



HAL
open science

Prédiction de la conductance thermique d'interface silicium métal: utilisation de la dynamique moléculaire

Carolina Abs Da Cruz

► To cite this version:

Carolina Abs Da Cruz. Prédiction de la conductance thermique d'interface silicium métal: utilisation de la dynamique moléculaire. Autre [cond-mat.other]. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT: 2011ISAL0102 . tel-00716440

HAL Id: tel-00716440

<https://theses.hal.science/tel-00716440>

Submitted on 10 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRÉDICTION DE LA CONDUCTANCE THERMIQUE D'INTERFACE SILICIUM MÉTAL ; UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Présenté devant

L'institut national des sciences appliqués de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

École doctorale : Mécanique, Énergétique, Génie Civil,
Acoustique (MEