comprises entre 0 et 1 données par

$$S_{ijk} = f_c\left(\frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}}\right), \quad (\text{II.54})$$

avec

$$f_c(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 1 \\ (1 - (1 - x^4))^2 & 0 < x < 1. \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

qui assure la continuité et la dérivabilité de S_{ijk} quelque que soit la valeur de X . La Figure II.11 illustre cette construction géométrique pour trois ellipses avec différentes valeurs de C .

Dans la grande majorité des cas, C_{\max} prend la valeur par défaut 2.8 pour assurer que toutes les interactions en premiers voisins ne sont jamais écrantées, même pour les grandes fluctuations thermiques. Pour C_{\min} , une valeur de 2.0 implique que, dans toutes les structures cristallines, les interactions avec les seconds voisins (2NN) sont toujours écrantées par un autre atome [B.-J. Lee *et al.*, 2001; Ryu *et al.*, 2009]. Dans le schéma 2NN, C_{\min} prend des valeurs bien plus petites, parfois inférieures à 0.8.

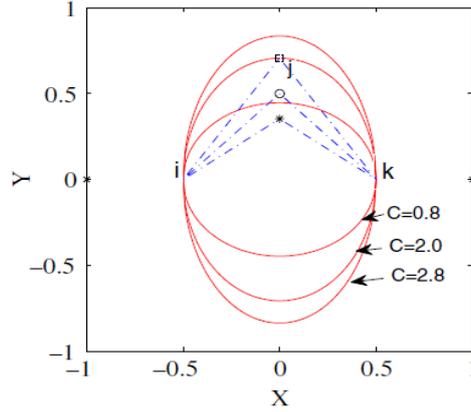


Figure II.11. Les ellipses passant les atomes i , j et k , définis par l'équation (II.52) pour les valeurs $C = 0.8, 2.0$ et 2.8 [Ryu *et al.*, 2009].

II.4.3 Paramètres du potentiel pour l'alliage Au-Si

Le potentiel MEAM de Ryu et Cai [Ryu *et al.*, 2009] comprend les potentiels de l'or et du silicium purs ainsi que le terme croisé Au-Si. Ce dernier a été construit avec l'objectif principal de reproduire le diagramme de phases binaire Au-Si.

En ce qui concerne le silicium, le potentiel utilisé se fonde essentiellement sur celui de Baskes [Baskes, 1992] avec quelques améliorations qui ont été apportées très récemment [Ryu *et al.*, 2009]. Le formalisme 2NN du potentiel a été utilisé avec une équation universelle d'état modifiée qui fait intervenir une correction à l'ordre 4 en a^* :

$$E^u(R) = -E_c \left(1 + a^* + da^{*3} + \gamma a^{*4} e^{-\theta a^{*2}} / r \right) \exp(-a^*), \quad (\text{II.56})$$

où $d = 0$, $\gamma = -0.36 \text{ \AA}$ et $\theta = 16.0$. Grâce à cette correction, le point de fusion, la chaleur latente de fusion sont plus proches des valeurs expérimentales et le coefficient de diffusion est amélioré [Ryu *et al.*, 2009]. De plus, la courbe d'énergie de défaut d'empilement qui en résulte est en meilleur accord avec les résultats *ab initio*. Par ailleurs, l'expression (II.39) est utilisée pour décrire la fonction $G(\Gamma_i)$.

Quinze paramètres fondamentaux ont dû être fixés pour chaque élément pur :

- quatre paramètres (E_c, R_e, α, f (ou d)) pour l'équation universelle d'état déterminés sur les données expérimentales et *ab initio* de la structure de référence,
- huit paramètres ($\beta^{(h)}$ et $t^{(h)}, h = 0..3$). Le $t^{(0)} = 1$ pour la densité électronique du potentiel MEAM,
- le paramètre A pour la fonction F dépendant de la densité,
- et enfin deux paramètres (C_{\max}, C_{\min}) pour le facteur d'écrantage.

Les valeurs obtenues pour le silicium sont rassemblées dans le Tableau II.2. Pour le silicium, la structure diamant a été choisie et les trois paramètres E_c , R_e , α de l'équation d'état prennent les valeurs expérimentales de l'énergie de sublimation pour E_c , la distance des premiers voisins pour R_e et le module de compressibilité pour α [Baskes, 1992]. La valeur de A pour les éléments solides est déterminé pour reproduire la différence des énergies du réseau CFC et du réseau CC [Baskes, 1992]. En ce qui concerne la densité électronique, les $\beta^{(h)}$ et $t^{(2)}$ sont ajustés sur les valeurs expérimentales des constantes de cisaillement, $t^{(3)}$ sur l'énergie de défaut d'empilement expérimentale et $t^{(1)}$ sur l'énergie de formation de la lacune. Le paramètre d'écrantage C_{\max} prend la valeur habituelle de 2.8 et la valeur de C_{\min} est choisie pour éviter les oscillations artificielles dans la courbe d'énergie de défaut d'empilement sans modifier de façon importante le volume d'équilibre de la phase liquide.

Finalement, l'expression (II.56) de l'équation d'état n'est pas implémentée dans le code LAMMPS. La relation (II.44) est l'expression disponible la plus proche de (II.56). La Figure II.12 montre qu'il est possible de déterminer une valeur de $f (= 0.0021)$ dans l'équation (II.44) qui permet de reproduire avec une très bonne précision la relation (II.56) par un ajustement des moindres carrés.

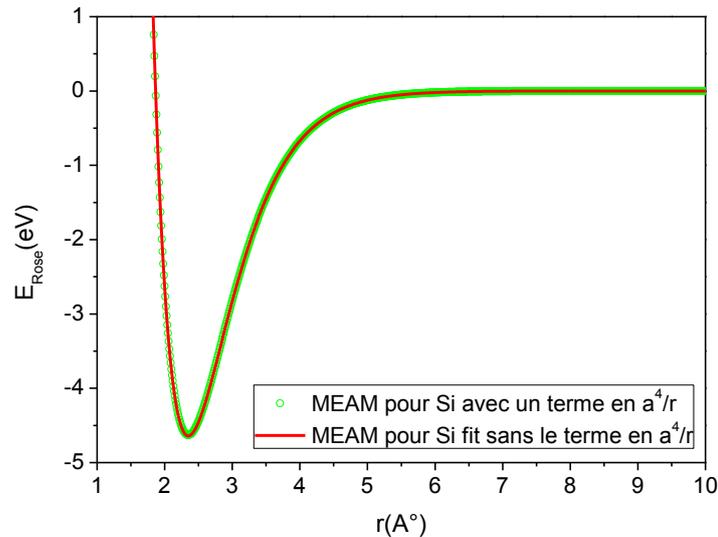


Figure II.12. Potentiel 2NN MEAM proposé par Ryu et Cai [Ryu et al., 2009] pour le silicium. Courbe de l'équation universelle d'état présentée par l'équation (II.56) (en vert) et celle correspondante sans le terme en a^4/r (en rouge) obtenue en faisant un ajustement de l'équation (II.44).

Tableau II.2. Paramètres du potentiel MEAM pour l'or et le silicium purs.

	E_c (eV)	R_e (Å)	α	A_i	a_{lat} (Å)	f	C_{max}	C_{min}
Au	3.93	2.88	6.60	1.00	4.073	0.0800	2.80	0.80
Si	4.63	2.35	4.87	1.00	5.431	0.0021	2.80	1.85

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$
Au	5.77	2.20	6.00	2.20	2.90	1.64	2.00
Si	4.40	5.50	5.50	5.50	2.05	4.47	-1.80

La méthodologie de détermination des paramètres pour l'or est semblable à celle utilisée pour le silicium. La structure de référence CFC est choisie avec une constante de maille a_{lat} fixée à 4.073 [Ryu & Cai, 2010]. Les valeurs ajustées des paramètres sont rassemblées dans le Tableau II.2.

Comme pour le silicium, la valeur de f dans l'expression (II.44) pour l'or a dû être ajustée par les moindres carrés pour reproduire au mieux la forme (II.56) avec $\gamma = -0.182$ Å et $\theta = 4.0$ [Ryu *et al.*, 2009]. Nous obtenons une valeur du paramètre $f = 0.08$. Comme le montre la Figure II.13 un très bon accord est obtenu.

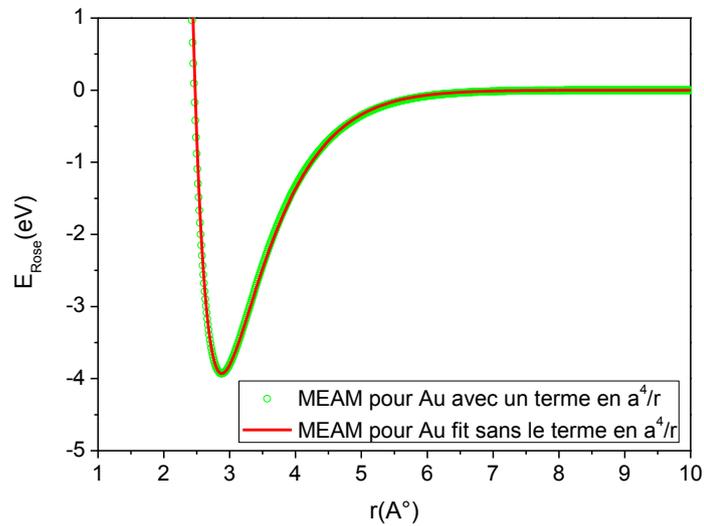


Figure II.13. Potentiel 2NN MEAM proposé par Ryu et Cai [Ryu *et al.*, 2009] pour l'or. La courbe de l'équation universelle d'état (E_{Rose}) présentée par l'équation (II.56) (en vert) et celle correspondante sans le terme en a^4/r (en rouge) obtenue en faisant un ajustement de l'équation (II.44).

La détermination des paramètres du potentiel croisé Au-Si se compose de trois étapes [Ryu & Cai, 2010]. Premièrement, la structure B1 a été choisie comme référence, et les trois paramètres E_c , R_e et α sont ajustés sur les valeurs *ab initio* et expérimentales existantes (voir Tableau II.3). Les facteurs d'échelle des densités électroniques ρ_0^{Au} et ρ_0^{Si} sont déterminées *via* le ratio ρ_0^{Si}/ρ_0^{Au} . Ce dernier est ajusté à 1.48 pour reproduire raisonnablement les énergies de substitution en régime d'impuretés. Le potentiel croisé est fondé sur l'équation d'état (II.44) directement avec un paramètre γ au lieu de f/R_e . Une valeur de $\gamma = 0.26$ permet de reproduire correctement l'énergie libre de mélange du liquide Au-Si pour toutes les compositions et la valeur expérimentale de la température eutectique.

Tableau II.3. Paramètres du potentiel MEAM croisé Au-Si.

E_c (eV)	R_e (Å)	α	ρ_0^{Au}	ρ_0^{Si}	f	a_{lat} (Å)
4.155	2.55	5.819	1.00	1.48	0.096	5.10
C_{max}	$C_{min}(Au, Au, Si)$	$C_{min}(Au, Si, Au)$	$C_{min}(Au, Si, Si)$	$C_{min}(Si, Si, Au)$		
2.80	1.90	0.95	1.85	1.00		

Pour un système binaire, les paramètres d'écrantage C_{min} et C_{max} sont au nombre de quatre, chacun pour prendre en compte toutes les situations pour les termes d'interaction croisés : $C_{min}(Au, Au, Si)$, $C_{min}(Si, Si, Au)$, $C_{min}(Au, Si, Au)$ et $C_{min}(Au, Si, Si)$, et la même chose pour C_{max} . Leur valeurs sont données dans le Tableau II.3.

Ce jeu de paramètres du potentiel croisé reproduit bien le diagramme de phases expérimental et en particulier la température eutectique. En revanche, ce modèle prédit une composition eutectique légèrement supérieure à la valeur expérimentale.

Notre étude du liquide Au-Si (cf. chapitre suivant) par dynamique moléculaire avec ce potentiel montre des fonctions de corrélation de paires Au-Si obtenues qui sont en mauvais accord avec résultats *ab initio* [Jakse *et al.*, 2011]. Le potentiel conduit à une surestimation de la longueur de liaison Au-Si. Nous serons amenés alors à réduire le paramètre représentant longueur de liaison Au-Si (i.e. $R_e(Au, Si)$), à une valeur de 2.55. La constante de maille $a_{lat} = 5.10$. Nous montrerons dans le prochain chapitre que les propriétés structurales et dynamiques ainsi que le diagramme de phases sont globalement améliorés avec cette modification.

Chapitre III. Propriétés structurales et dynamiques des phases liquides $\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$

III.1 Introduction

Pendant très longtemps, la structure des liquides métalliques a été considérée comme voisine de celle de la phase solide issue du processus de cristallisation dans la mesure où les densités des phases solide et liquide diffèrent très peu et que l'enthalpie de fusion n'est qu'une faible fraction de l'énergie de cohésion. Dans les années 1950, Turnbull [Turnbull, 1952] a montré qu'un liquide métallique pouvait être obtenu dans un état métastable de quelques dizaines voir de quelques centaines de degrés en dessous de son point de fusion, remettant ainsi en cause la similitude des ordres à courte distance (SRO) dans les deux phases.

Pour expliquer ce phénomène, Frank fut le premier à suggérer que la structure interne du liquide était responsable de ce phénomène de surfusion dans les liquides métalliques [Frank, 1952]. Des clusters à symétrie icosaédrique ont été proposés comme éléments constitutifs d'un ordre icosaédrique à courte distance (ISRO), éléments qui deviennent de plus en plus prépondérant lors du refroidissement du liquide. Le choix de la symétrie icosaédrique a été dicté par le fait que cette symétrie est incompatible avec un ordre périodique tridimensionnel qui conduit à la formation des phases cristallines. Ces clusters, modèles de l'ordre icosaédrique à courte distance, sont maintenant largement utilisés pour expliquer la structure des phases liquides ou amorphes des systèmes métalliques et l'origine de la surfusion dans ces systèmes [Sheng *et al.*, 2006]. Notons que cet ordre icosaédrique à courte distance a été mis en évidence expérimentalement dans le début des années 2000 soit par diffraction de rayons X [G. Lee *et al.*, 2004] ou de neutrons [Schenk *et al.*, 2002; Kelton *et al.*, 2003; Kelton *et al.*, 2006] et théoriquement à la même époque par dynamique moléculaire *ab initio* [Jakse & Pasturel, 2003].

Si les systèmes métalliques constitués au moins de deux métaux de transition ont été largement étudiés tant d'un point de vue expérimental que théorique, l'étude des alliages constitués d'un métal de transition et d'un semiconducteur (Si, Ge, ..) soulève encore de nombreuses interrogations comme l'origine de l'eutectique très profond et l'absence de composés cristallisés qui caractérisent le diagramme de phases de ces systèmes. Par exemple, la température eutectique de $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ est de 359°C , largement plus basse que les températures de fusion de l'or, 1063°C , et du silicium, 1412°C . Comme cela l'a déjà été évoqué dans le chapitre I, les premiers verres métalliques ont été obtenus à

cette composition eutectique et cet alliage sert aussi de catalyseur dans la croissance des nanofils de silicium.

Pour expliquer cet eutectique très profond, Waghorne *et al.* [Waghorne *et al.*, 1976] ont postulé une structure particulière de la phase liquide très différente de celle que l'on pourrait trouver dans l'état solide, expliquant ainsi la grande stabilité de la phase liquide. L'origine de cette stabilité est de nature microscopique, basée sur la présence de paires atomiques de type Au-Si dans la phase liquide uniquement. D'un point de vue expérimental, les informations sur la structure de l'alliage liquide eutectique sont récentes. Takeda *et al.* [S. Takeda *et al.*, 2007] en couplant diffractions de rayons X et méthode de Monte Carlo inverse ont mis en évidence une structure locale de forte compacité, similaire à celle de l'or pur, avec une substitution d'atomes d'or par des atomes de silicium, conduisant à la présence de paires Au-Si. Plus récemment, des corrélations de paire Au-Si ont été également identifiées par diffraction de neutrons [Chirawatkul *et al.*, 2011].

Dans ce contexte, les simulations de dynamique moléculaire sont essentielles pour avoir une description la plus complète possible de la structure du liquide et de pouvoir relier cette structure aux propriétés thermodynamiques et dynamiques afin d'établir un lien formel entre structure et stabilité. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la qualité des résultats issus des simulations de dynamique moléculaire dépend directement de la qualité des interactions interatomiques. Dans un premier temps, nous avons utilisé un jeu de potentiels issu de la littérature et décrit dans le chapitre II, les potentiels de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010]. Ce jeu permet une bonne description du diagramme de phases mais nous montrerons qu'il conduit à une mauvaise description de la structure locale en référence à des calculs *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010]. Ce résultat nous a conduit dans un second temps à raffiner ce jeu de potentiels afin d'avoir le meilleur accord possible avec les résultats issus de simulations de type dynamique moléculaire *ab initio*.

III.2 Liquide eutectique Au₈₁Si₁₉

Pour étudier la structure de l'alliage eutectique par dynamique moléculaire, nous avons utilisé des cellules de simulation constituées de 1372 atomes, respectant la composition eutectique et pour des températures allant de 1400 K à 400 K. Le code LAMMPS [Plimpton, 1995] et l'algorithme de Verlet [Verlet, 1967] ont été utilisés pour conduire ces simulations. Le pas de temps est d'une femtoseconde dans l'ensemble canonique de type NVT. Le volume a été choisi pour reproduire les densités expérimentales, protocole identique à celui utilisé dans le cas de simulations *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010]. Il est important de mentionner que des simulations à pression nulle conduisent à une surestimation de la densité de 5 %, ce qui rend acceptable le protocole mis en place. La procédure de simulation part d'une phase haute température, 1400 K, où les atomes d'or et de silicium sont aléatoirement distribués en respectant la composition eutectique. La vitesse de refroidissement est de $5 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$, identique à celle utilisée dans

les simulations *ab initio*. A chaque température choisie pour étudier l'évolution de la structure en cours de refroidissement, une configuration est extraite pour continuer des simulations isothermes sur une durée de l'ordre de 500 ps afin d'avoir une statistique suffisante pour étudier les propriétés structurales et dynamiques.

III.2.1 Propriétés structurales

Dans un premier temps, nous avons utilisé le jeu de potentiels de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010], et nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par les simulations *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010]. Rappelons qu'il n'y a aucun résultat expérimental qui donne les fonctions de corrélation de paires partielles pour cet alliage. Dans la Figure III.1, nous présentons cette comparaison pour trois températures différentes, la température la plus basse de 600 K étant dans le domaine de la surfusion.

Nous pouvons voir que si les simulations classiques montrent un bon accord avec les simulations *ab initio* pour la fonction de corrélation Au-Au, ce n'est pas le cas pour les fonctions de corrélation de paires Si-Si et Au-Si.

Pour le partiel Si-Si, les structures fines sont mal reproduites, de plus le résultat principal obtenu en *ab initio*, à savoir que les contacts Si-Si sont très peu nombreux à la composition eutectique est surestimé par les simulations classiques comme l'indique le Tableau III.1.

Pour le partiel Au-Si, le premier pic est décalé vers les grandes distances, comparé aux calculs *ab initio*. Cette comparaison est présentée pour 700 K mais le même phénomène existe pour les autres températures. Ce décalage a des conséquences importantes pour décrire la structure locale puisque dans le cas des simulations classiques, la distance Au-Si est supérieure aux distances Au-Au et Si-Si alors que dans le cas des simulations *ab initio* la distance Au-Si est beaucoup plus courte et proche de la distance Si-Si (voir le Tableau III.1).

Pour obtenir un meilleur accord avec les calculs *ab initio* pour le partiel Au-Si, nous avons raffiné le potentiel Au-Si en modifiant le paramétrage de la distance Au-Si dans ce potentiel (ancienne valeur 2.7 Å, nouvelle valeur 2.55 Å). La Figure III.1 montre qu'avec cette nouvelle paramétrisation, l'accord entre simulations classiques et *ab initio* pour le partiel Au-Si devient tout à fait acceptable. Nous obtenons notamment une hiérarchie dans les distances "*premiers voisins*", Si-Si, Au-Si et Au-Au en très bon accord avec les résultats *ab initio*.

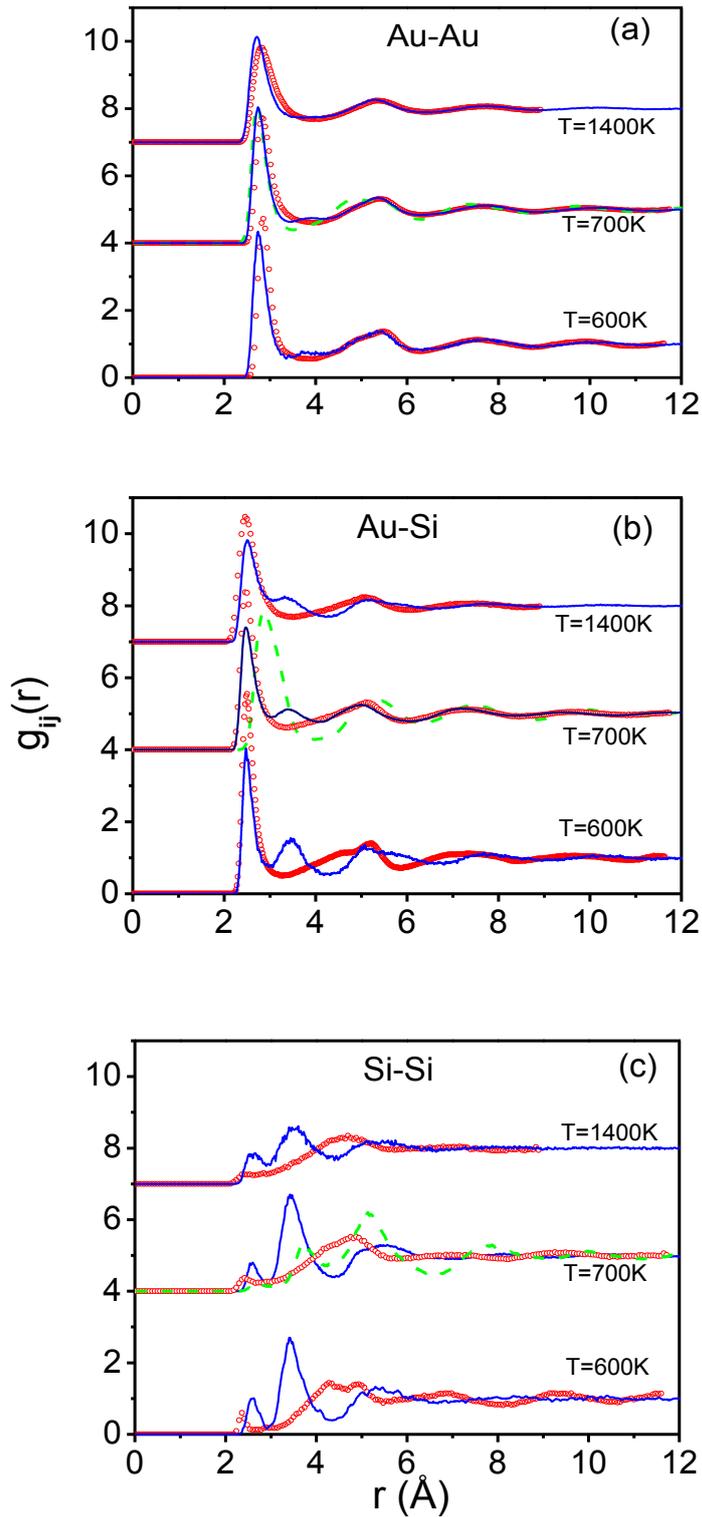


Figure III.1. Fonctions de corrélation de paires partielles à $T = 1400$, 700 et 600 K à la composition eutectique (l'origine des courbes pour 700 et 1400 K est décalée de 2 et 3.5 respectivement, pour une meilleure lecture) : (a) Au-Au, (b) Au-Si, (c) Si-Si. La courbe verte correspond aux potentiels de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010], la courbe bleue aux potentiels raffinés, la courbe rouge aux simulations *ab initio*.

Le partiel Si-Si est aussi modifié mais même si les structures fines sont toujours aussi mal reproduites, le nombre de contacts Si-Si est cependant en bon accord avec les résultats *ab initio*, comme cela est donné dans le Tableau III.1. Pour comprendre cette difficulté à décrire le partiel Si-Si, nous avons reporté dans la Figure III.2 les facteurs de structure pour l'alliage $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ et les corps purs Au et Si obtenus soit expérimentalement [Chirawatkul *et al.*, 2011; Waseda, 1980; Jakse *et al.*, 2003], soit par les simulations classiques avec le nouveau jeu de potentiels. Nous constatons un très bon accord pour l'or pur et l'alliage eutectique alors que pour Si, la décomposition du premier pic est largement surestimée en simulation classique. Cette difficulté, bien connue dans la littérature [Balamane *et al.*, 1992], à modéliser correctement la structure du silicium liquide perdue dans la phase d'alliage et explique le désaccord sur les structures fines du partiel Si-Si.

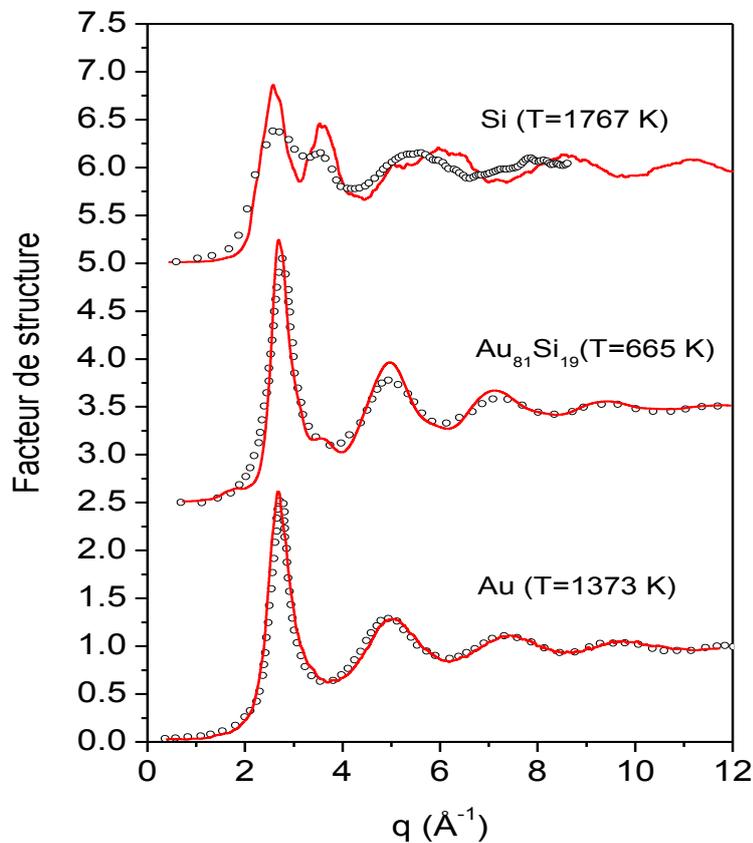


Figure III.2. Comparaison des facteurs de structure calculés (trait plein en rouge) et expérimentaux [Jakse *et al.*, 2003; Chirawatkul *et al.*, 2011; Waseda, 1980] (cercle ouvert en noir) pour Si, $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ et Au respectivement.

Tableau III.1 Nombres de coordination et distances entre premiers voisins à 700K.

N_c	MEAM	MEAM Modifié	AIMD
N_{totale}	11.75	12.01	12.17
N_{Au}	13.33	13.11	13.12
N_{Si}	5.09	7.30	8.11
$N_{\text{Au-Au}}$	12.56	11.41	11.24
$N_{\text{Si-Si}}$	1.85	0.05	0.10
$N_{\text{Au-Si}}$	0.77	1.70	1.88
$N_{\text{Si-Au}}$	3.24	7.25	8.01
$r_{1,\text{Au-Au}}$	2.72	2.76	2.84
$r_{1\text{Au-Si}}$	2.88	2.48	2.48
$r_{1\text{Si-Si}}$	2.74	2.54	2.42

Pour obtenir une description plus détaillée de l'ordre à courte distance, nous avons utilisé la méthode CNA (Common Neighbour Analysis) [Blaisten-Barojas & Andersen, 1985; Honeycutt & Andersen, 1987] présentée dans le chapitre II qui permet d'obtenir l'environnement local pour chaque paire liée qui contribue au premier pic de la fonction de corrélation de paires partielle. Nous avons focalisé cette analyse sur les paires qui possèdent au moins un atome d'or. Dans la Figure III.3, nous présentons les paires liées les plus significatives et leur dépendance avec la température pour l'alliage eutectique et pour l'or pur.

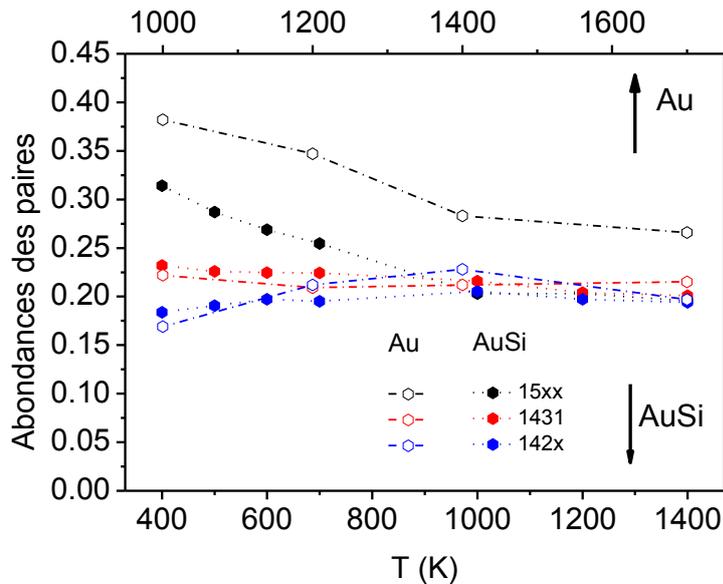


Figure III.3. Evolution des paires liées les plus abondantes pour l'or pur et l'alliage eutectique en fonction de la température.

Nous rappelons que le nombre de paires liées 15xx (1551+1541) est une mesure directe de l'ordre local icosaédrique incluant des motifs icosaédriques parfaits (1551) ou distordus (1541) alors que les paires 142x (1421 et 1422) caractérisent les structures compactes de type CFC ou HCP. Les structures 1431 peuvent être assignées soit à des structures icosaédriques distordus, soit à des structures compactes déformées. Comme leur nombre ne varie ni avec la chimie du système, ni avec la température, nous ne le retenons pas pour la discussion. Les paires 142x présentent également une faible variation et seule les paires 15xx varient de manière significative d'un système à l'autre et en fonction de la température. Par exemple, à la température de fusion de l'or, 1336 K, l'ordre icosaédrique est deux fois plus important dans l'or pur que dans l'alliage eutectique. Pour cet alliage, l'augmentation de l'ordre icosaédrique devient significative à partir de 600 K, dans le domaine de la surfusion. L'effet d'addition du silicium a donc pour principale conséquence le ralentissement de la formation de structures locales à base d'atomes d'or et présentant une symétrie icosaédrique. Ceci n'est pas un résultat courant car dans les systèmes à base de deux métaux de transition (prototype Cu-Zr), l'effet d'alliage est connu pour augmenter l'ordre icosaédrique à courte distance [Sheng *et al.*, 2006]. Nous allons maintenant étudier l'effet de l'ordre local sur les propriétés de transport atomique de l'alliage eutectique.

III.2.2 Propriétés de transport atomique

Nous avons plus particulièrement étudié l'évolution de la diffusion puisque cette grandeur est à la fois importante pour comprendre les phénomènes d'amorphisation et les facteurs limitant de la croissance de nanofils de silicium dans le procédé VLS. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, le coefficient de diffusion est déterminé à partir de l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps.

La Figure III.4 présente à la fois l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps pour un domaine de températures allant de 1400 K à 400 K (par intervalles de 100 K) et l'évolution du coefficient de diffusion de l'or dans l'alliage eutectique. Il est important de souligner que les deux espèces chimiques, Au et Si, diffusent de la même manière dans l'alliage eutectique.

La Figure III.4a montre que le régime est balistique pour des temps inférieurs à 0.1 ps pour devenir diffusif aux temps plus longs. A basses températures mais supérieures à 600 K, on peut constater un aplatissement de la pente du déplacement quadratique moyen juste après le régime ballistique et avant le régime diffusif. Cet aplatissement peut être relié à un effet de cage comme cela a été montré dans les simulations *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010] en utilisant la fonction d'autocorrélation de la vitesse. Pour les températures inférieures à 600 K, la diffusion devient très faible et le système s'amorphise, état métastable créé par la vitesse de refroidissement importante dans la simulation.

Dans la Figure III.4b, nous avons reporté les valeurs des coefficients de diffusion de l'or dans l'alliage et nous les avons comparés aux résultats *ab initio* [Pasturel *et al.*, 2010] ainsi qu'aux résultats expérimentaux [Bruson, 1982]. Nous avons également fait une comparaison entre les valeurs des coefficients de diffusion calculés avec le jeu de potentiels original de Ruy et Cai [Ryu & Cai, 2010] et le jeu de potentiels raffinés. Là encore, on voit que les paramètres originaux conduisent à une diffusion du système anormalement faible alors que la nouvelle paramétrisation donne des valeurs proches de celles obtenues en simulation *ab initio*. Notons aussi qu'elles deviennent plus proches des valeurs expérimentales.

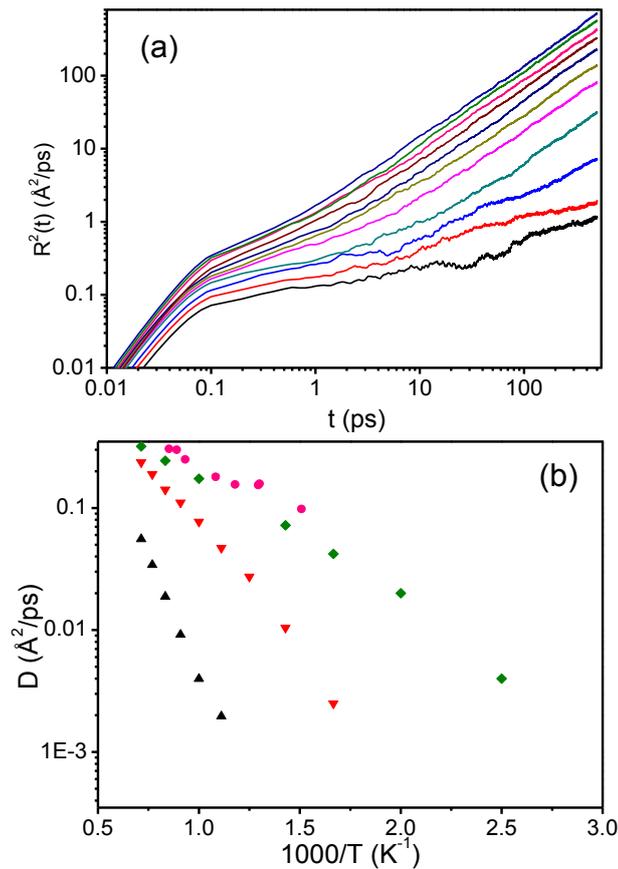


Figure III.4. (a) Déplacement quadratique moyen pour un domaine de températures allant de 1400 K à 400 K (intervalle de 100 K, courbes allant du haut vers le bas). (b) Coefficient de diffusion de l'or dans l'alliage Au-Si ; courbe noire : paramétrisation initiale, courbe rouge : nouvelle paramétrisation, courbe verte : *ab initio*, courbe violette : données expérimentales [Bruson, 1982].

A la température correspondant à la fusion de l'or, la diffusion dans l'alliage est approximativement deux fois plus importante que celle dans l'or pur. A la température eutectique, l'alliage diffuse encore même si cette diffusion est moins marquée en simulation classique qu'en simulation *ab initio*.

Les systèmes métalliques étant caractérisés par une forte densité, le régime de rétrodiffusion est important pour ces systèmes liquides. Ce phénomène conduit à un minimum principal négatif dans la fonction de corrélation de la vitesse qui est très sensible à la densité locale du liquide, comme le montre la Figure III.5 pour les résultats *ab initio*. L'effet d'alliage du silicium a deux effets sur l'environnement des atomes d'or, d'une part diminuer le nombre d'atomes d'or premiers voisins à cause de l'ordre chimique à courte distance, d'autre part de ralentir la formation des structures locales à symétrie icosaédrique, connues pour être les structures locales les plus compactes. L'environnement d'un atome d'or devenant moins compact dans l'alliage eutectique, le phénomène de rétrodiffusion devient moins marqué et par conséquent la diffusion s'en trouve augmentée. L'augmentation très rapide de l'ordre icosaédrique dans le domaine de la surfusion conduit à un ralentissement très rapide de la diffusion, suivant une évolution de type non-Arrhenius [Angell *et al.*, 2000].

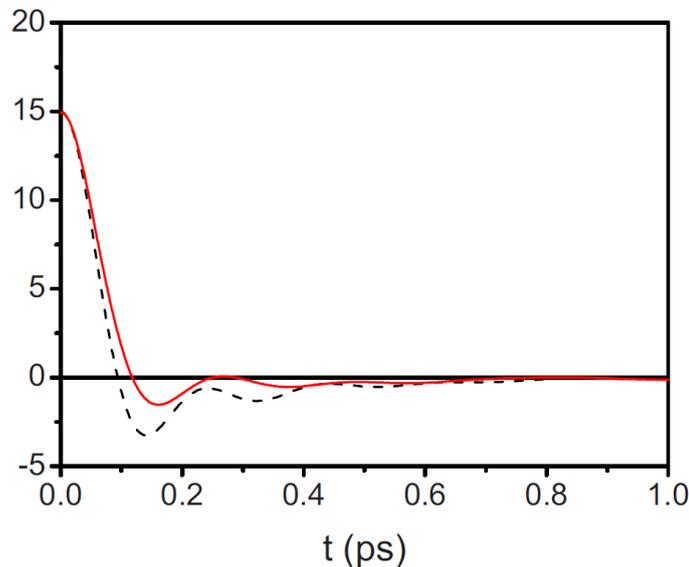


Figure III.5. Fonction d'auto-corrélation des vitesses à $T = 1200\text{ K}$ pour l'or pur (trait pointillé en noir) et pour l'alliage Au-Si (trait solide en rouge) à la composition eutectique en simulation *ab initio*, d'après [Pasturel *et al.*, 2010]

III.3 Liquide $\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$

Dans la section précédente, nous avons étudié les propriétés structurales et dynamiques du liquide eutectique. Pour tenter de mieux comprendre les particularités liées à la composition eutectique, nous avons étudié les propriétés structurales et dynamiques de la phase liquide de part et d'autre de cette composition. Nous avons choisi une approche double, soit l'évolution de ces propriétés le long d'un isotherme, $T = 1400\text{ K}$, soit l'évolution qui suit les courbes expérimentales des liquidus. Nous présentons ci-dessous les principaux résultats.

III.3.1 Propriétés structurales

Les spécificités des calculs sont identiques à celles utilisées pour la composition eutectique. L'évolution en fonction de la composition s'effectuant à partir de configurations initiales obtenues par substitution des atomes d'or par des atomes de silicium ou inversement. Les évolutions thermiques s'effectuent par une rampe avec une vitesse de refroidissement de $5 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$. Les tailles des boîtes de simulation aux différentes compositions ont été déterminées à pression constante, identique à celle obtenue pour la densité expérimentale à la composition eutectique [Bian *et al.*, 2006].

La Figure III.6 et la Figure III.7 présentent l'évolution du nombre de coordination ainsi que les paires liées les plus significatives dans l'intervalle de composition $0 \leq x_{\text{Si}} \leq 0.5$ pour l'isotherme $T = 1400 \text{ K}$.

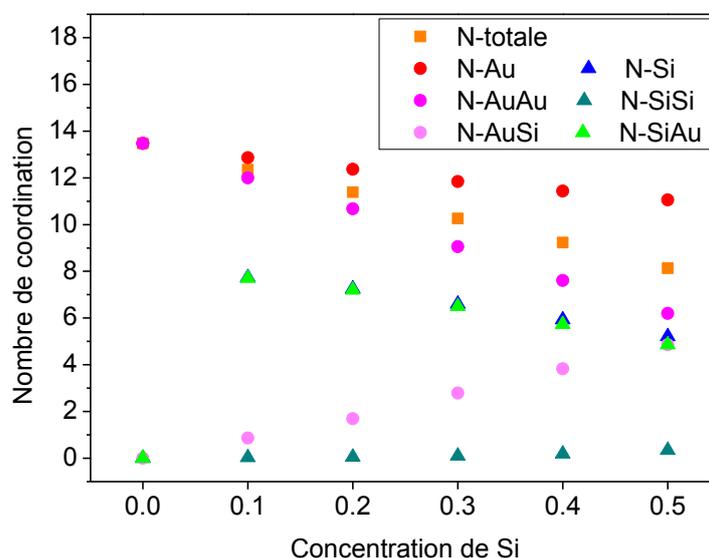


Figure III.6. Evolution du nombre de coordination en fonction de la composition en silicium pour l'isotherme $T = 1400 \text{ K}$.

La Figure III.6 nous indique une décroissance linéaire de la coordination totale dans la phase liquide avec une coordination de l'ordre de 8 pour $x_{\text{Si}} = 0.5$, valeur qui est beaucoup plus faible que celle trouvée habituellement dans les liquides métalliques et qui est voisine de 12 (celle de l'or pur par exemple). D'un point de vue des espèces chimiques, la décroissance est plus marquée pour le silicium que pour l'or. Ce résultat peut être associé à l'augmentation des contacts Si-Si et au fait qu'au fur et à mesure que la concentration en silicium augmente, celui-ci va avoir tendance à retrouver une coordination qui s'approche de celle de la phase liquide du Si pur et qui est de l'ordre de 6 [Jakse *et al.*, 2003]. Notons cependant que les interactions Au-Si demeurent très fortes même à la composition $x_{\text{Si}} = 0.5$.

L'analyse tridimensionnelle de la structure locale autour des atomes d'or en fonction de la composition du silicium dans la phase liquide (Figure III.7) confirme l'évolution structurale observée à partir des nombres de coordination. Le nombre de paires liées caractéristiques d'un système métallique compact, soit à symétrie icosaédrique, paires 1551+1541+1431, soit à symétrie locale de type CFC ou HCP, 1421+1422+1431, diminue lorsque la composition en silicium augmente. A titre d'exemple, l'abondance des paires liées de type 1551+1541 est proche de zéro à la composition $x_{\text{Si}} = 0.5$. Parallèlement, les paires liées de type 1001 et 1101, éléments constitutifs de la structure du silicium liquide pur commencent à présenter un pourcentage non nul à partir de 40 % de silicium en relation avec l'apparition des contacts Si-Si.

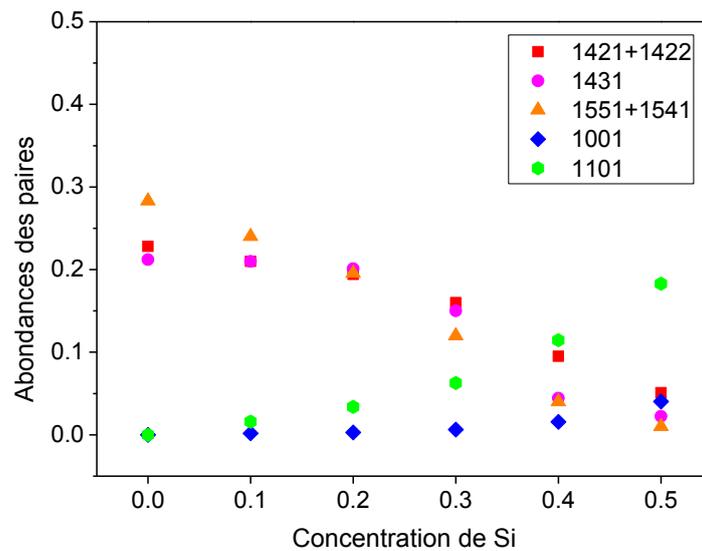


Figure III.7. Evolution du nombre de paires liées en fonction de la composition en silicium pour l'isotherme $T = 1400 \text{ K}$.

La Figure III.8 et la Figure III.9 présentent l'évolution du nombre de coordination ainsi que les paires liées les plus significatives dans l'intervalle de composition $0 \leq x_{\text{Si}} \leq 0.5$ le long des liquidus (100 K au dessus des températures expérimentales [Okamoto & Massalski, 1983]). On n'observe que très peu de différence par rapport aux courbes précédentes, l'effet le plus marqué étant pour la composition eutectique, ce qui est normal puisque c'est pour cette composition que la différence de température est la plus importante.

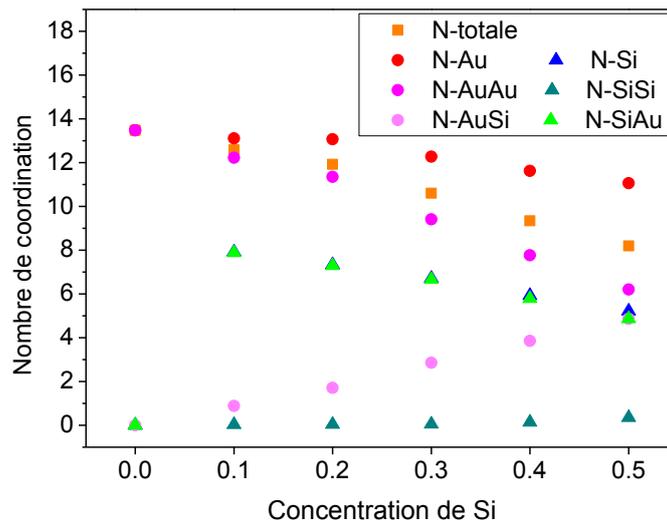


Figure III.8. Evolution du nombre de coordination en fonction de la composition en silicium le long des liquidus.

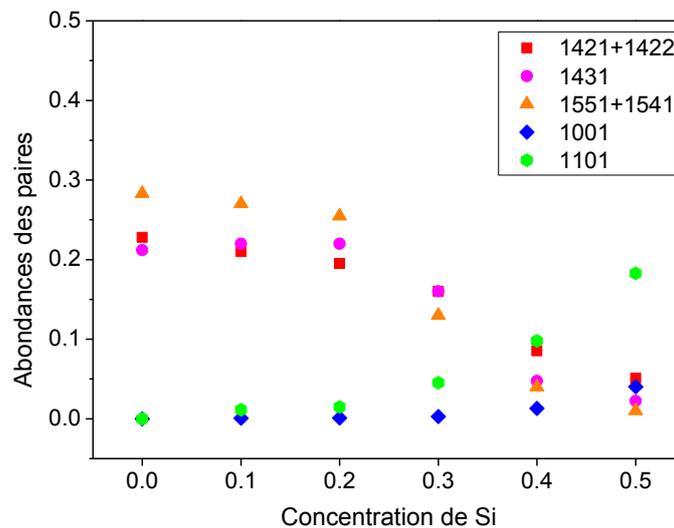


Figure III.9. Evolution du nombre de paires liées en fonction de la composition en silicium le long des liquidus.

III.3.2 Propriétés de transport atomique

Les coefficients de diffusion pour les différents liquides Au_xSi_{1-x} ont été calculés de la même manière que pour le liquide eutectique. La Figure III.10 et la Figure III.11 présentent l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la composition de silicium pour l'isotherme $T = 1400$ K et le long des liquidus.

Les calculs pour l'isotherme montrent une évolution non linéaire avec une valeur maximale pour le coefficient de diffusion qui est obtenue autour de la composition eutectique. C'est un résultat considérable et il serait important de comprendre l'origine microscopique de ce maximum.

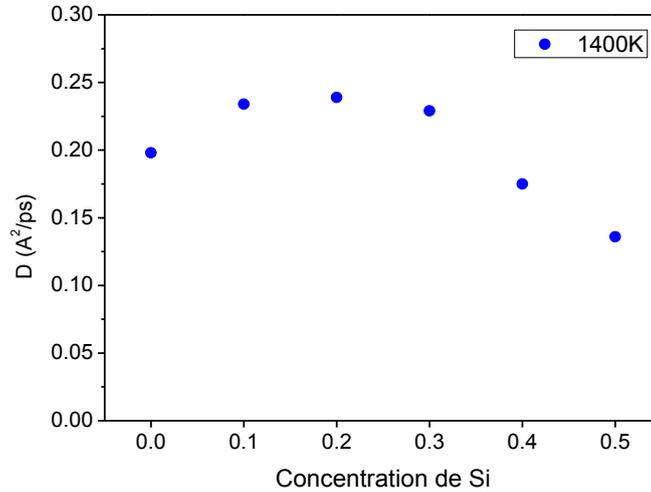


Figure III.10. Coefficient de diffusion en fonction de la composition en silicium pour l'isotherme $T = 1400\text{ K}$.

Les coefficients de diffusion calculés le long des liquidus montrent une évolution directement liée à la variation de la température.

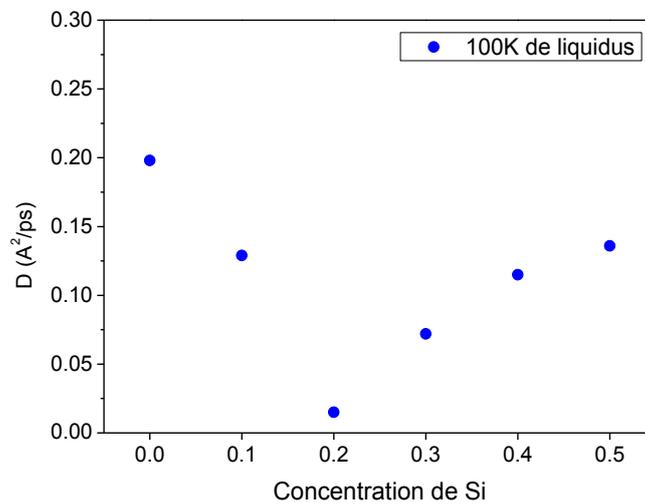


Figure III.11. Coefficient de diffusion en fonction de la composition en silicium le long des liquidus.

Nous allons aborder dans le paragraphe suivant la détermination des propriétés thermodynamiques des alliages liquides $\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$.

III.4 Diagramme de Phases Au-Si

Nous avons vu que la phase liquide présentait un ordre structural et chimique à courte distance très important et que cet ordre évoluait très rapidement autour de la composition eutectique. Nous allons voir maintenant quelles sont les conséquences de cette présence et de cette évolution sur les propriétés thermodynamiques de la phase liquide. Nous proposons également dans cette étude une détermination originale des lignes d'équilibre de phases dans le système Au-Si et de son diagramme de phases.

III.4.1 Propriétés thermodynamiques

L'étude de l'influence de l'ordre local sur les propriétés thermodynamiques est un sujet important et plusieurs méthodes ont été développées allant du modèle associé aux méthodes thermodynamiques variationnelles (voir [Hafner *et al.*, 1984a; Hafner *et al.*, 1984b; Pasturel *et al.*, 1985] pour plus de détails). Dans ce travail, nous proposons une approche originale utilisant un système de référence pour déterminer l'entropie de la phase liquide alors que son énergie est déterminée directement à partir des simulations de dynamique moléculaire.

L'énergie de formation de la phase liquide est obtenue en soustrayant la somme pondérée des énergies des constituants dans leur structure stable, CFC pour Au et diamant pour Si, de l'énergie de la phase liquide obtenue par dynamique moléculaire à une température donnée :

$$\Delta E_{f,Au_{1-x}Si_x}^{Liq} = E_{Au_{1-x}Si_x}^{Liq} - [(1-x)E_{Au}^{cfc} + xE_{Si}^{diamant}]. \quad (\text{III.1})$$

Nous avons encore comparé les résultats donnés par la paramétrisation de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010] et la nouvelle paramétrisation. A $T = 0$ K, la paramétrisation initiale conduit à une enthalpie de formation de la phase liquide à la composition eutectique égale à -0.074 eV/atome, ce qui conduit à un résultat en contradiction avec le diagramme de phases expérimental puisque la phase liquide gelée serait plus stable que les constituants pris séparément. Au contraire, la nouvelle paramétrisation conduit à une énergie de formation positive, égale à 0.163 eV/atome, en accord avec la séparation de phases observée en dessous de la température eutectique de 636 K.

Pour étudier l'évolution des propriétés thermodynamiques en fonction de la composition et de la température et pouvoir ainsi déterminer le diagramme de phases, il est nécessaire mais suffisant de calculer l'énergie libre de la phase liquide puisqu'aucun composé n'existe dans ce système.

L'énergie libre de la phase liquide s'écrit

$$F^{Liq} = E_{Au_{1-x}Si_x}^{Liq} - TS_{Au_{1-x}Si_x}^{Liq}, \quad (\text{III.2})$$

expression dans laquelle l'entropie peut se développer comme la somme de trois contributions, une contribution due à la translation, l'entropie idéale et une contribution due à la configuration,

$$S_{Au_{1-x}Si_x}^{Liq} = S_{trans} + S_{id} + S_{conf}. \quad (III.3)$$

Pour les contributions à la translation et l'entropie idéale, nous avons utilisé les expressions suivantes

$$S_{id} = -k_B [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)], \quad (III.4)$$

$$S_{trans} = 3/2 k_B - k_B \ln(\rho \Lambda^3). \quad (III.5)$$

ρ étant la densité atomique, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ étant la constante de Boltzmann, et $\Lambda = (h^2/2\pi M_{Au}^{1-x} M_{Si}^x k_B T)^{1/2}$, avec M_{Au} et M_{Si} les masses atomiques de l'or et du silicium.

Pour l'entropie de configuration, nous avons fait appel au formalisme de Baranyai et Evans [Baranyai & Evans, 1989] que nous avons étendu aux alliages

$$S_{conf} = 1 + \rho \sum_{i,j=1}^2 c_i c_j \int [g_{ij}(r) \ln g_{ij}(r) - (g_{ij}(r) - 1)] \mathbf{dr}. \quad (III.6)$$

c_i, c_j étant les concentrations des espèces et les $g_{ij}(r)$ les fonctions de corrélation de paires déterminées par dynamique moléculaire pour une composition et une température fixées.

Comme premier exemple, nous présentons dans la Figure III.12 l'énergie libre de la phase liquide à $T = 1250 \text{ K}$ avec la nouvelle paramétrisation pour le potentiel et nous comparons ces résultats à ceux obtenus Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010] et par la méthode Calphad [Chevalier, 1989]. Nous utilisons directement les résultats de Ryu et Cai car pour déterminer l'énergie libre de la phase liquide, ils ont utilisé un système de référence différent.

Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats issus de la méthode Calphad [Chevalier, 1989], obtenus par une optimisation de données expérimentales. Nous constatons aussi que nos résultats donnent une énergie libre plus négative que celle obtenue par Ryu et Cai. Nous présentons aussi les cellules de simulation pour $x_{Si} = 0.2$ et 0.7 . On peut constater que pour $x_{Si} = 0.7$, le système présente une forte démixtion, en accord avec le diagramme de phases. Nous reviendrons sur ce point lors du calcul du diagramme de phases proprement dit. Dans la Figure III.13, nous comparons l'énergie de mélange de la phase liquide obtenue à $T = 1375 \text{ K}$ aux résultats expérimentaux [Castanet *et al.*, 1978] et à l'optimisation Calphad [Chevalier, 1989] ainsi qu'aux résultats obtenus par Ryu et Cai.

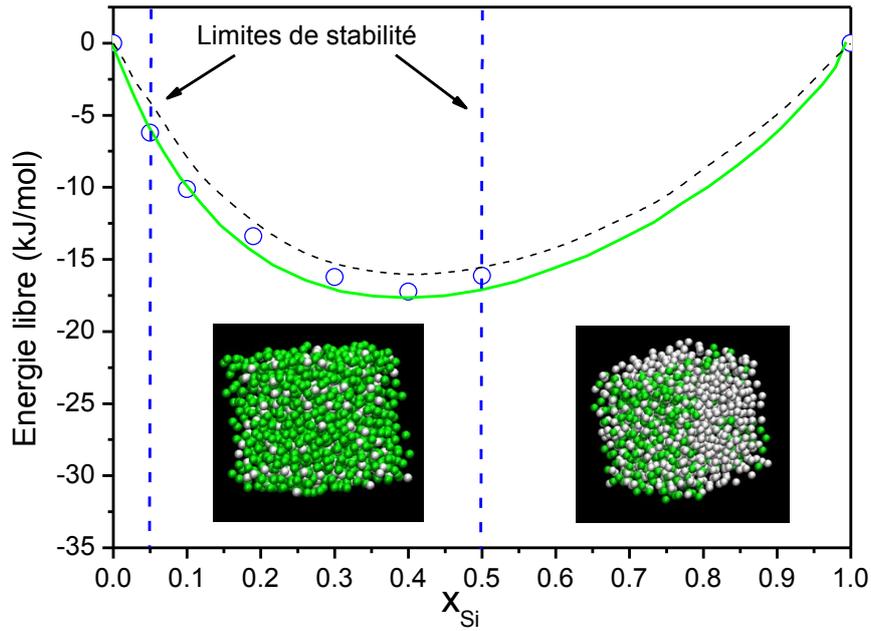


Figure III.12. Energie libre du liquide à $T = 1250$ K : les cercles représentent nos résultats, la courbe pointillée, les résultats de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010] et la courbe verte, les résultats Calphad [Chevalier, 1989]. Les inserts montrent des configurations instantanées des boîtes de simulation pour $x_{Si} = 0.2$ (à gauche) et $x_{Si} = 0.7$ (à droite).

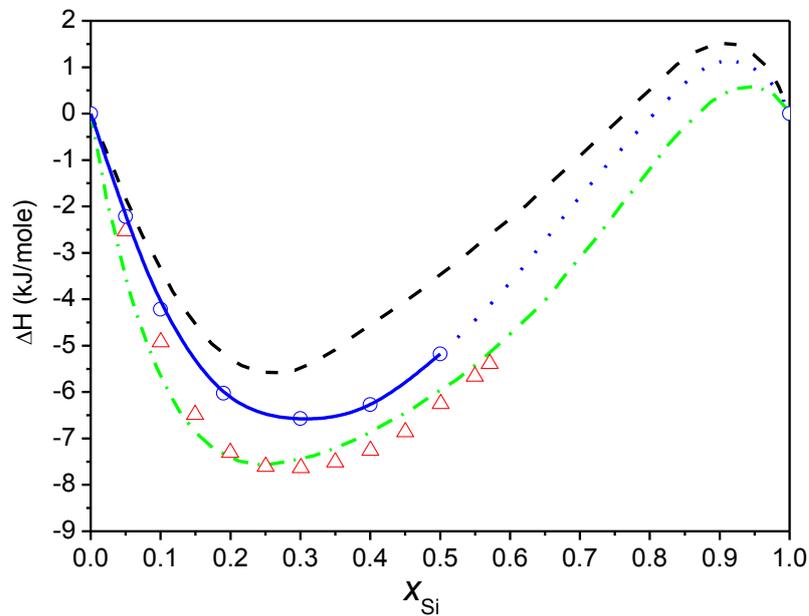


Figure III.13. Energie de mélange de l'alliage liquide à $T = 1375$ K. La courbe bleue représente nos résultats, la courbe noire en pointillé ceux de Ryu et Cai [Ryu & Cai, 2010] ; les triangles rouges, les résultats expérimentaux [Castanet et al., 1978] et la courbe verte, l'optimisation Calphad [Chevalier, 1989].

III.4.2 Diagramme de Phases

Nos calculs permettent aussi de déterminer les limites de stabilité de la phase liquide, c'est-à-dire le domaine de composition pour une température donnée pour lequel la phase liquide homogène existe. En dehors de ce domaine de composition, le système produit une séparation de phases entre une phase liquide et de l'or pur pour les faibles compositions en silicium ou entre une phase liquide et du silicium pur pour les fortes compositions en silicium. Pour $T = 1250$ K, nous présentons une cellule de simulation de composition $x_{Si} = 0.7$ qui montre bien une démixtion entre une phase liquide et du silicium pur (Figure III.12). Ce phénomène de démixtion quand il se produit conduit à un point d'inflexion dans la courbe énergie libre de la phase liquide en fonction de la composition. Ce point d'inflexion donne une limite de phase avec une barre d'erreur sur la composition de l'ordre de 0.01, ce qui est tout à fait acceptable pour construire un diagramme de phases.

Le calcul du diagramme de phases peut alors s'effectuer à partir de la détermination de ces points d'inflexion de l'énergie libre de la phase liquide en fonction de la température. Cette détermination fournit les deux liquidus, lignes d'équilibre entre la phase liquide homogène et les biphasés, liquide+Au et liquide+Si.

A partir de ces deux liquidus, on peut déterminer la température et la composition eutectiques par croisement de ces deux lignes d'équilibre comme on peut le voir sur la Figure III.14. Comme le domaine de composition de la phase liquide devient de plus en plus étroit quand la température décroît, la détermination de la température et de la composition eutectique s'est faite par extrapolation linéaire des deux liquidus en dessous de 800 K. Nous obtenons une composition eutectique, $x_{Si} = 0.200$ et une température eutectique, $T_e = 650$ K à comparer avec les données expérimentales, $x_{Si} = 0.195$ et $T_e = 636$ K.

Si la valeur de la composition eutectique obtenue par extrapolation est acceptable, on peut tenter d'améliorer la détermination de la température eutectique, celle-ci étant au vu de la profondeur de l'eutectique plus sensible à l'extrapolation linéaire. A la composition de 20 % en silicium, nous avons calculé les énergies libres de la phase liquide et comparé cette valeur à la somme pondérée des énergies libres des deux constituants (Au CFC et Si diamant) calculées à la même température. La contribution vibrationnelle des phases solides a été calculée dans l'approximation quasi-harmonique. La température pour laquelle la différence entre les fonctions énergie libre de la phase liquide et énergie libre des deux phases solides devient nulle donne la température eutectique. Nous obtenons par ce calcul $T_e = 615$ K et dans la Figure III.14 nous comparons le diagramme de phases ainsi calculé avec le diagramme de phases expérimental. Un très bon accord est obtenu avec la nouvelle paramétrisation du potentiel de Ryu et Cai, ce qui est très encourageant pour aborder l'étude de l'interface entre le liquide eutectique et le substrat de silicium exposée dans le chapitre IV.

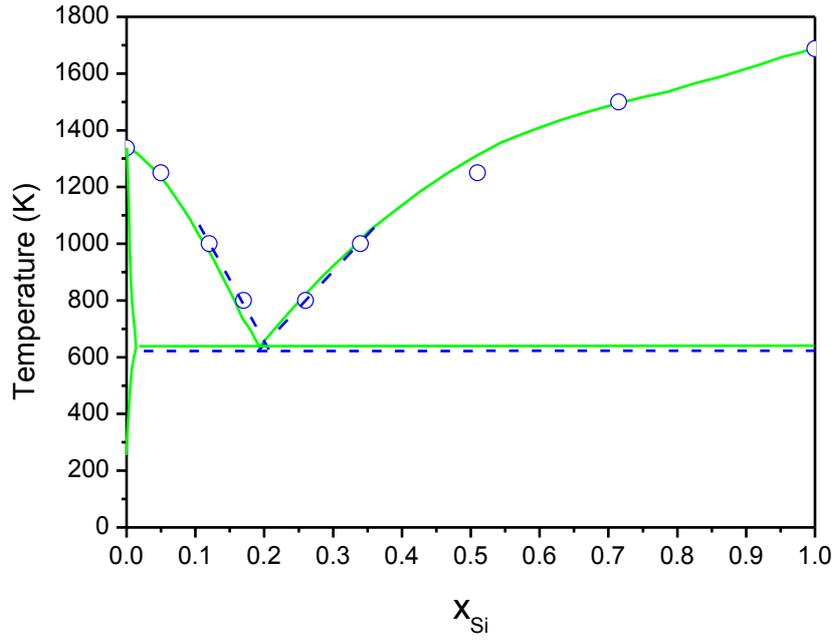


Figure III.14. Diagramme de phases calculé de l'alliage Au-Si. Les deux liquidus sont déterminés par les simulations (cercle ouvert), les traits pointillés en bleu sont extrapolés des valeurs de simulation à température en dessous de 800 K. Les traits pleins correspondent aux données expérimentales.

Chapitre IV. Système Substrat Si et Au₈₁Si₁₉ Liquide

IV.1 Introduction

Nous avons évoqué brièvement dans le chapitre I la cristallisation à partir des phénomènes de germination hétérogène. La cristallisation se produit habituellement lorsqu'un liquide est en contact avec une surface solide ou lorsqu'il contient des impuretés cristallines. En l'absence d'un solide cristallin, la formation spontanée d'une structure vaste et régulière à partir d'un liquide désordonné est peu probable. Bien que de petits nombres d'atomes puissent former spontanément un arrangement régulier, ces agglomérats sont habituellement trop petits pour servir de germes de cristallisation et ils se dissolvent rapidement à nouveau dans le liquide. Un liquide sans impureté a donc besoin d'être en surfusion de manière significative avant que ne se produise une germination homogène : quelques atomes s'ordonnent spontanément dans le liquide de manière adaptée à la formation d'un cristal suffisamment grand et stable pour servir de noyau pour la poursuite de la croissance du cristal.

Les travaux expérimentaux développés lors de la thèse de Daudin [Daudin, 2012] ont montré que des gouttelettes d'alliage Au₈₁Si₁₉ en contact avec différentes surfaces cristallines du silicium peuvent rester liquides bien en dessous de la température eutectique. Ces résultats vont à l'encontre des phénomènes de germination hétérogène que nous venons de présenter. Pour comprendre cet extraordinaire état de surfusion, Daudin a caractérisé par rayons X la surface du cristal de silicium sur lequel ont été déposées les gouttelettes d'alliage eutectique. Ces expériences ont également permis de déterminer l'état (cristallin ou liquide) des gouttelettes au cours du refroidissement. Les principaux résultats obtenus dans ces travaux sont rappelés à nouveau dans la Figure IV.1 (aussi la Figure I.19).

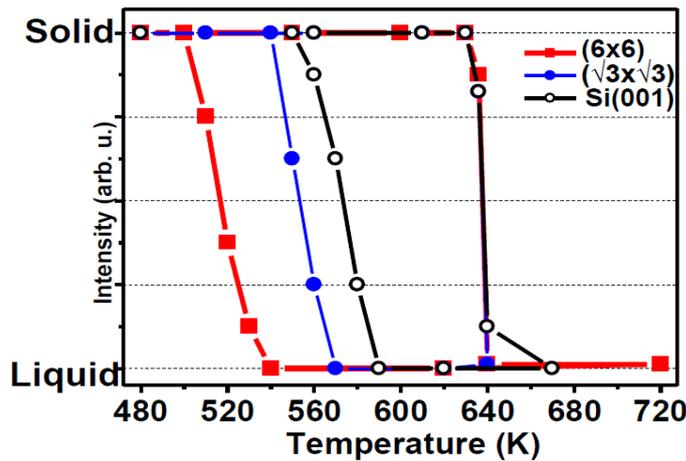


Figure IV.1. Evolution des intensités de Bragg (GISXS) dans le cycle de transition solide-liquide-solide pour les surfaces Si(001), Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Au et Si(111)-(6 \times 6)Au.

A partir de la Figure IV.1, on peut constater que le phénomène de surfusion dépend non seulement de l'orientation du substrat mais aussi de la reconstruction de surface pour l'orientation (111).

Quantitativement, les phénomènes de surfusion sont plus importants pour l'orientation (111) que pour l'orientation (001) du substrat de silicium. Pour l'orientation (111), la surfusion est plus importante pour la reconstruction (6 \times 6) que pour la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

L'interprétation expérimentale de la surfusion très importante dans le cas de la reconstruction (6 \times 6) repose sur la présence de structures pentagonales d'or dans cette reconstruction (voir Figure I.20). Comme cela a été expliqué précédemment, on s'attend généralement à ce que les liquides aient une structure très proche de celle de la structure solide avec laquelle ils sont en contact, ce qui amène à une germination hétérogène. Les expériences de Daudin ont montré qu'une telle ressemblance avec la structure de la surface existe effectivement mais qu'elle peut avoir un effet opposé : une structure de surface présentant des sites pentagonaux incompatibles avec la formation d'un cristal tridimensionnel peut "forcer" le liquide à garder sa structure désordonnée caractérisée, elle aussi, par la symétrie pentagonale. Au lieu de renforcer la germination hétérogène, cela augmente la stabilité de la phase surfondue du liquide.

Dans ce contexte, les simulations de dynamique moléculaire apparaissent comme essentielles pour caractériser à l'échelle atomique la structure du liquide au voisinage du substrat de silicium et ce en fonction de l'orientation du substrat (001 et 111) et des reconstructions possibles pour l'orientation (111). Pour mener à bien ces calculs, nous avons utilisé les mêmes potentiels que ceux du chapitre précédent. Dans un premier temps,

pour des très petites cellules de simulation nous comparerons les résultats ainsi obtenus à des résultats de dynamique moléculaire *ab initio* pour valider les potentiels dans cette étude très particulière. Ensuite, les principaux résultats, obtenus pour des cellules de simulation de plusieurs milliers d'atomes avec des temps de simulation de l'ordre de 10 nanosecondes, seront présentés dans les sections IV.3 et IV.4. Pour ces simulations, nous discuterons également des effets de mise en ordre à la surface de l'alliage liquide.

IV.2 Description des simulations

Dans ce chapitre, nous étudions un système représentant une interface liquide-solide constituée d'un cristal de silicium sur lequel est déposé un alliage Au-Si liquide à la composition eutectique à savoir $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$.

Nous avons réalisé deux séries de simulations de dynamique moléculaire. Le premier est réalisé avec une boîte de simulation de petite taille $15.36\text{\AA}\times 19.95\text{\AA}\times 47.56\text{\AA}$ telle que montrée sur la Figure IV.2. Cette cellule de simulation, qui contient 479 atomes dont 153 d'or et 326 de silicium, est composée d'un substrat de silicium orienté (111) sur lequel est déposé le liquide. Le substrat est composé de 6 biplans (288 atomes) et a une épaisseur de 20 Å et le liquide a une épaisseur de 13 Å. Les conditions périodiques sont appliquées suivant les axes O_x , O_y et O_z . Cependant, suivant O_z un vide suffisant est introduit, de sorte que le liquide montre une surface libre qui n'interagit pas avec la partie basse du substrat.

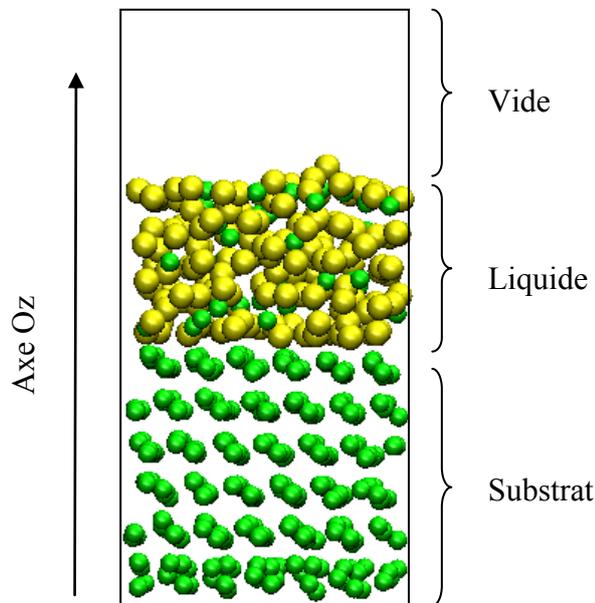


Figure IV.2. Cellule de simulation de petite taille. Les atomes d'or sont en jaune et les atomes de silicium sont en vert.

Concrètement, la cellule de simulation est préparée de la façon suivante. Dans un premier temps le substrat de silicium et le liquide eutectique sont simulés indépendamment par dynamique moléculaire à la température désirée dans l'ensemble NVT sur une durée de 10 ps, avec un pas de temps de 1 fs. De cette manière, une configuration équilibrée est générée pour le liquide et le substrat, respectivement. Ces deux configurations sont ensuite mises en contact par collage moléculaire pour réaliser le système montré sur la Figure IV.2. Afin d'éviter tout problème numérique lors du démarrage de la simulation, une distance minimale correspondant à la distance Au-Si dans le liquide est respectée entre le liquide et le substrat. Le système est équilibré par dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT pendant 10 ps. La simulation est ensuite poursuivie pendant 20 ps pour extraire les propriétés structurales. Ce protocole se conforme strictement à celui effectué en dynamique moléculaire *ab initio* par A. Pasturel et N. Jakse pour une cellule avec le même nombre d'atomes. Ces résultats *ab initio* nous serviront de référence pour valider le potentiel.

La deuxième série de simulations est réalisée avec des boîtes de simulation plus grandes montrées sur la Figure IV.3. Suivant la configuration du substrat choisie pour notre étude, les cellules auront une géométrie particulière. Pour l'orientation (001), elle a une forme parallélépipédique de taille $38.01\text{\AA} \times 32.58\text{\AA} \times 160\text{\AA}$ (dont un espace vide d'environ 20\AA au dessus de la couche liquide suivant Oz) et elle est composée de 8571 atomes (dont 2362 pour le cristal Si). Pour l'orientation (111), elle a également une forme parallélépipédique de taille $38.40\text{\AA} \times 33.25\text{\AA} \times 160\text{\AA}$ avec un espace vide et elle est composée de 9135 atomes (dont 2400 pour le cristal Si). Les conditions périodiques sont appliquées suivant les trois axes.

Pour l'orientation (111) avec reconstruction (6×6), la boîte de simulation a une forme rhomboédrique de taille $46.08\text{\AA} \times 39.91\text{\AA} \times 150\text{\AA}$ avec un angle de 60° dans le plan xOy . Le nombre d'atomes est de 10200 atomes (dont 1872 pour le cristal Si et 168 pour la monocouche d'or) avec la reconstruction (6×6).

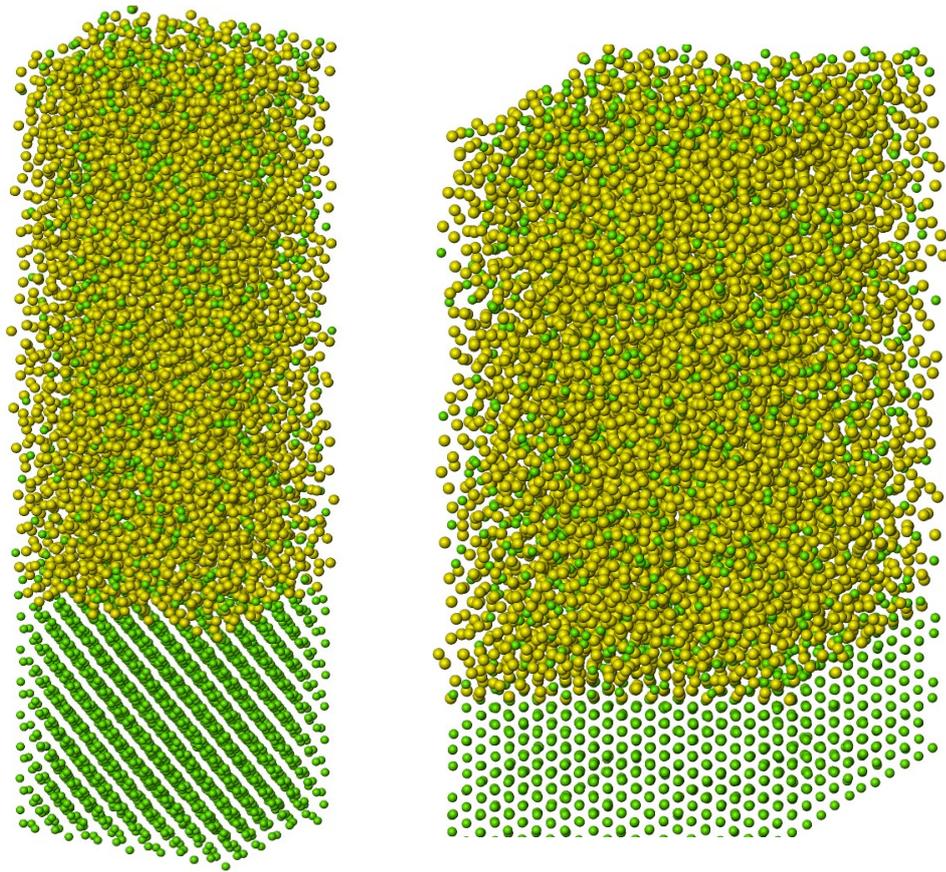


Figure IV.3 Cellules de simulation de grande taille. Les atomes d'or sont en jaune et les atomes de silicium sont en vert. L'image de gauche correspond à l'orientation (001) et celle de droite à l'orientation (111) pour la reconstruction (6×6).

Pour toutes ces configurations, les simulations ont été effectuées dans l'ensemble NVT avec un pas de temps de 1 fs. La température de référence est de 700 K. Comme pour la cellule de petite taille, les configurations initiales ont été obtenues par collage du substrat chauffé à 700 K et de la phase liquide préparée à la même température. Le collage est effectif dans tous les cas pour des temps inférieurs à 10 ps après le démarrage de la simulation. La durée totale des simulations a été étendue jusqu'à 10 ns afin de voir l'apparition des phases cristallines 2D définies en surface du liquide eutectique. Les résultats présentés ci-dessous pour caractériser l'interface solide-liquide ont été obtenus en moyenne pour des temps de simulation de l'ordre de 3 ns, la structure d'interface se stabilisant plus vite que les cristallites 2D observées à la surface du liquide. A titre d'exemple, la Figure IV.4 montre l'évolution du système avec substrat (111) au cours de la simulation de dynamique moléculaire. On voit clairement qu'à 3 ns l'interface s'est structurée alors que la structuration de surface ne commence réellement que vers 5 ns. Cette caractéristique est commune à toutes les configurations considérées dans ce travail. L'étude de l'interface fait l'objet de la section IV.3 et celle de la surface sera faite dans la section IV.4.

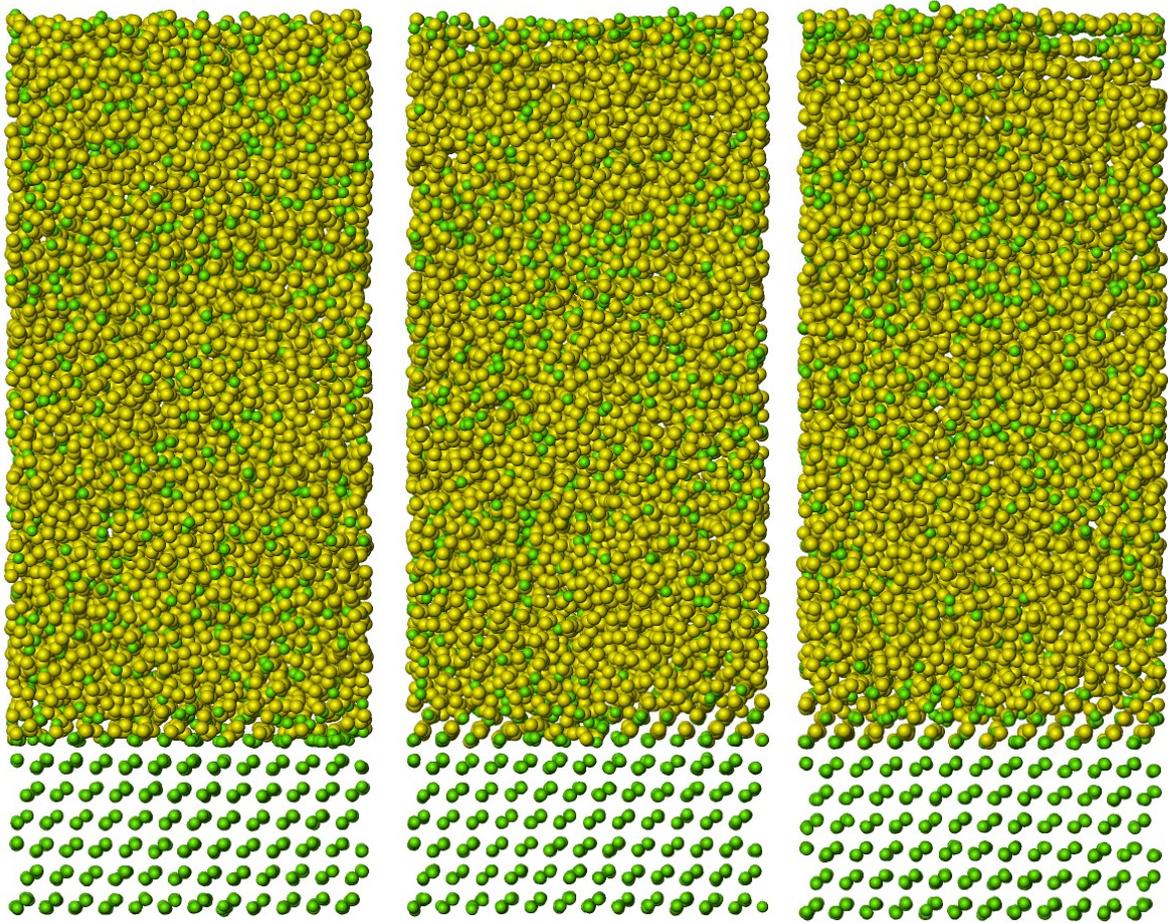


Figure IV.4. Evolution de la configuration au cours de la simulation. Les instantanés de gauche à droite sont pris au temps 1 ns, 3 ns et 5 ns, respectivement.

IV.3 Etude de l'interface substrat Si/ Au₈₁Si₁₉ liquide

IV.3.1 Validation des potentiels MEAM

Pour valider les potentiels MEAM dans l'étude des interfaces silicium cristallin/alliage eutectique liquide, nous avons comparé nos résultats obtenus avec les potentiels MEAM que nous avons optimisés pour la phase liquide volumique avec des résultats obtenus par simulation *ab initio* effectuées par A. Pasturel et N. Jakse. L'orientation de l'interface choisie est l'orientation (111). Les cellules de simulation sont constituées de 6 biplans de silicium et une épaisseur de liquide à la composition eutectique d'environ 15 Å. Les simulations ont été effectuées pendant 20 ps au-dessus de la température eutectique, c'est-à-dire à 700 K.

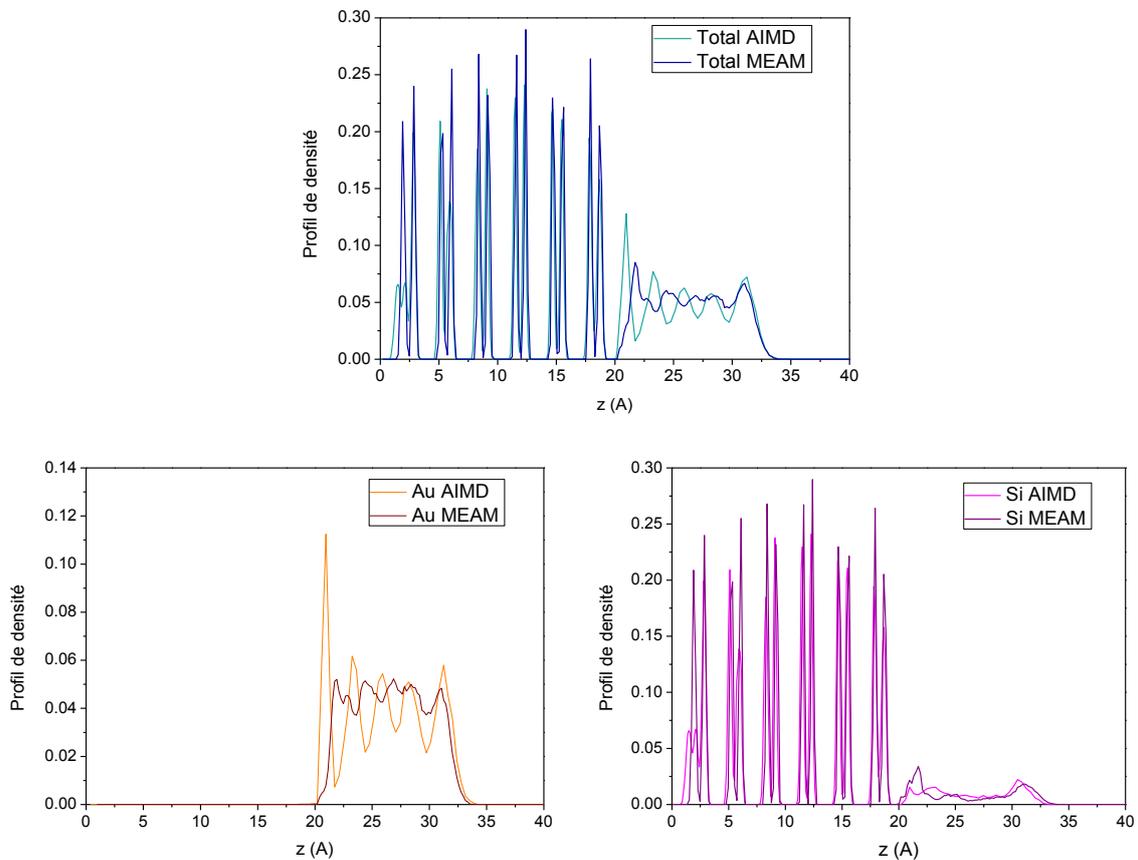


Figure IV.5. Comparaison des profils de densité entre simulations MEAM et *ab initio* : orientation du substrat (111), à la température de $T = 700$ K. La courbe du haut représente le profil de densité total. Les courbes du bas sont les profils partiels pour l'or (à gauche) et le silicium (à droite).

La Figure IV.5 montre une comparaison des profils de densité obtenus après 20 ps. L'accord entre les simulations *ab initio* et celles obtenues avec les potentiels MEAM est tout à fait acceptable, les oscillations pour les espèces or et silicium étant correctement reproduites. On note toutefois que les oscillations sont moins marquées pour l'or en MEAM. Il en est de même pour les fonctions de corrélation de paires partielles bidimensionnelles, qui définissent la structure du liquide dans la première couche du liquide au voisinage de l'interface à la hauteur $z = 21.5 \text{ \AA}$ et d'épaisseur 3 \AA (Figure IV.6). Pour les deux simulations le calcul a été moyenné sur un échantillon de 1000 configurations.

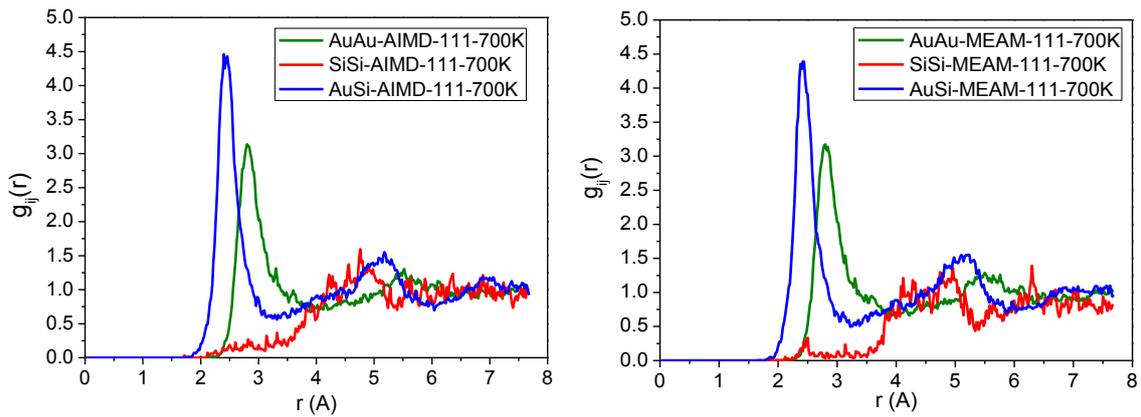


Figure IV.6. Fonctions de corrélation de paires partielles 2D du liquide au voisinage de l'interface à une hauteur $z = 21.5 \text{ \AA}$. Comparaison des simulations *ab initio* (figure de gauche) avec les simulations MEAM (courbe de droite) à la température de 700 K.

Les résultats obtenus en simulation MEAM sont très encourageants et nous allons présenter dans la suite les analyses pour des cellules de simulation de grande taille. Cela nous permettra de prendre en compte la reconstruction (6×6) de la surface (111) du silicium en présence d'une monocouche d'or.

IV.3.2 Interface Si(001)/ Au₈₁Si₁₉ liquide

Dans un premier temps nous présentons les profils de densité obtenus après 6 ns sur la Figure IV.7. Nous pouvons observer des oscillations fortes au voisinage de l'interface comme en surface, alors qu'au centre de la couche liquide, le profil de densité est relativement plat, avec une densité moyenne proche de la valeur du liquide en volume.

Nous reviendrons sur les effets de surface dans la section IV.4. Les fortes oscillations au voisinage de l'interface sont caractéristiques d'une structuration du liquide. Notons que les oscillations sont beaucoup plus marquées pour l'or que pour le silicium.

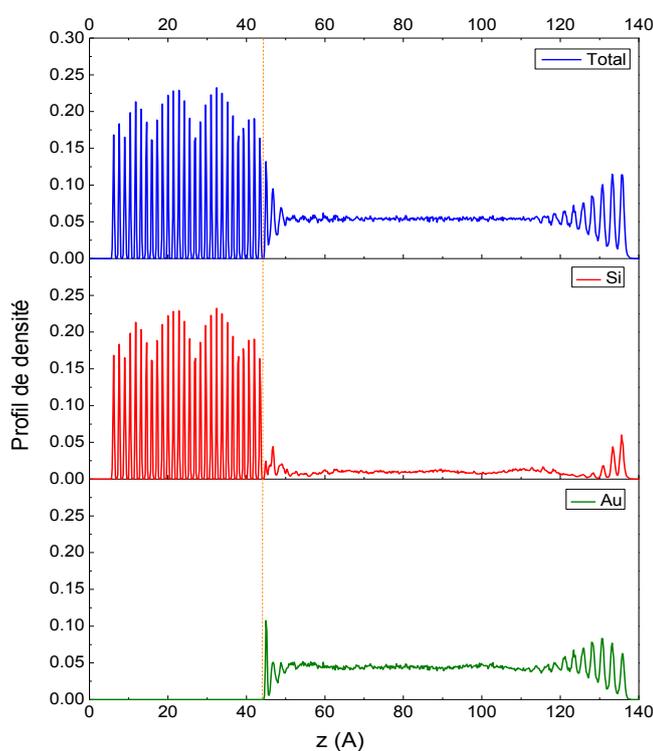


Figure IV.7. Profils de densité pour l'interface Si(001) : total (bleu), or (vert) et silicium (rouge). Le trait pointillé matérialise la position de l'interface.

Les fonctions de corrélation de paires partielles des deux premières "couches" 2D du liquide sont une autre indication des effets de structuration du liquide à l'interface comme le montre la Figure IV.8.

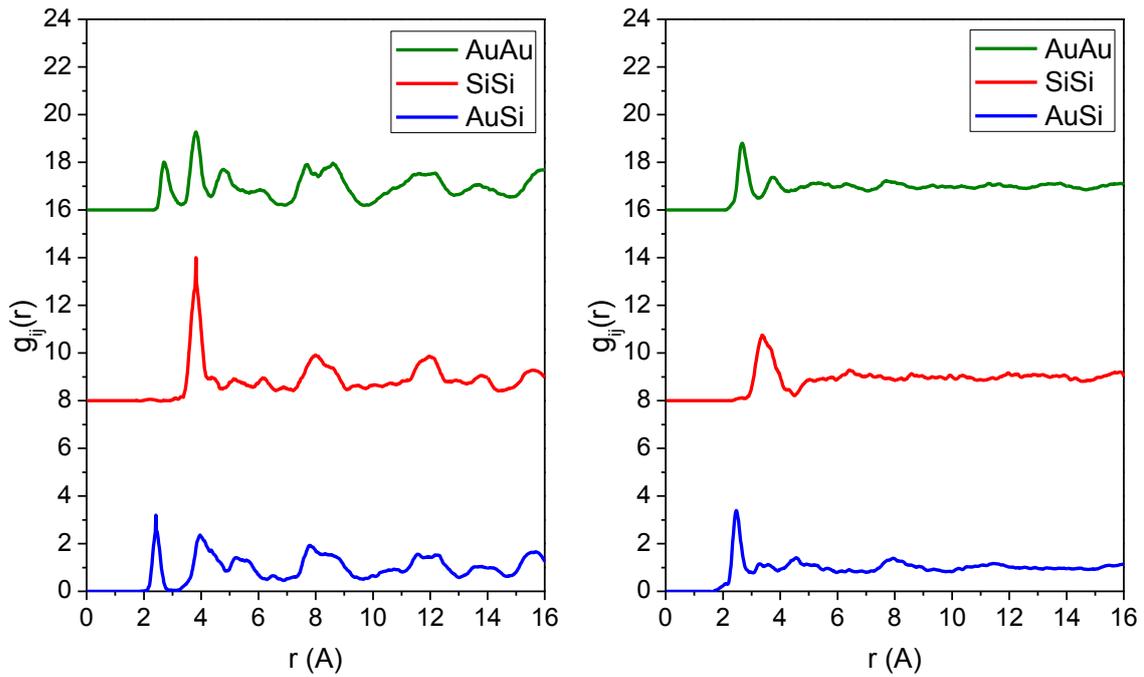


Figure IV.8. Fonctions de corrélation de paires partielles : Au-Au (en vert), Si-Si (en rouge) et Au-Si (en bleu) pour deux premières couches à l'interface Si(001).

Pour avoir une vision plus détaillée de cette structuration, dans la Figure IV.9, nous visualisons les deux premières "couches" 2D du liquide au voisinage de l'interface dans le plan xOy . La deuxième couche présente une structure désordonnée caractéristique de la phase liquide 3D. Notons que les "trous" observés dans cette représentation sont essentiellement dus à la difficulté de définir une couche 2D plan dans un système désordonné.

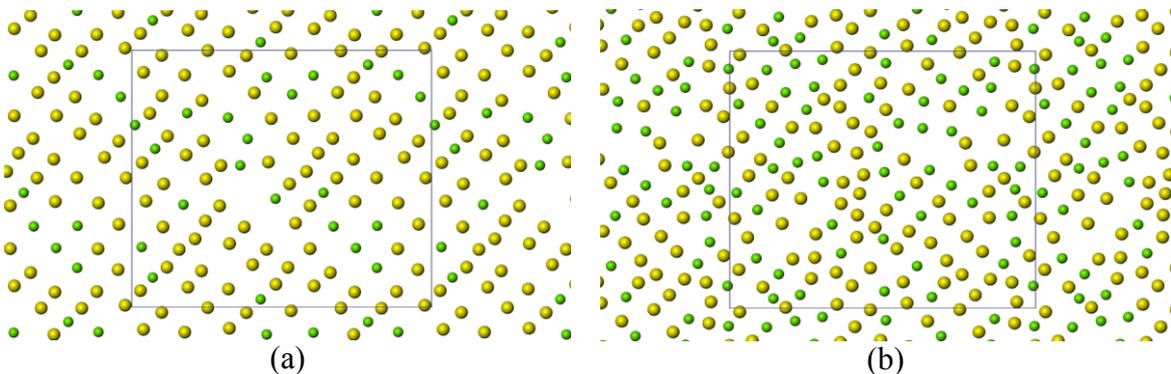


Figure IV.9. Images des deux premières couches 2D du liquide au voisinage de l'interface Si (001) : (a) première couche, (b) deuxième couche.

La couche la plus proche de l'interface présente, quant-à-elle une structuration atomique très marquée, voisine de celle du substrat, avec une séparation prononcée des atomes d'or et des atomes de silicium. La composition globale de cette couche reste cependant très voisine de celle de l'alliage liquide en volume.

Nous avançons comme hypothèse que cette structure est la première étape vers le processus de séparation de phases entre l'or pur CFC et le silicium pur de structure diamant, puisque expérimentalement il a été observé par Daudin que la relation d'orientation planaire entre l'or solidifié et le substrat Si(001) est fortement dominée par une épitaxie "*cube par cube*". La séparation que nous obtenons entre les atomes d'or et de silicium, quoique forte, n'est pas totale et essentiellement due aux difficultés de la dynamique moléculaire à représenter correctement les phénomènes de diffusion dans une phase solide même bidimensionnelle.

IV.3.3 Interface Si(111)/ Au₈₁Si₁₉ liquide

Les profils de densité pour cette interface sont présentés dans la Figure IV.10. Là-encore, les oscillations sont très fortes à l'interface avec des oscillations pour le silicium qui sont plus accentuées que dans le cas de l'interface Si(001). Les oscillations des deux espèces chimiques sont également en phase ce qui tend à indiquer la formation d'un alliage à cette interface.

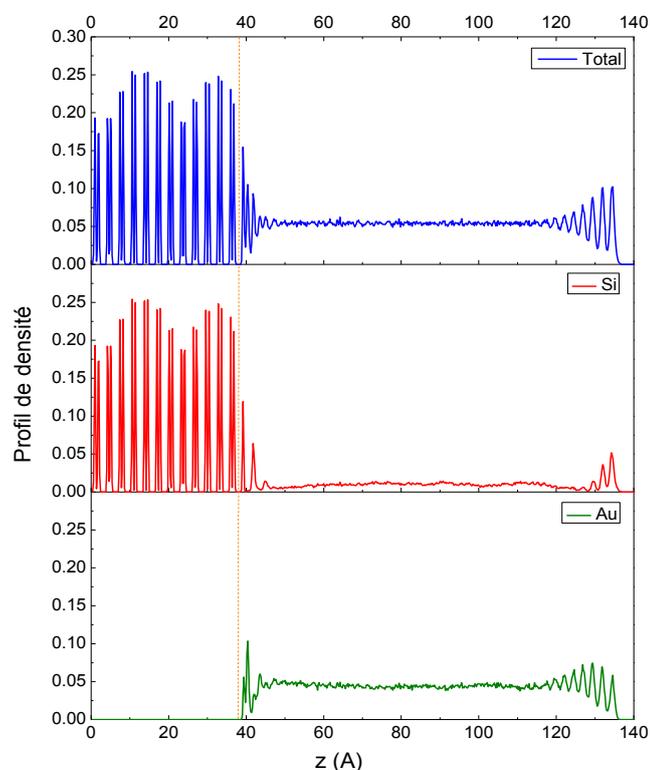


Figure IV.10. Profils de densité : total (en bleu), silicium (en rouge) et or (en vert) pour l'interface Si(111).

Les fonctions de corrélation de paires de la Figure IV.11 montrent cependant un effet de structuration de la phase liquide au voisinage de l'interface qui est un peu moins marqué que pour l'interface précédente.

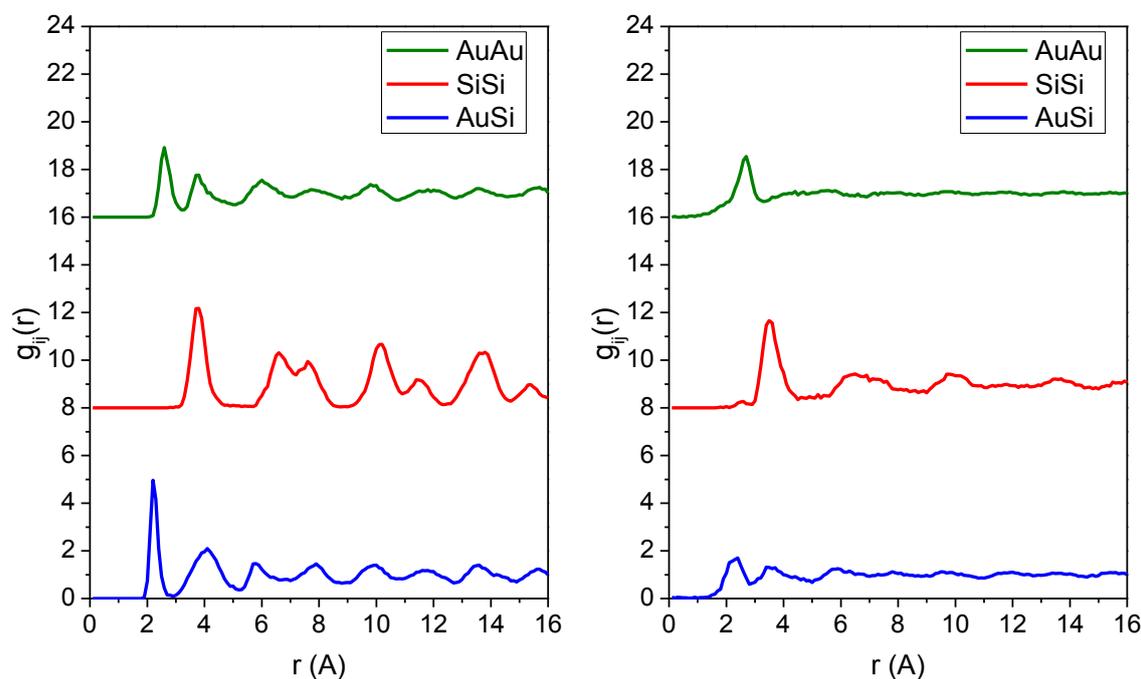


Figure IV.11. Fonctions de corrélation de paires partielles : Au-Au (en vert), Si-Si (en rouge) et Au-Si (en bleu) pour deux premières couches à l'interface Si(111).

Dans la Figure IV.12, nous visualisons les deux premières "couches" 2D du liquide au voisinage de l'interface. La situation est très différente de celle observée dans le cas de l'interface Si(001). La couche la plus proche de l'interface possède une structure assez voisine de la deuxième couche, caractéristique d'une structure désordonnée du liquide. On peut voir localement la présence d'hexagones mais aussi de pentagones sans aucune mise en ordre à moyenne ou grande distance.

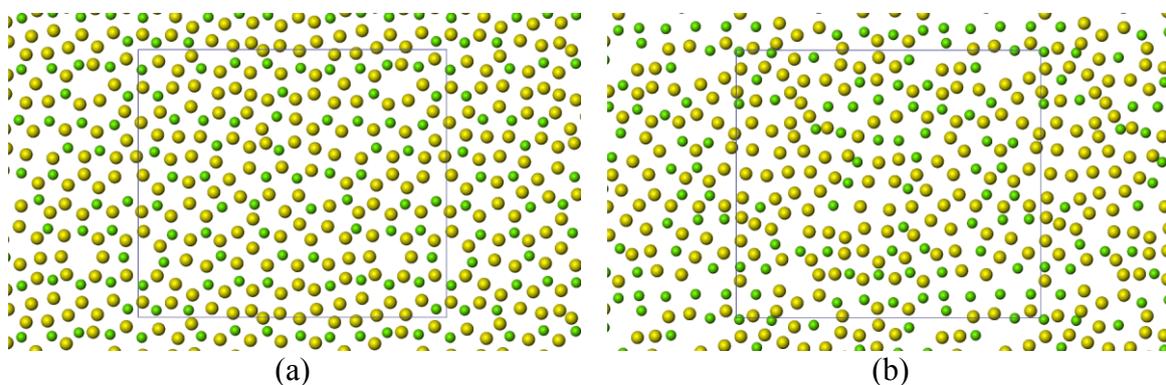


Figure IV.12. Images des deux premières couches 2D du liquide au voisinage de l'interface Si(111) : (a) première couche, (b) deuxième couche.

Nous rappelons que la structure atomique du substrat silicium suivant la direction (111) est une structure hexagonale. La topologie du substrat n'a donc que peu d'effet contrairement au cas de l'interface Si(001). On peut aussi noter un effet d'alliage très important, où les atomes de silicium ne sont entourés que par des atomes d'or, comme dans le cas de l'alliage eutectique. Pour finir, mentionnons qu'un comptage direct des atomes de chaque espèce dans la couche nous donne la composition de cet alliage, qui est un peu moins riche en or (70 %) que celle de l'eutectique.

IV.3.4 Interface Si(111)-Au(6×6)/ Au₈₁Si₁₉ liquide

Les profils de densité sont présentés dans la Figure IV.13. Les oscillations sont très fortes à l'interface et elles sont, pour le silicium et l'or, de même amplitude que pour l'interface Si(111). Les oscillations des deux espèces chimiques sont également en phase ce qui tend à indiquer la formation d'un alliage à cette interface et que la reconstruction (6×6) a disparu. Notons par contre que la structure au cœur du liquide est davantage perturbée par rapport aux deux cas précédents, avec un déphasage entre l'or et le silicium.

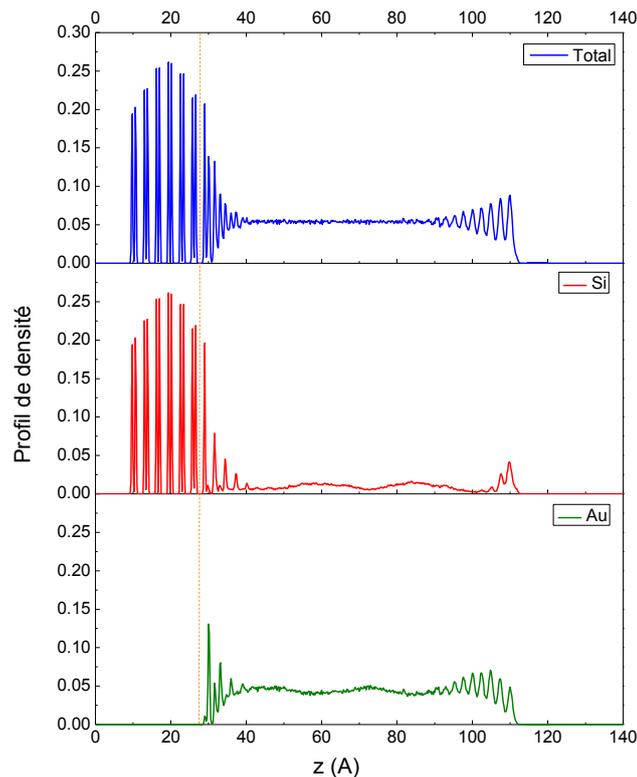


Figure IV.13. Profils de densité : total (en bleu), silicium (en rouge) et or (en vert) pour l'interface Si(111)-Au(6×6).

Dans la Figure IV.14, nous présentons les fonctions de corrélation de paires partielles pour les deux premières couches 2D du liquide.

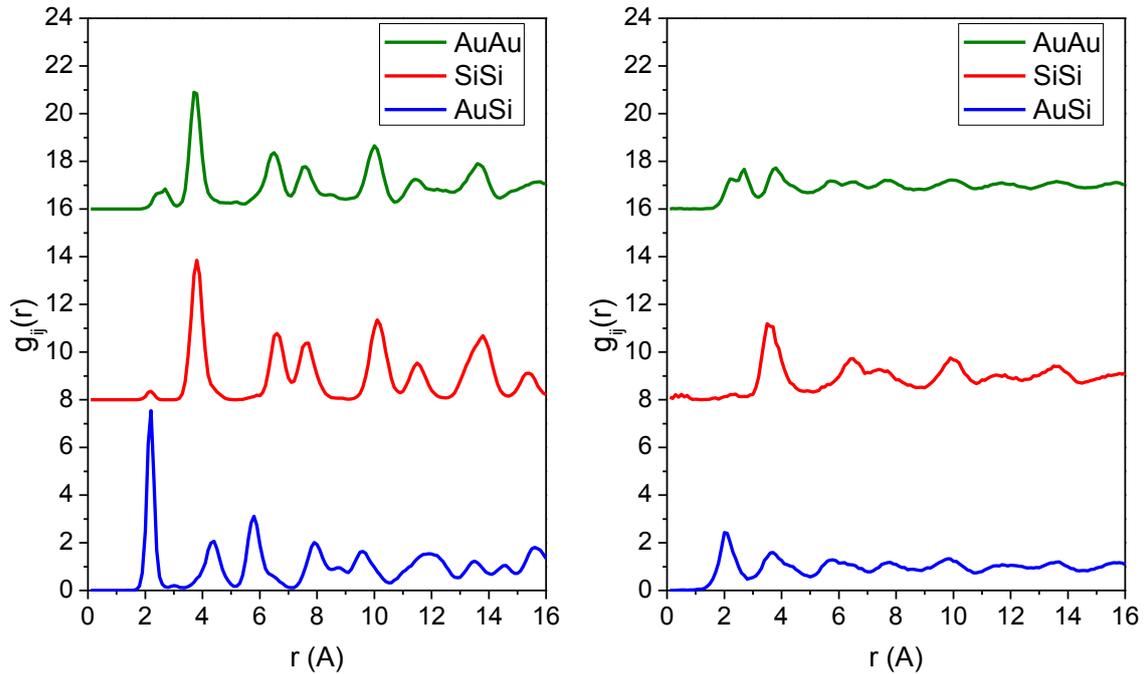


Figure IV.14. Fonctions de corrélation de paires partielles : Au-Au (en vert), Si-Si (en rouge) et Au-Si (en bleu) pour deux premières couches à l'interface Si(111)-Au(6×6).

Nous pouvons remarquer d'une part la disparition de la reconstruction (6×6) de l'or à l'interface et d'autre part une forte structuration du liquide à cette interface.

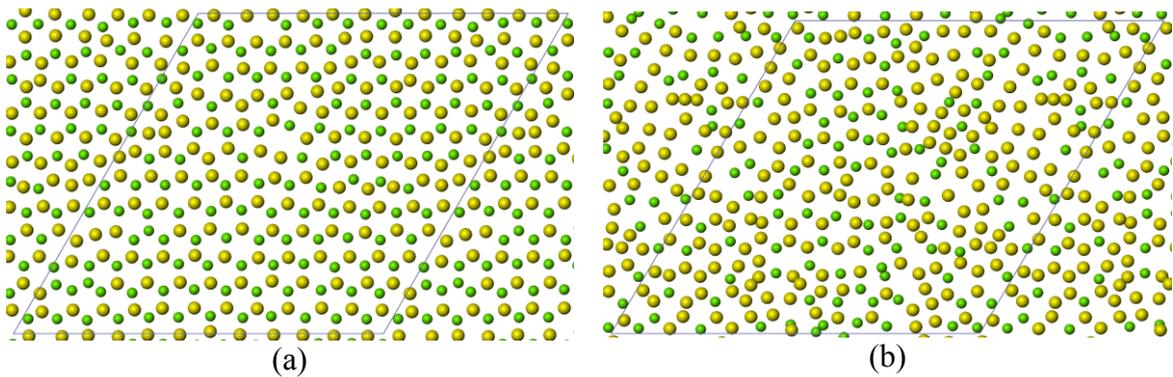


Figure IV.15. Images des deux premières couches 2D du liquide au voisinage de l'interface Si(111)-Au(6×6) : (a) première couche, (b) deuxième couche.

Dans la Figure IV.15, nous visualisons les deux premières "couches" 2D du liquide au voisinage de l'interface. La situation est différente des deux situations précédentes dans la mesure où la première couche montre une topologie bien définie, proche d'un réseau

hexagonal de symétrie identique à celle du substrat Si(111). A cette topologie, il faut associer un effet d'alliage très marqué : les atomes de silicium sont principalement entourés par des atomes d'or pour une composition globale de 55 % d'atomes d'or, composition notablement différente de la composition eutectique. La deuxième couche présente une structure désordonnée typique d'une phase liquide mais avec une composition de 65 % d'atomes d'or.

IV.3.5 Interface Si(111) monocouche/ Au₈₁Si₁₉ liquide

La topologie de la première couche étant proche de celle du substrat, nous avons aussi fait des simulations pour un substrat de silicium orienté (111) mais terminé par une monocouche de silicium. Par rapport aux simulations effectués pour l'interface Si(111)-Au(6×6), cela revient à ne pas prendre en compte la monocouche d'or.

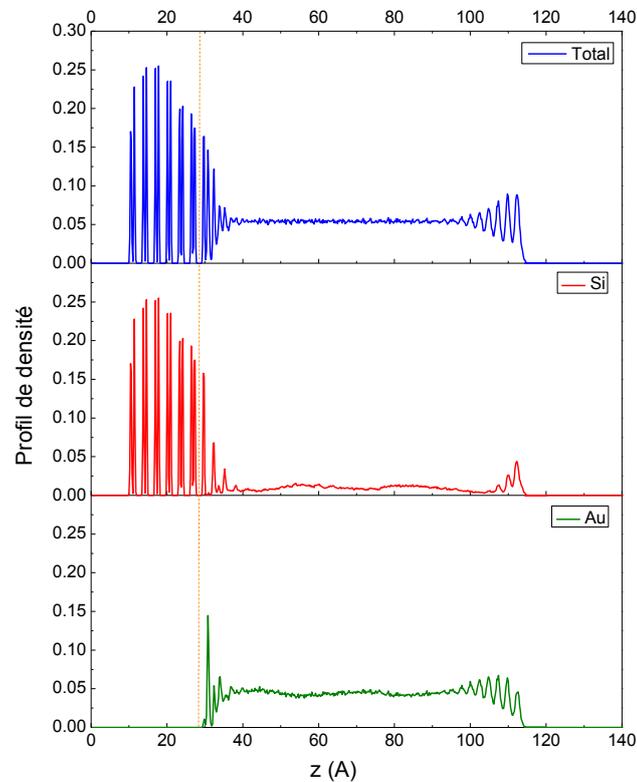


Figure IV.16. Profils de densité : total (en bleu), silicium (en rouge) et or (en vert) pour l'interface Si(111) monocouche.

Les profils de densité sont présentés dans la Figure IV.16 et les deux premières "couches" 2D du liquide au voisinage de l'interface sont visualisées dans la Figure IV.17. Les résultats obtenus pour l'interface (111) monocouche sont proches de ceux obtenus pour l'interface Si(111)-Au(6×6).

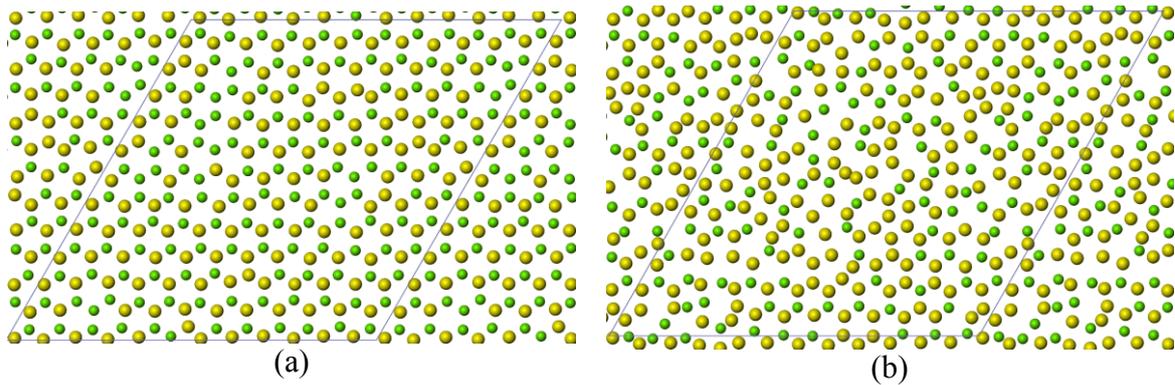


Figure IV.17. Images des deux premières couches 2D du liquide au voisinage de l'interface Si(111) monocouche : (a) première couche, (b) deuxième couche.

La reconstruction (6×6) de la monocouche d'or qui n'est pas stable au cours de nos simulations ne joue aucun rôle dans le cas de l'interface Si (111) monocouche/ alliage eutectique liquide. Nous avons alors fait le choix de fixer cette reconstruction et d'étudier la structure du liquide à cette interface.

IV.3.6 Interface Si(111)-Au(6×6) fixée/ $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ liquide

Dans son interprétation des effets de surfusion du liquide eutectique, Daudin a fait l'hypothèse que la reconstruction Au(6×6) était présente sous la gouttelette du liquide eutectique. Nos résultats précédents montrent que cette reconstruction n'est pas stable en présence d'une phase liquide. L'hypothèse de Daudin peut donc être remise en cause. Cependant des simulations montrent également que cette reconstruction n'est pas stable dès 400 K alors qu'elle est observée à plus de 700 K. Les capacités des potentiels MEAM à modéliser correctement cette reconstruction peuvent être remises en cause également. Pour suivre les hypothèses de la démarche expérimentale, nous avons effectué des simulations d'interface liquide eutectique/ reconstruction Au(6×6) en tenant fixe cette monocouche d'or.

Les profils de densité calculés et présentés dans la Figure IV.18 montrent une structuration du liquide très différente de l'étude précédente avec une forte présence d'atomes d'or dans la première couche 2D du liquide.

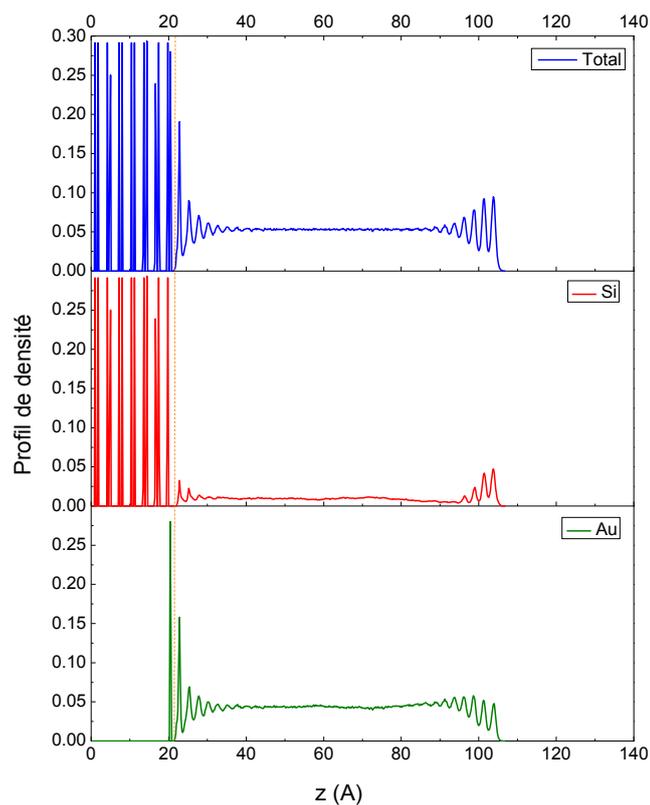


Figure IV.18. Profils de densité : total (en bleu), silicium (en rouge) et or (en vert) pour l'interface Si(111)-Au(6×6) fixée.

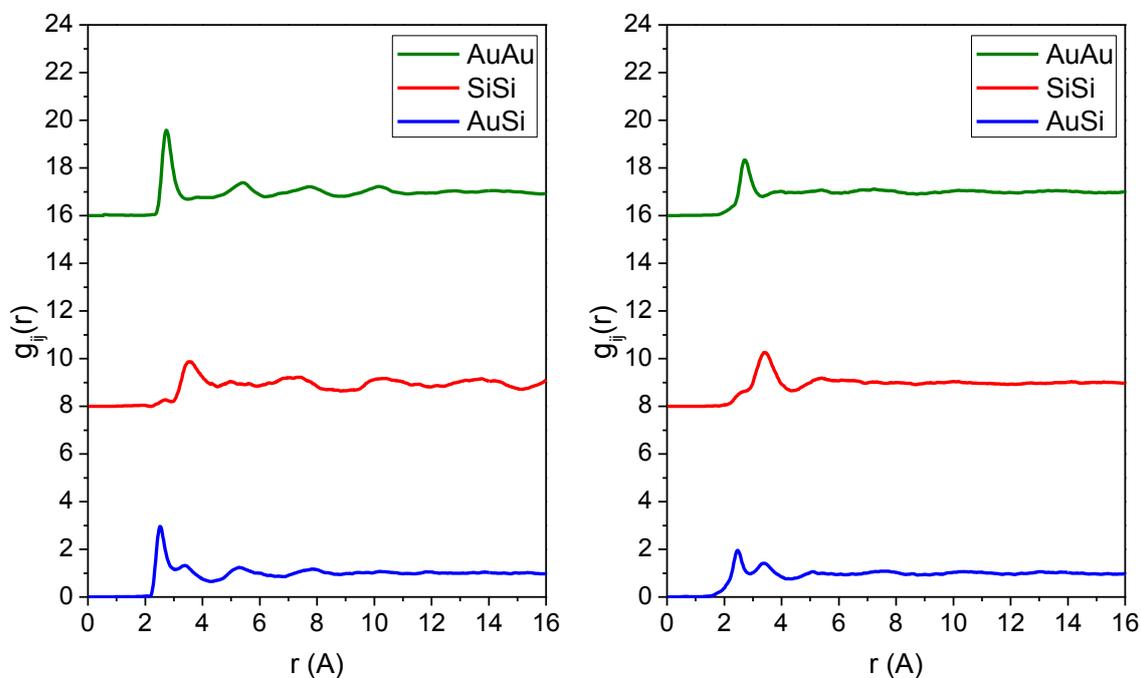


Figure IV.19. Fonctions de corrélation de paires partielles : Au-Au (en vert), Si-Si (en rouge) et Au-Si (en bleu) pour deux premières couches à l'interface Si(111)-Au(6×6) fixée.

Les fonctions de corrélation de paires partielles montrent également une forte présence d'atomes d'or dans la première couche 2D du liquide eutectique (Figure IV.19).

Dans la Figure IV.20, nous avons visualisé comme pour les autres interfaces la distribution des atomes d'or et de silicium dans les deux premières couches 2D du liquide eutectique.

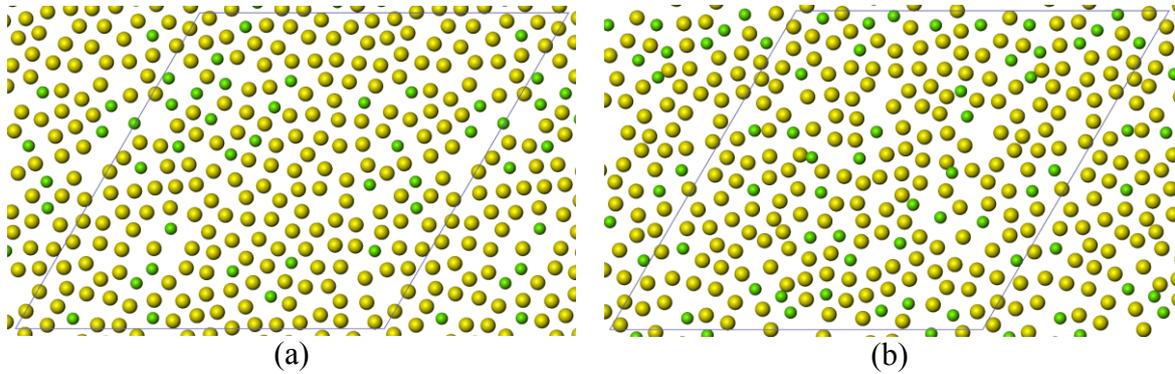


Figure IV.20. Images des deux premières couches 2D du liquide au voisinage de l'interface $\text{Si}(111)\text{-Au}(6\times 6)$ fixée : (a) première couche, (b) deuxième couche.

Nous pouvons constater que la structure de la première couche 2D comme celle de la deuxième couche est caractérisée par un nombre important de pentagones d'or. Un résultat encore plus remarquable peut être obtenu en comparant la structure $\text{Au}(6\times 6)$ et la première couche 2D du liquide (Figures IV.21 et IV.22.)

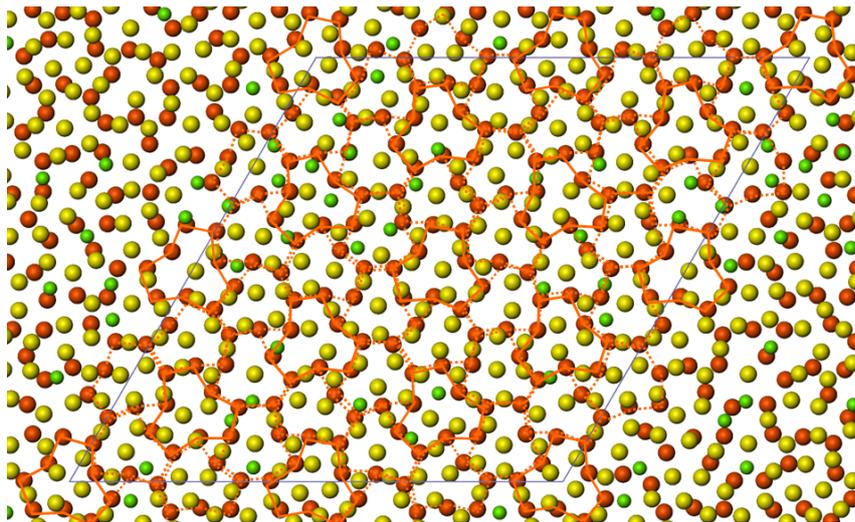


Figure IV. 21. Représentation à la fois les atomes de la (6×6) (en orange) et de la 1^e couche (en jaune et vert). Les anneaux de types A (trait solide en orange) et B (trait pointillé en orange) constituant la (6×6) .

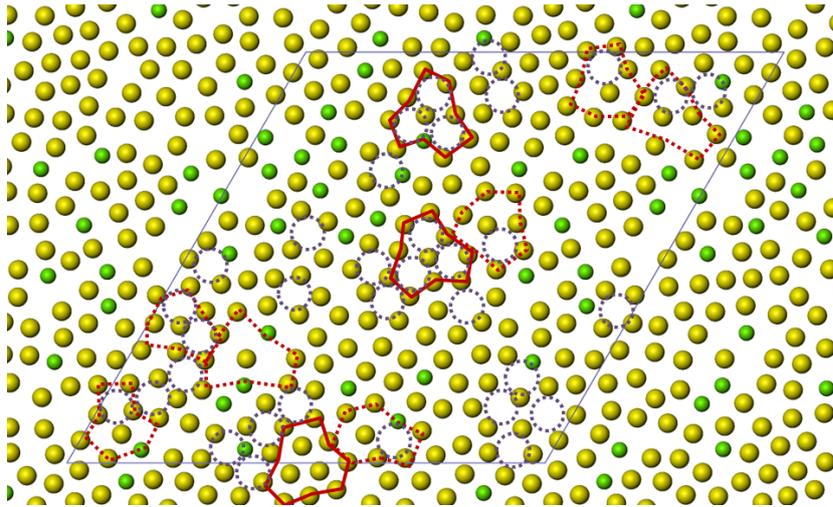


Figure IV.22. La première couche avec les anneaux de types A (trait solide en rouge) et B (trait pointillé en rouge) similaires à celles de la (6×6), et les pentagones (trait pointillé en violet).

On peut constater non seulement la présence de pentagones d'or dans la couche bidimensionnelle liquide mais aussi des structures en anneaux similaires à celles de la reconstruction (6×6). Une fois encore le liquide se structure de manière semblable à la structure solide de l'interface. La structuration du liquide avec un très fort pourcentage de structures locales à symétrie pentagonale valide le scénario utilisé par les expérimentateurs pour expliquer les très fortes surfusions du liquide eutectique en présence de la reconstruction (6×6).

IV.3.7 Propriétés de transport atomique

Nous avons complété l'étude structurale des interfaces substrat de silicium/ alliage liquide eutectique par des calculs de diffusion à 700 K pour les différentes configurations d'interface. La détermination des coefficients de diffusion se fait comme pour l'alliage eutectique volumique, à partir de l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps. Ce dernier étant une propriété dynamique individuelle, nous restreignons son calcul au cœur du liquide.

La Figure IV.23 présente l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps du liquide eutectique en interaction avec le substrat Si(001).

On peut constater que la partie du liquide au voisinage de l'interface diffuse moins régulièrement. La diffusion est sensiblement la même qu'au cœur du liquide pour des temps inférieurs à 1.5 ns puis ralentit substantiellement au-delà avec l'apparition de la structuration de cette partie du liquide. Il en est de même pour l'apparition des effets d'ordre à la surface du liquide (paragraphe suivant), cependant cet effet n'intervient que

vers 6 ns. Nous définissons donc trois zones pour la phase liquide, celle proche de l'interface, une zone de cœur et une zone au voisinage de la surface.

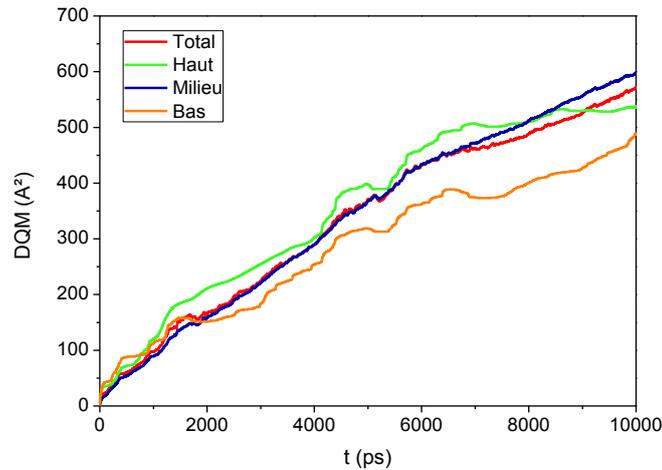


Figure IV.23. Evolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps pour l'interface du système $\text{Si}(001)/\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ liquide à $T = 700 \text{ K}$.

Dans la Figure IV.24 nous présentons l'évolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps du liquide dans la zone de cœur pour les cinq interfaces étudiées, à $T = 700 \text{ K}$. On peut constater à partir de ces résultats que la topologie de l'interface ne joue aucun rôle sur la diffusion de la phase liquide, celle-ci étant identique à celle de l'alliage eutectique en volume.

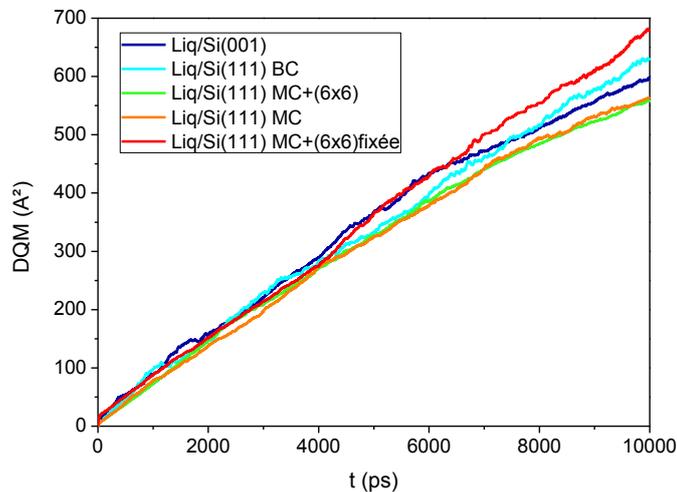


Figure IV.24. Evolution du déplacement quadratique moyen en fonction du temps du liquide au milieu pour les cinq interfaces étudiées à $T = 700 \text{ K}$. MC signifie monocouche et BC signifie bicouche.

IV.4 Etude de la surface de l'alliage liquide $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$

Une autre particularité expérimentale de l'alliage liquide $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ observée très récemment est un phénomène de "*layering*" très important à sa surface [Shpyrko, 2006]. Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre I, ce phénomène est classiquement associé pour les métaux à l'organisation de deux à trois couches atomiques à partir de la surface du liquide sans qu'un ordre à longue distance parallèle à la surface soit observé. Dans le cas particulier de l'alliage liquide eutectique $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$, l'effet de "*layering*" est très important et concerne environ les huit premières couches du liquide.

De plus la couche supérieure présente un ordre latéral à longue distance, une couche cristalline bidimensionnelle rectangulaire ayant pour comme paramètres de maille $a = 7.386 \text{ \AA}$ et $b = 9.386 \text{ \AA}$ et une stoechiométrie Au_4Si_8 [Shpyrko *et al.*, 2007].

Cette couche cristalline subit une transformation solide-solide du premier ordre à la température de 644 K donnant lieu à la coexistence de deux structures. La première structure a une cellule unitaire avec paramètres de maille $5.41 \times 4.25 \text{ \AA}$ et $\gamma = 95.5^\circ$ et de composition chimique Au_4Si_2 alors que la deuxième structure a une cellule unitaire plus petite, $3.66 \times 2.94 \text{ \AA}$ et $\gamma = 91.1^\circ$ et de composition chimique différente AuSi_2 .

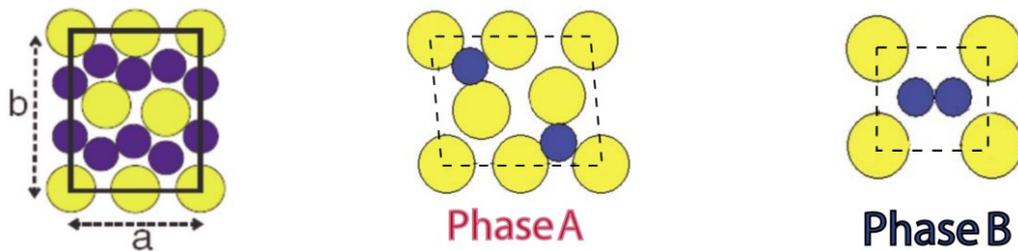


Figure IV.25. Phases bidimensionnelles (a) basse température à gauche, et (b) hautes températures, mélange de phase A et B [Shpyrko *et al.*, 2007].

La Figure IV.25 présente ces trois phases. Les profils de densité obtenus lors de nos simulations ont montré un effet de "*layering*" important s'étalant sur quatre à cinq couches comme on peut le voir sur les figures IV.(10, 13, 16, 18). Cet effet est indépendant de l'interface, ce qui est rassurant car il montre que les cellules utilisées pour décrire le liquide sont suffisamment grandes pour éviter les effets d'interaction interface-surface.

Dans la Figure IV.26, nous présentons la structure du plan de surface que nous obtenons lors de nos simulations. On peut constater que la mise en ordre à longue distance n'est pas parfaite, la cellule de simulation présentant encore des défauts. Néanmoins, la composition chimique est proche de 55 %, voisine de la composition obtenue expérimentalement et qui est de 60 %. Cette évolution de composition implique un fort gradient chimique en référence à la composition eutectique et explique le phénomène de "*layering*" très important obtenu pour ce système. Localement on retrouve des motifs bien

structurés mais différents des deux motifs "haute température" obtenus dans les expériences. Ce résultat montre la limite des potentiels MEAM.

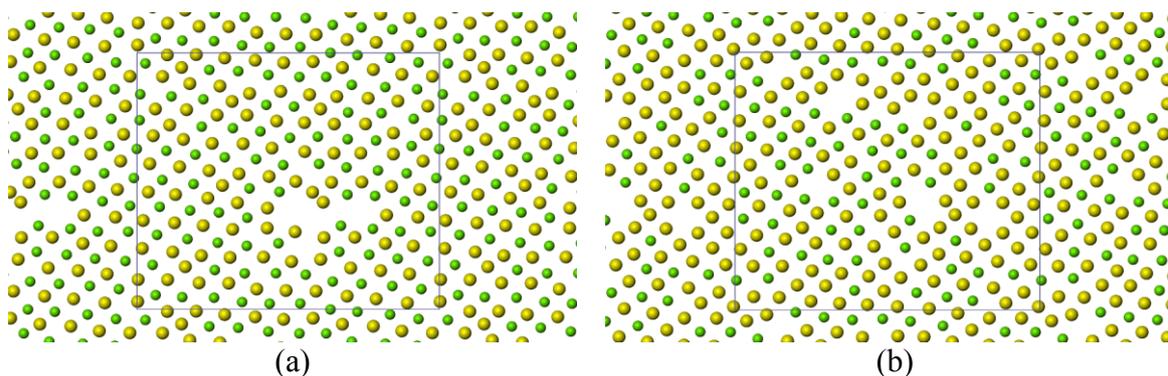


Figure IV.26. Structure 2D de deux premières couches à la surface obtenue à 700 K après 6 ns.

Afin d'étudier les effets de température sur le "layering" et la structure 2D à la surface du liquide, nous avons réalisé des simulations du système (orientation (111) du substrat) à 800 K, 900 K et 1000 K. A chaque température une simulation de 10 ns est réalisée. Pour les températures de 800 K et 900 K, le "layering" sur deux à trois couches subsiste avec la même structure 2D (Figure IV.26). En revanche à 1000 K, les profils de densité indiquent que le "layering" disparaît ainsi que la structure bidimensionnelle (Figure IV.27). La couche liquide de surface montre une structure désordonnée avec une composition plus riche en silicium (36 %) que la composition eutectique.

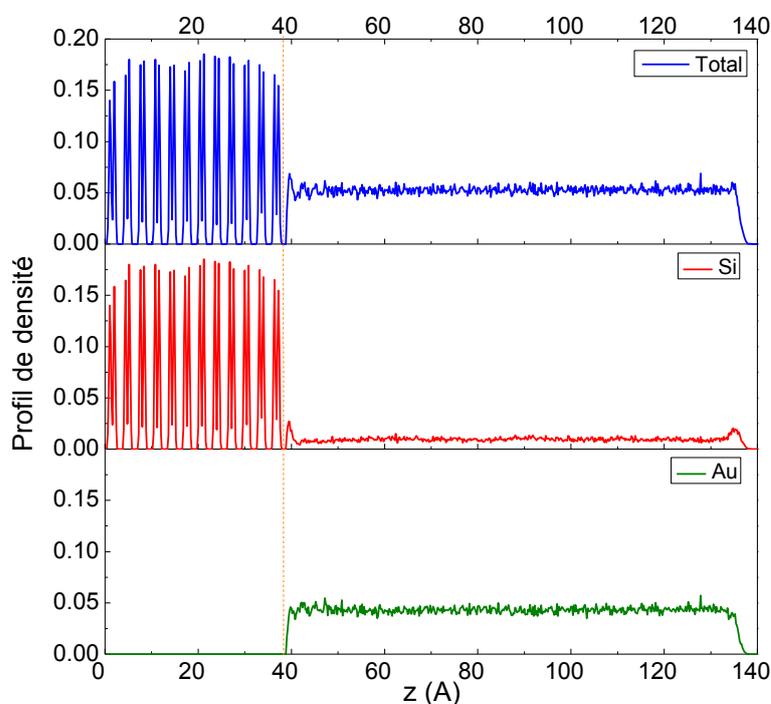


Figure IV.27. Profils de densité : total (en bleu), silicium (en rouge) et or (en vert) pour l'interface Si(111) à 1000 K.

IV.5 Discussion

Nous avons vu que le phénomène de surfusion n'est pas simple à comprendre. Dans le cas particulier de l'alliage eutectique $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ en volume, les phénomènes de surfusion sont très faibles malgré la présence d'un eutectique très profond qui indique une stabilité importante de la phase liquide. Nous avons montré que cette stabilité était due en grande partie à un ordre chimique important qui avait aussi pour conséquence de ralentir la formation d'entités pentagonales caractéristiques de la structure d'une phase métallique désordonnée dans un régime de surfusion.

Les phénomènes de surfusion d'un liquide en présence d'un substrat et qui ont fait l'objet des travaux expérimentaux présentés dans la thèse de Daudin [Daudin, 2012] représentent encore un autre degré de complexité puisque comme nous l'avons déjà souligné, un substrat est connu pour promouvoir la solidification par germination hétérogène. De plus, il apparaît à partir de la revue faite par Daudin que les phénomènes de surfusion observés pour les gouttelettes d'alliage liquide eutectique déposées sur un substrat dépendent fortement des conditions expérimentales de l'élaboration des gouttelettes de liquide. Notamment la préparation de la surface du substrat joue un rôle essentiel.

Dans ce contexte, pour tenter d'interpréter les résultats expérimentaux, nous avons caractérisé la structure atomique de l'alliage eutectique liquide en fonction de l'orientation du substrat. Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que la structure de l'alliage liquide à l'interface est très sensible à l'orientation du substrat.

L'orientation (001) du substrat de silicium conduit à une couche très riche en or et topologiquement bien définie, qui peut être considérée comme le premier stade de la solidification. Ce résultat est en cohérence avec les faibles surfusions obtenues expérimentalement pour cette orientation.

Parallèlement, l'orientation (111) du substrat de silicium conduit à une structure désordonnée du liquide caractérisée par des motifs pentagonaux associés à des effets d'alliage importants : on peut considérer que dans ce cas, le liquide ne "voit" pas le substrat et on peut ainsi interpréter la meilleure surfusion obtenue expérimentalement dans l'orientation (111). Le substrat n'offre aucun site de nucléation.

L'effet de la reconstruction (6×6)-Au sur la surfusion du liquide eutectique est par contre plus difficile à interpréter à partir de nos résultats.

En fait, nos simulations montrent que la monocouche d'or de structure (6×6) est dissoute par le liquide puisque la structure de liquide à l'interface est quasi identique que cette monocouche soit prise en compte ou non dans la simulation. Il faut noter aussi qu'expérimentalement, il n'y a aucune information quant à la présence de la reconstruction (6×6) sous les gouttelettes liquides même si cette hypothèse a été faite pour expliquer les effets de surfusion les plus importants dans ce système.

La structure que présente le liquide à l'interface est très particulière puisqu'elle consiste en une topologie très voisine de celle du substrat selon l'orientation (111), à savoir un réseau hexagonal, mais avec un effet d'alliage important puisque la composition chimique de l'alliage liquide au voisinage de l'interface est proche de la composition équiatomique. Une telle couche atomique dite de transition a été observée par microscopie électronique par Arai *et al.* [Arai *et al.*, 2000] pour le système Si(111)/ alliage eutectique Al-Si.

Si nous maintenons fixée la reconstruction, nous trouvons une structuration du liquide très proche de la structure monocouche Au(6×6), caractérisée par la présence de nombreux pentagones d'or. Dans ce cas, nous pouvons valider le scénario utilisé par les expérimentateurs pour expliquer la forte surfusion du liquide eutectique si celui-ci est en interaction avec une monocouche d'or reconstruite (6×6).

Conclusion

Ce mémoire est consacré à l'étude théorique des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des alliages Au_xSi_{1-x} en volume ou en interaction avec un substrat de silicium présentant différentes orientations.

Cette étude théorique fait appel principalement à des simulations de type dynamique moléculaire. Il a donc fallu dans un premier temps construire des potentiels interatomiques, travail effectué sur la base de potentiels semi-empiriques de type MEAM. Nous sommes partis de potentiels existant dans la littérature que nous avons raffinés pour décrire au mieux la phase liquide, en utilisant des données issues de simulations de dynamique moléculaire *ab initio*.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'alliage eutectique $Au_{81}Si_{19}$ et plus largement autour de cette composition, avec le souci non seulement de comparer nos résultats à ceux issus des simulations de type *ab initio* mais aussi aux résultats de la littérature. Le principal résultat est la présence d'un ordre chimique hétéro-atomique très important dans la phase liquide et très différent de ce qui existe dans la partie solide du diagramme de phases, caractérisé par une démixtion entre la phase Au pur et la phase Si pur. Une analyse tridimensionnelle de l'ordre local dans les alliages autour de la composition eutectique a montré la présence de structures pentagonales dont le pourcentage varie fortement avec la composition de silicium. Nous avons également mis en évidence quel rôle pouvait jouer ces structures pentagonales dans les propriétés de diffusion de ces alliages liquides. Nous proposons une interprétation de la profondeur spectaculaire de l'eutectique dans ce système qui est basée sur l'évolution de ces structures pentagonales en fonction de la composition en silicium mais aussi de la température.

Nous avons aussi calculé le diagramme de phases du système binaire Au-Si, équilibres de phases entre l'or et le silicium purs et la phase liquide Au_xSi_{1-x} . Pour ce faire, nous avons utilisé une approche couplant simulations de type dynamique moléculaire pour déterminer la grandeur thermodynamique énergie et système de référence pour accéder à la grandeur thermodynamique entropie. L'accord remarquable entre le diagramme de phases expérimental nous donne à penser que cette approche peut être étendue à d'autres systèmes binaires y compris ceux présentant des composés définis.

Enfin dans une troisième partie, nous avons abordé l'étude de la stabilité du liquide eutectique en présence d'un substrat, ici le silicium. Cette étude est en lien direct avec le comportement exceptionnel du liquide eutectique qui présente de fortes températures de surfusion dépendantes de l'orientation du substrat. Nous n'avons pas traité directement les phénomènes de surfusion car nous avons rencontré des difficultés dans les simulations essentiellement liées à la taille des boîtes de simulation, qui est pourtant déjà conséquente mais aussi au fait que les potentiels mis en œuvre donnent des propriétés de diffusion beaucoup trop faibles. Un nouveau jeu de potentiels améliorant les propriétés de diffusion serait certainement essentiel pour la suite de ces études.

Nous avons mis en évidence deux effets remarquables : (i) la présence d'une phase ordonnée 2D à la surface du liquide eutectique. Même si la phase obtenue dans nos simulations est de structure différente de celle observée par les expérimentateurs, il reste néanmoins que la formation d'une phase 2D à la surface d'un liquide obtenue par dynamique moléculaire est un résultat original dans la littérature scientifique. (ii) la structuration de la phase liquide au voisinage du substrat silicium, structuration qui dépend de l'orientation de ce substrat. Pour l'orientation (001), cette structuration conduit essentiellement à un plan d'or pur et on peut penser que ce plan constitue la première étape de la solidification de l'alliage liquide. Pour l'orientation (111), nous obtenons une phase d'alliage désordonnée, enrichie en or par rapport à la composition eutectique et présentant des motifs structuraux à base de pentagones ou d'hexagones. On peut penser que, dans ce cas, l'orientation (111) est plus favorable à conserver une structure de type liquide en cours de refroidissement.

Pour l'orientation Si(111)-Au(6×6), les simulations effectuées avec nos potentiels montrent que la monocouche Au(6×6) n'est pas conservée car elle se dissout dans la phase liquide. Dans ce cas, le liquide choisit de se structurer à la fois topologiquement (réseau hexagonal bien défini, identique à celui du substrat silicium) et chimiquement (phase d'alliage de composition équiatomique). La comparaison avec les résultats expérimentaux, qui montrent une surfusion la plus conséquente pour cette orientation, peut s'expliquer à partir d'une phase d'alliage parfaitement organisée et qui peut croître lors du refroidissement de la phase liquide. La formation d'une phase solide métastable devient alors une barrière à la formation des phases d'équilibre du diagramme de phases, la diffusion des espèces chimiques Si et Au dans une phase solide étant beaucoup plus lente que dans la phase liquide. L'interprétation de la surfusion que nous avançons pour cette orientation est très différente de celle utilisée par les expérimentateurs qui se sont appuyés sur la présence à la fois de structures pentagonales dans la monocouche d'or et dans la phase liquide avec une organisation commune de ces structures dans les deux phases pour expliquer la surfusion.

Nous avons effectué une seconde série de simulations en tenant fixée la monocouche Au(6×6). Dans ce cas, nous trouvons une structuration du liquide à l'interface qui présente un grand nombre de pentagones d'or. Ces résultats sont alors en accord avec le scénario utilisé par les expérimentateurs pour expliquer les effets de surfusion avec cette interface.

Des travaux expérimentaux permettant de mieux caractériser les structures liquides aux interfaces avec une phase solide devraient permettre d'apporter des réponses à ces questions.

Annexe. Simulation de DM avec le code LAMMPS.

1. Introduction.

Le code LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) utilisé dans ce travail de thèse a été développé depuis des années 1990 dans le cadre d'une coopération de recherche entre deux laboratoires DOE (Sandia et LLNL) et trois compagnies (Cray, Bristol Myers Squibb et Dupont) pour les simulations de dynamique moléculaire classique. Il est distribué gratuitement et maintenant largement utilisé pour les systèmes atomiques, polymères, biologiques, métalliques, granulaires avec un nombre de particules allant de quelques milliers à plusieurs milliards.

En général, le code LAMMPS est fondé sur une intégration des équations newtoniennes du mouvement pour l'ensemble des atomes, des molécules, ou des particules macroscopiques qui interagissent via les forces à courte ou à longue portée avec une variété des conditions initiales et/ ou aux limites. D'un point de vue algorithmique et informatique, le code LAMMPS a été développé et continue d'être maintenu et amélioré par Steve Plimpton, Paul Crozier, et Aidan Thompson utilisant la technique de la liste des voisins avec l'algorithme de décomposition spatiale adapté aux machines massivement parallèles. Depuis 2004, il inclut en plus les caractéristiques des autres codes parallèles écrits au laboratoire Sandia, à savoir GranFlow, Warp ou Grasp de décomposition spatiale, et ParaDyn (décomposition atomique et des forces).

La version actuelle du code LAMMPS est écrite en langage C++ et est "*open source*". Les programmeurs peuvent utiliser les commandes déjà intégrées dans la bibliothèque ou développer les caractéristiques selon leurs objectifs et besoins. De plus, le code LAMMPS intègre les formats de données de nombreux logiciels de visualisation ou d'analyse les données. Plusieurs informations peuvent trouvées sur le [site de LAMMPS](http://lammps.sandia.gov/)¹.

¹ <http://lammps.sandia.gov/>

2. Structure du script d'entrée de LAMMPS.

En principe, un script d'entrée dans LAMMPS se compose d'une succession de commandes prédéfinies (qui peuvent inclure des opérations conditionnelles ou de boucles) et se décompose en quatre parties :

- **Initialisation** : Cette étape inclut la définition des paramètres initiaux de la simulation comme le type d'unités, la taille et la forme de la boîte de simulation, le type des atomes et des forces.

- **Définition de la boîte de simulation** : La génération des atomes dans la boîte de simulation est réalisée dans cette étape soit par les commandes : `create_box`", `creat_atome`", `lattice`", `region`", soit à partir d'un fichier de positions initiales créé extérieurement au programme ou issu d'une simulation précédente.

- **Procédure de réalisation de la simulation** : Après la définition de la topologie des atomes et moléculaires, un certain nombre de paramètres sont spécifiés dans cette étape : paramètres du modèle d'interaction, paramètres de la simulation comme l'algorithme pour traiter des équations du mouvement, le choix de ensemble statistique (NVE, NVT, etc...), le pas du temps, les propriétés à calculer durant la simulation, les options pour les données de sortie, etc...

- **Réalisation** : A cette étape, la simulation de DM est réalisée par la commande `"run"`. La minimisation d'énergie est effectuée utilisant la commande `"minimize"`.

La liste de commandes spécifiées pour chaque étape ainsi que leur signification, la mode d'emploi et les exemples sont présentés en détail dans le manuel du code LAMMPS.

3. Sorties de LAMMPS

Les sorties d'une simulation utilisant le code LAMMPS sont obtenues sur l'écran et/ou dans les fichiers de sortie après un certain nombre de pas de temps, tel que défini par l'utilisateur dans la troisième étape décrite précédemment. Après la simulation, il est imprimé en outre le dernier état thermodynamique du système, le temps total et les informations techniques comme les statistiques de la mémoire et les temps d'exécution. Il existe quatre types de la sortie pour LAMMPS : les données thermodynamiques, le fichier dump, les quantités spécifiées par l'utilisateur, et le fichier de redémarrage.

- **Les données thermodynamiques** sont la température, la pression totale et les composantes du tenseur de pression, le volume, l'énergie totale, l'énergie potentielle, l'énergie cinétique, l'enthalpie,...

- *Les fichiers de type "dump"* contiennent les configurations du système par intervalle de temps, précisées par les informations des atomes comme l'identité, le type, la masse, les positions, les vitesses, la charge, le rayon, ...

- *Les commandes "fix", "compute" ou "variable"* sont utilisées pour générer en fichier de sortie les quantités spécifiées par l'utilisateur comme la fonction de distribution radiale, le déplacement quadratique moyen, etc., avec un échantillonnage statistique et des moyennes contrôlées par l'utilisateur.

- *Le fichier de redémarrage* contient les informations du système en mode binaire à intervalle de temps défini par l'utilisateur. Ce fichier peut-être utilisé comme un fichier d'entrée lorsqu'on veut redémarrer la simulation à partir un état particulier.

4. Système d'unités de type "Metal" dans LAMMPS utilisé dans ce travail

Quantité	Unité
Masse	Gramme/mole (g/mol)
Distance	Angströms (Å)
Temps	Picosecondes (ps)
Energie	Électronvolts (eV)
Vitesse	Angströms/picoseconde (Å/ps)
Température	Degrés Kelvin (K)
Pression	Bars
Viscosité	Poise (P)
Charge	Multiple de la charge de l'électron (e)
Densité	Gramme/cm ³

5. Exemple d'un script Lammmps

La dynamique moléculaire du système substrat Si(111)-(6x6)/Au₈₁Si₁₉ liquide à 700 K dans 10 ns après l'équilibration de 10 ps de la configuration générée.

```
# Initiation

echo      both
units     metal
atom_style atomic

# Définition de la boîte de simulation

read_data system.dat
region    LiqLowAuSi prism EDGE EDGE EDGE EDGE 32.0 42.0 23.04 0.0 0.0 units box
region    LiqMedAuSi prism EDGE EDGE EDGE EDGE 45.0 100.0 23.04 0.0 0.0 units box
region    LiqHigAuSi prism EDGE EDGE EDGE EDGE 105.0 116.0 23.04 0.0 0.0 units box
region    LiqAuSi prism EDGE EDGE EDGE EDGE 32.0 116.0 23.04 0.0 0.0 units box
group     LiqLow region LiqLowAuSi
group     LiqMed region LiqMedAuSi
group     LiqHig region LiqHigAuSi
group     LiqAll region LiqAuSi

# Réglage et procédure de réalisation de la simulation

mass      1 196.967
mass      2 28.086
timestep  0.001

pair_style meam
pair_coeff * * libAuSi.meam Au Si ausi.meam Au Si

neighbor  2.0 bin
neigh_modify delay 10

thermo    1000
thermo_style custom step temp etotal enthalpy press vol

velocity  all create 700.0 87287
dump      idr all custom 100 dump.pos id type x y z
fix       1 all nvt temp 700.0 700.0 0.1

compute   2c LiqAll msd
fix       2f LiqAll ave/time 100 1 100 c_2c mode vector file msd.out

compute   3c LiqLow msd
fix       3f LiqLow ave/time 100 1 100 c_3c mode vector file msdLiqLow.out

compute   4c LiqMed msd
fix       4f LiqMed ave/time 100 1 100 c_4c mode vector file msdLiqMed.out

compute   5c LiqHig msd
fix       5f LiqHig ave/time 100 1 100 c_5c mode vector file msdLiqHig.out

# Réalisation

run       10000000
```

Bibliographie

- [Adams & Foiles, 1990] J.B. Adams & S.M. Foiles. Development of an embedded-atom potential for a bcc metal: Vanadium. *Physical Review B*, 41(6), pp.3316–3328. 1990.
- [Adhikari, McIntyre, Marshall & Chidsey, 2007] H. Adhikari, P.C. McIntyre, A.F. Marshall & C.E.D. Chidsey. Conditions for subeutectic growth of Ge nanowires by the vapor-liquid-solid mechanism. *Journal of Applied Physics*, 102(9), p.094311. 2007.
- [Allen & Tildesley, 2000] M.P. Allen & D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids* p. 400, Oxford : Clarendon Press. 2000.
- [Andersen, 1980] H.C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/ or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72(4), pp.2384–2393. 1980.
- [Angell, Ngai, McKenna, McMillan & Martin, 2000] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan & S.W. Martin. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88(6), p.3113. 2000.
- [Aoki, Hotoduka & Itami, 2002] H. Aoki, K. Hotoduka & T. Itami. The hidden structure in liquid IIIB–VB alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 312-314, pp.222–226. 2002.
- [Aoki, Shibata & Itami, 1999] H. Aoki, T. Shibata & T. Itami. Anomalous behaviours of the electrical resistivity of the melt of a typical III-V Ga-Sb system. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(50), pp.10315–10322. 1999.
- [Aono, Hou, Oshima & Ishizawa, 1982] M. Aono, Y. Hou, C. Oshima & Y. Ishizawa. Low-Energy Ion Scattering from the Si(001) Surface. *Physical Review Letters*, 49(8), pp.567–570. 1982.
- [Arai, Tsukimoto, Muto & Saka, 2000] S. Arai, S. Tsukimoto, S. Muto & H. Saka. Direct Observation of the Atomic Structure in a Solid-Liquid Interface. *Microscopy and Microanalysis*, 6(04), pp.358–361. 2000.
- [Balamane, Halicioglu & Tiller, 1992] H. Balamane, T. Halicioglu & W. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Physical Review B*, 46(4), pp.2250–2279. 1992.
- [Baranyai & Evans, 1989] A. Baranyai & D. Evans. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids. *Physical Review A*, 40(7), pp.3817–3822. 1989.

- [Baskes, 1987] M.I. Baskes. Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials : A Semiempirical Potential for Silicon. *Physical Review Letters*, 59(23), pp.2666–2669. 1987.
- [Baskes, 1999] M.I. Baskes. Atomistic potentials for the molybdenum-silicon system. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 261(1-2), pp.165–168. 1999.
- [Baskes, 1997] M.I. Baskes. Determination of modified embedded atom method parameters for nickel. *Materials Chemistry and Physics*, 50(2), pp.152–158. 1997.
- [Baskes, 1992] M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46(5), pp.2727–2742. 1992.
- [Baskes, Nelson & Wright, 1989] M.I. Baskes, J.S. Nelson & A.F. Wright. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Physical Review B*, 40(9), pp.6085–6100. 1989.
- [Becker & Döring, 1935] R. Becker & W. Döring. Kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors. *Annalen der Physik*, 416(8), pp.719–752. 1935.
- [Berendsen & Van Gunsteren, 1986] H.J.C. Berendsen & W.F. Van Gunsteren. Practical Algorithms for Dynamic Simulations In : “Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems.” In *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, course 97*. North-Holland, Amsterdam : G. Ciccotti et W.G. Hoover, pp. 43–65. 1986.
- [Bhushan, 2004] B. Bhushan. *Springer handbook of nanotechnology* p. 1222, Berlin : New York : Springer. 2004.
- [Bian, J. Qin, X. Qin, Yuqin Wu, Wang & Thompson, 2006] X. Bian, J. Qin, X. Qin, Yuqin Wu, C. Wang & M. Thompson. Structural features of liquid metallic glass former. *Physics Letters A*, 359(6), pp.718–722. 2006.
- [Binnig, Rohrer, Gerber & Weibel, 1983] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber & E. Weibel. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*, 50(2), pp.120–123. 1983.
- [Blaisten-Barojas & Andersen, 1985] E. Blaisten-Barojas & H.C. Andersen. Effects of three-body interactions on the structure of clusters. *Surface Science*, 156, pp.548–555. 1985.
- [Boutarek, Bonda, Chaussende & Madar, 2008] N. Boutarek, M. Bonda, D. Chaussende & R. Madar. Experimental investigation of different configurations for the seeded growth of SiC crystals via a VLS mechanism. *Crystal Research and Technology*, 43(4), pp.374–380. 2008.
- [Brush, 1986] S.G. Brush. *The kind of motion we call heat : Book 2 Statistical physics and irreversible processes*, Amsterdam : North-Holland. 1986.

- [Bruson, 1982] A. Bruson. Diffusion coefficient of ^{195}Au in the liquid $\text{Au}_{0.81}\text{Si}_{0.19}$ alloy. *Journal of Applied Physics*, 53(5), p.3616. 1982.
- [Camp, Plimpton, Hendrickson & Leland, 1994] W.J. Camp, S.J. Plimpton, B.A. Hendrickson & R.W. Leland. Massively-Parallel methods for Engineering and Science Problems. *Communications of the Acm*, 37(4), pp.31–41. 1994.
- [Castanet, Chastel & Bergman, 1978] R. Castanet, R. Chastel & C. Bergman. Etude thermodynamique du système Au-Si. *Materials Science and Engineering*, 32(1), pp.93–98. 1978.
- [Ceelen, de Ridder, Moest, Denier van der Gon & Brongersma, 1999] W.C.A.N. Ceelen, M. de Ridder, B. Moest, A.W. Denier van der Gon & H.H. Brongersma. Morphology and composition of Au films on Si(100). *Surface Science*, 430(1–3), pp.146–153. 1999.
- [Cherne, Baskes & Deymier, 2002] F.J. Cherne, M.I. Baskes & P.A. Deymier. Properties of liquid nickel : A critical comparison of EAM and MEAM calculations. *Physical Review B*, 65(2), p.024209. 2002.
- [Chevalier, 1989] P.Y. Chevalier. A thermodynamic evaluation of the Au-Ge and Au-Si systems. *Thermochimica Acta*, 141(0), pp.217–226. 1989.
- [Chirawatkul *et al.*, 2011] P. Chirawatkul *et al.* Structure of eutectic liquids in the Au-Si, Au-Ge, and Ag-Ge binary systems by neutron diffraction. *Physical Review B*, 83(1), p.014203. 2011.
- [Cui, Wei, Park & C. M. Lieber, 2001] Y. Cui, Q. Wei, H. Park & C. M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science (New York, N.Y.)*, 293(5533), pp.1289–92. 2001.
- [Curtin, 1987] W.A. Curtin. Density-functional theory of the solid-liquid interface. *Physical Review Letters*, 59(11), pp.1228–1231. 1987.
- [Daudin, 2012] R. Daudin. *Formation and supercooling of AuSi eutectic droplets on Si substrates : an in-situ study using synchrotron radiation*. Th : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement; Université de Grenoble. p. 234. 2012.
- [Daw & Baskes, 1984] M.S. Daw & M.I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12), pp.6443–6453. 1984.
- [Daw & Baskes, 1983] M.S. Daw & M.I. Baskes. Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 50(17), pp.1285–1288. 1983.
- [Daw, Foiles & Baskes, 1993] M.S. Daw, S.M. Foiles & M.I. Baskes. The embedded-atom method : a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, 9(7-8), pp.251–310. 1993.

- [Dongare & Zhigilei, 2005] A.M. Dongare & L.V. Zhigilei. A new Embedded Atom Method potential for atomic-scale modeling of metal-silicon systems. In *Proceedings of the international conference on computational and experimental engineering and sciences*. India, pp. 2552–2559. 2005.
- [Fahrenheit, 1724] D.G. Fahrenheit. Experimenta & Observationes De Congelatione Aquae in Vacuo Factae. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 33(381-391), pp.78–84. 1724.
- [Fan, 2011] J. Fan. *Multiscale analysis of deformation and failure of materials*. p. 481, Chichester, West Sussex; Hoboken, NJ : Wiley. 2011.
- [Ferro & Jacquier, 2004] G. Ferro & C. Jacquier. Growth by a vapour-liquid-solid mechanism : a new approach for silicon carbide epitaxy. *New Journal of Chemistry*, 28(8), p.889. 2004.
- [Frank, 1952] F.C. Frank. Supercooling of Liquids. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 215(1120), pp.43–46. 1952.
- [Frank & Kasper, 1958] F.C. Frank & J.S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, 11(3), pp.184–190. 1958.
- [Frenken & J. Veen, 1985] J. Frenken & J. Veen. Observation of Surface Melting. *Physical Review Letters*, 54(2), pp.134–137. 1985.
- [Givargizov, 1973] E.I. Givargizov. Periodic instability in whisker growth. *Journal of Crystal Growth*, 20(3), pp.217–226. 1973.
- [Grotendorst, 2002] J. Grotendorst. *Quantum simulations of complex many-body systems : from theory to algorithms : winter school, 25 February - 1 March 2002, Rolduc Conference Centre, Kerkrade, the Netherlands; lecture notes*, Jülich : NIC-Secretariat. 2002.
- [Grozea, Bengu & L D Marks, 2000] D. Grozea, E. Bengu & L D Marks. Surface phase diagrams for the Ag–Ge(111) and Au–Si(111) systems. *Surface Science*, 461(1–3), pp.23–30. 2000.
- [Grozea, Landree, L D Marks, Feidenhans'l, Nielsen & R. L. Johnson, 1998] D. Grozea, E. Landree, L D Marks, R. Feidenhans'l, M. Nielsen & R.L. Johnson. Direct methods determination of the Si(111)-(6×6)Au surface structure. *Surface Science*, 418(1), pp.32–45. 1998.
- [Hafner, 2008] J. Hafner. Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13), pp.2044–78. 2008.

- [Hafner, Pasturel & Hicter, 1984a] J. Hafner, A. Pasturel & P. Hicter. Simple model for the structure and thermodynamics of liquid alloys with strong chemical interactions. I. Chemical short-range order. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(5), pp.1137–1156. 1984.
- [Hafner, Pasturel & Hicter, 1984b] J. Hafner, A. Pasturel & P. Hicter. Simple model for the structure and thermodynamics of liquid alloys with strong chemical interactions. II. Chemical order and packing constraints. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(10), pp.2279–2295. 1984.
- [Haile, 1997] J.M. Haile. *Molecular dynamics simulation elementary methods*, New York : Wiley. 1997.
- [Hauser, Ray & Tauc, 1979] E. Hauser, S. Ray & J. Tauc. Electrical resistivity of liquid gold-silicon alloys. *Solid State Communications*, 29(12), pp.821–823. 1979.
- [Hinchliffe, 2003] A. Hinchliffe. *Molecular modelling for beginners*, Chichester [u.a.] : Wiley. 2003.
- [Hockney & Eastwood, 1989] R.W. Hockney & J.W. Eastwood. *Computer simulation using particles*, Bristol [u.a.] : Hilger. 1989.
- [Holmberg, 1941] E. Holmberg. On the Clustering Tendencies among the Nebulae. II. a Study of Encounters Between Laboratory Models of Stellar Systems by a New Integration Procedure. *Astrophysical Journal*, 94, p.385. 1941.
- [Honeycutt & Andersen, 1987] J.D. Honeycutt & H.C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(19), pp.4950–4963. 1987.
- [Hoover, 1986] W.G. Hoover. *Molecular dynamics*, Berlin; New York : Springer-Verlag. 1986.
- [Huisman *et al.*, 1997] W.J. Huisman *et al.* Layering of a liquid metal in contact with a hard wall. *Nature*, 390(6658), pp.379–381. 1997.
- [Jakse *et al.*, 2003] N. Jakse *et al.* Structural changes on supercooling liquid silicon. *Applied Physics Letters*, 83(23), pp.4734–4736. 2003.
- [Jakse, Nguyen & Pasturel, 2011] N. Jakse, T.L.T. Nguyen & A. Pasturel. Ordering effects in disordered systems : the Au–Si system. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(40), p.404205. 2011.
- [Jakse & Pasturel, 2003] N. Jakse & A. Pasturel. Local order of Liquid and Supercooled Zirconium by Ab Initio Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, 91(19), p.195501. 2003.
- [Jayaram, P. Xu & L. Marks, 1993] G. Jayaram, P. Xu & L. Marks. Structure of Si(100)-(2×1) surface using UHV transmission electron diffraction. *Physical Review Letters*, 71(21), pp.3489–3492. 1993.

- [Jedrecy, Sauvage-Simkin, Pinchaux, Massies, Greiser & Etgens, 1990] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser & V.H. Etgens. Asymmetric versus symmetric dimerization on the Si(001) and As/Si(001)2×1 reconstructed surfaces as observed by grazing incidence X-ray diffraction. *Surface science*, 230(1-3), pp.197–204. 1990.
- [R. A. Johnson & D. J. Oh, 1989] R.A. Johnson & D.J. Oh. Analytic embedded atom method model for bcc metals. *Journal of Materials Research*, 4(5), pp.1195–1201. 1989.
- [Kadiri, 2001] Y. Kadiri. *Contribution à l'étude des effets à trois corps sur la structure et la thermodynamique des liquides surfondus et amorphes*. UPVM - Université Paul Verlaine - Metz. p. 164. 2001.
- [Kageshima, Torii, Tano, Takeuchi & Kawazu, 2001] M. Kageshima, Y. Torii, Y. Tano, O. Takeuchi & A. Kawazu. Study of Au-induced reconstruction on Si(001) surface by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction. *Surface science*, 472(1-2), pp.51–58. 2001.
- [Kelton *et al.*, 2003] K. Kelton *et al.* First X-Ray Scattering Studies on Electrostatically Levitated Metallic Liquids : Demonstrated Influence of Local Icosahedral Order on the Nucleation Barrier. *Physical Review Letters*, 90(19), p.195504. 2003.
- [Kelton, Gangopadhyay, T. Kim & G. Lee, 2006] K. Kelton, A. Gangopadhyay, T. Kim & G. Lee. A case for local icosahedral order in undercooled metallic liquids and the influence on the nucleation barrier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(50-51), pp.5318–5324. 2006.
- [Klement, Willens & Duwez, 1960] W. Klement, R.H. Willens & P. Duwez. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature*, 187(4740), pp.869–870. 1960.
- [Kodambaka, Tersoff, Reuter & Ross, 2007] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter & F.M. Ross. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science (New York, N.Y.)*, 316(5825), pp.729–32. 2007.
- [Kuo & Clancy, 2004] C.-L. Kuo & P. Clancy. MEAM molecular dynamics study of a gold thin film on a silicon substrate. *Surface Science*, 551(1-2), pp.39–58. 2004.
- [Latu-Romain, Mouchet, Cayron, Rouviere & Simonato, 2008] L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Cayron, E. Rouviere & J.-P. Simonato. Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(8), pp.1287–1291. 2008.
- [B.-J. Lee, 2007] B.-J. Lee. A modified embedded atom method interatomic potential for silicon. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31(1), pp.95–104. 2007.
- [B.-J. Lee & Baskes, 2000] B.-J. Lee & M.I. Baskes. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Physical Review B*, 62(13), pp.8564–8567. 2000.

- [B.-J. Lee, Baskes, H. Kim & Koo Cho, 2001] B.-J. Lee, M.I. Baskes, H. Kim & Y. Koo Cho. Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals. *Physical Review B*, 64(18), p.184102. 2001.
- [B.-J. Lee, Shim & Baskes, 2003] B.-J. Lee, J.-H. Shim & M.I. Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68(14), p.144112. 2003.
- [G. Lee *et al.*, 2004] G. Lee *et al.* Difference in Icosahedral Short-Range Order in Early and Late Transition Metal Liquids. *Physical Review Letters*, 93(3), p.037802. 2004.
- [Lennard-Jones, 1924a] J.E. Lennard-Jones. The Determination of Molecular Fields. 1. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106A, pp.441–462. 1924.
- [Lennard-Jones, 1924b] J.E. Lennard-Jones. The Determination of Molecular Fields. 2. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106A, pp.463–477. 1924.
- [Lu, Xiang, Timko, Yue Wu & Charles M Lieber, 2005] W. Lu, J. Xiang, B.P. Timko, Yue Wu & Charles M Lieber. One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(29), pp.10046–51. 2005.
- [Mechler *et al.*, 2010] S. Mechler *et al.* Self-Consistent Interpretation of the 2D Structure of the Liquid Au₈₂Si₁₈ Surface : Bending Rigidity and the Debye-Waller Effect. *Physical Review Letters*, 105(18), p.186101. 2010.
- [Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller & E. Teller, 1953] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller & E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), p.1087. 1953.
- [F.-J Meyer zu Heringdorf *et al.*, 2001] F.-J Meyer zu Heringdorf *et al.* Local Au coverage as driving force for Au induced faceting of vicinal Si(001) : a LEEM and XPEEM study. *Surface Science*, 480(3), pp.103–108. 2001.
- [Minoda, Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, Meier, Kähler & Horn von Hoegen, 1999] H. Minoda, K. Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, A. Meier, D. Kähler & M. Horn von Hoegen. Gold-induced faceting on a Si(001) vicinal surface : Spot-profile-analyzing LEED and reflection-electron-microscopy study. *Physical Review B*, 59(3), pp.2363–2375. 1999.
- [Nose, 1984a] S. Nose. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2), pp.255–268. 1984.
- [Nose, 1984b] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 81(1), pp.511–519. 1984.

- [S. H. Oh, Kauffmann, Scheu, D Kaplan & Rühle, 2005] S.H. Oh, Y. Kauffmann, C. Scheu, W. D Kaplan & M. Rühle. Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire. *Science*, 310(5748), pp.661–663. 2005.
- [Okamoto & Massalski, 1983] H. Okamoto & T.B. Massalski. The Au–Si (Gold-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(2), pp.190–198. 1983.
- [Okuda, Daimon, Shigeoka, Suga, Kinoshita & Kakizaki, 1996] T. Okuda, H. Daimon, H. Shigeoka, S. Suga, T. Kinoshita & A. Kakizaki. Surface core level shifts of the Au adsorbed Si(111) reconstructed surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 80(0), pp.229–232. 1996.
- [Oura & Hanawa, 1979] K. Oura & T. Hanawa. LEED-AES study of the Au-Si(100) system. *Surface Science*, 82(1), pp.202–214. 1979.
- [Oura, Katayama, Shoji & Hanawa, 1985] K. Oura, M. Katayama, F. Shoji & T. Hanawa. Real-Space Determination of Atomic Structure of the Si(111)-sqrt[3]x sqrt[3]R 30°-Au Surface by Low-Energy Alkali-Ion Scattering. *Physical Review Letters*, 55(14), pp.1486–1489. 1985.
- [O’Mahony, Patterson, McGilp, Leibsle, Weightman & Flipse, 1992] J.D. O’Mahony, C.H. Patterson, J.F. McGilp, F.M. Leibsle, P. Weightman & C.F.J. Flipse. The Au-induced 5×2 reconstruction on Si(111). *Surface Science*, 277(1–2), pp.L57–L62. 1992.
- [Pasturel, Hafner & Hicter, 1985] A. Pasturel, J. Hafner & P. Hicter. Thermodynamic variational method for liquid alloys with chemical short-range order. *Physical Review B*, 32(8), pp.5009–5022. 1985.
- [Pasturel, Tasci, Sluiter & Jakse, 2010] A. Pasturel, E.S. Tasci, M.H.F. Sluiter & N. Jakse. Structural and dynamic evolution in liquid Au-Si eutectic alloy by ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 81(14), p.140202. 2010.
- [Peng, Y. Xu, Yin Wu, Yan, S.-T. Lee & Zhu, 2005] K. Peng, Y. Xu, Yin Wu, Y. Yan, S.-T. Lee & J. Zhu. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 1(11), pp.1062–7. 2005.
- [Perepezko & Paik, 1984] J.H. Perepezko & J.S. Paik. Thermodynamic properties of undercooled liquid metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 61-62, pp.113–118. 1984.
- [Pershan *et al.*, 2009] P.S. Pershan *et al.* Surface structure of the liquid Au₇₂Ge₂₈ eutectic phase : X-ray reflectivity. *Physical Review B*, 80(12), p.125414. 2009.
- [Plass & Laurence D Marks, 1997] R. Plass & Laurence D Marks. Submonolayer Au on Si(111) phase diagram. *Surface Science*, 380(2–3), pp.497–506. 1997.
- [Plimpton, 1995] S.J. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), pp.1–19. 1995.

- [Ramstad, Brocks & Kelly, 1995] A. Ramstad, G. Brocks & P. Kelly. Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction. *Physical Review B*, 51(20), pp.14504–14523. 1995.
- [Rapaport, 2004] D.C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation* 2nd ed. p. 565, Cambridge, UK; New York, NY : Cambridge University Press. 2004.
- [Regan *et al.*, 1995] M.J. Regan *et al.* Surface Layering in Liquid Gallium : An X-Ray Reflectivity Study. *Physical Review Letters*, 75(13), pp.2498–2501. 1995.
- [Reichert *et al.*, 2000] H. Reichert *et al.* Observation of five-fold local symmetry in liquid lead. *Nature*, 408(6814), pp.839–41. 2000.
- [Roberts & Needs, 1990] N. Roberts & R.J. Needs. Total energy calculations of dimer reconstructions on the silicon (001) surface. *Surface Science*, 236(1-2), pp.112–121. 1990.
- [Ryu & Cai, 2010] S. Ryu & W. Cai. A gold-silicon potential fitted to the binary phase diagram. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 22(5), p.055401. 2010.
- [Ryu, Weinberger, Baskes & Cai, 2009] S. Ryu, C.R. Weinberger, M.I. Baskes & W. Cai. Improved modified embedded-atom method potentials for gold and silicon. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7), p.075008. 2009.
- [Sakai, Khramtsova & Ichimiya, 1998] H. Sakai, E.A. Khramtsova & A. Ichimiya. Metastable Ordering of Domain Walls into Si(111)[$2\sqrt{21} \times 2\sqrt{21}$]R($\pm 10.9^\circ$)-Au Structure Studied by Reflection High Energy Electron Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(Part 2, No. 6B), pp.L755–L757. 1998.
- [Schenk, Holland-Moritz, Simonet, Bellissent & Herlach, 2002] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent & D. Herlach. Icosahedral Short-Range Order in Deeply Undercooled Metallic Melts. *Physical Review Letters*, 89(7), p.075507. 2002.
- [Schlier & Farnsworth, 1959] R.E. Schlier & H.E. Farnsworth. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 30(4), p.917. 1959.
- [V. Schmidt, Wittemann, Senz & Gösele, 2009] V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz & U. Gösele. Silicon Nanowires : A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Advanced Materials*, 21(25-26), pp.2681–2702. 2009.
- [Seifert C., Hild R., Horn-von Hoegen M., Zhachuk R.A. & Olshanetsky B.Z., 2001] Seifert C., Hild R., Horn-von Hoegen M., Zhachuk R.A. & Olshanetsky B.Z. Au induced reconstructions on Si(111). *Surface Science*, 488(1), p.6. 2001.
- [Seino, W. Schmidt & Bechstedt, 2004] K. Seino, W. Schmidt & F. Bechstedt. Energetics of Si(001) Surfaces Exposed to Electric Fields and Charge Injection. *Physical Review Letters*, 93(3), p.036101. 2004.

- [Sheng, Luo, Alamgir, Bai & Ma, 2006] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai & E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439(7075), pp.419–25. 2006.
- [Shimakura, Minoda, Y Tanishiro & Yagi, 1998] T. Shimakura, H. Minoda, Y Tanishiro & K. Yagi. In-situ study of gold-induced surface structures and step rearrangements on the Si(001) surface by high-temperature STM. *Surface Science*, 407(1–3), pp.L657–L664. 1998.
- [Shpyrko *et al.*, 2005] O.G. Shpyrko *et al.* Atomic-Scale Surface Demixing in a Eutectic Liquid BiSn Alloy. *Physical Review Letters*, 95(10), p.106103. 2005.
- [Shpyrko *et al.*, 2007] O.G. Shpyrko *et al.* Crystalline surface phases of the liquid Au-Si eutectic alloy. *Physical Review B*, 76(24), p.245436. 2007.
- [Shpyrko, 2006] O.G. Shpyrko. Surface Crystallization in a Liquid AuSi Alloy. *Science*, 313(5783), pp.77–80. 2006.
- [Spaepen, 1975] F. Spaepen. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems. *Acta Metallurgica*, 23(6), pp.729–743. 1975.
- [Stillinger & Weber, 1985] F.H. Stillinger & T.A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 31(8), pp.5262–5271. 1985.
- [Stillinger & Weber, 1982] F.H. Stillinger & T.A. Weber. Hidden structure in liquids. *Physical Review A*, 25(2), pp.978–989. 1982.
- [E. Sutter & P. Sutter, 2008] E. Sutter & P. Sutter. Phase diagram of nanoscale alloy particles used for vapor-liquid-solid growth of semiconductor nanowires. *Nano letters*, 8(2), pp.411–4. 2008.
- [Swope, Andersen, Berens & Wilson, 1982] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens & K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 76(1), pp.637–649. 1982.
- [Takayanagi, Yasumasa Tanishiro, S. Takahashi & M. Takahashi, 1985] K. Takayanagi, Yasumasa Tanishiro, S. Takahashi & M. Takahashi. Structure-Analysis Of Si(111)-7x7 Reconstructed Surface By Transmission Electron-Diffraction. *Surface Science*, 164(1), pp.367–392. 1985.
- [S. Takeda *et al.*, 2007] S. Takeda *et al.* Structure of liquid Au–Si alloys around the eutectic region. *Materials Science and Engineering : A*, 449–451, pp.590–593. 2007.
- [Tromp, Hamers & Demuth, 1985] R. Tromp, R. Hamers & J. Demuth. Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 55(12), pp.1303–1306. 1985.
- [Turnbull, 1950a] D. Turnbull. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. *Journal of Applied Physics*, 21(10), p.1022. 1950.

- [Turnbull, 1950b] D. Turnbull. Kinetics of Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 18(2), p.198. 1950.
- [Turnbull, 1952] D. Turnbull. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 20(3), p.411. 1952.
- [Turnbull & Fisher, 1949] D. Turnbull & J.C. Fisher. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 17(1), p.71. 1949.
- [Verlet, 1967] L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), pp.98–103. 1967.
- [Waghorne, Rivlin & Williams, 1976] R.M. Waghorne, V.G. Rivlin & G.I. Williams. Structure of liquid alloys of the Au-Si and Au-Ge systems. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 6(2), pp.147–156. 1976.
- [Wagner & Ellis, 1964] R.S. Wagner & W.C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5), p.89. 1964.
- [Waseda, 1980] Y. Waseda. *The structure of non-crystalline materials : liquids and amorphous solids*, London : McGraw-Hill International Book Co. 1980.
- [Wolkow, 1992] R. Wolkow. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature. *Physical Review Letters*, 68(17), pp.2636–2639. 1992.
- [Woodcock & Singer, 1971] L.V. Woodcock & K. Singer. Thermodynamic and structural properties of liquid ionic salts obtained by Monte Carlo computation. Part 1 : Potassium chloride. *Transactions of the Faraday Society*, 67, p.12. 1971.
- [Yourgrau, Van der Merwe & Raw, 1982] W. Yourgrau, A. Van der Merwe & G. Raw. *Treatise on irreversible and statistical thermophysics : an introduction to nonclassical thermodynamics*, New York : Dover. 1982.

A molecular dynamics study of the bulk Au-Si eutectic alloy and in interaction with substrates of silicon

The aim of this study is to compute structural, dynamic and thermodynamic properties in the liquid and undercooled states of Au-Si alloys using molecular dynamics simulations. The interactions are described via a modified embedded-atom model (MEAM) refined to take into account the liquid properties.

In a first step, for the eutectic composition, the local structure is characterized by a strong Au-Si affinity, namely a well-pronounced chemical short-range order which leads to the slowing down of the formation of icosahedral local motifs in the undercooled regime. Moreover we have shown that this short range order strongly influences dynamic and thermodynamic properties of this liquid alloy. A more general study including compositions around the eutectic composition confirms the peculiar behavior of the eutectic alloy.

In a second step, we study the behavior of the eutectic alloy in interaction with different substrates of silicon. We show that the liquid mimics the orientation of the substrate, using a one-atomic layer and a chemical composition that may differ from the eutectic one. This peculiar behavior is related to the undercooling properties experimentally observed in these systems.

Keywords : Au-Si eutectic alloy, substrates of silicon, undercooled regime, molecular dynamics, modified embedded-atom model.

Etude par dynamique moléculaire de l'alliage eutectique Au-Si en volume et en interaction avec un substrat de silicium

Ce travail a pour but l'étude des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'alliage Au-Si dans l'état liquide et surfondu. Nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour déterminer ces propriétés. Les interactions interatomiques nécessaires à ces simulations ont été construites dans un modèle de type MEAM.

Dans une première partie de ce travail, nous avons montré que pour la composition eutectique, la structure locale de l'alliage liquide est caractérisée par une forte affinité entre l'or et le silicium, conduisant à un ordre chimique local très important qui ralentit la formation des motifs icosaédriques, caractéristique de l'ordre structural des systèmes métalliques surfondus. Nous avons également montré que cet ordre local influence fortement les propriétés thermodynamiques et dynamiques de cet alliage liquide. Une étude plus générale autour de la composition eutectique confirme les propriétés particulières du liquide à la composition eutectique.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les propriétés de l'alliage eutectique Au-Si en interaction avec des substrats de silicium. Nous avons mis en évidence une forte structuration du liquide à l'interface, le liquide ayant la propriété de reproduire sur une couche atomique la topologie de la surface du substrat en modifiant parfois sa composition chimique. Ce comportement très particulier est relié aux propriétés de surfusion observées expérimentalement dans ces systèmes.

Mots clés : Alliage eutectique Au-Si, substrats de silicium, surfusion, dynamique moléculaire, potentiel MEAM.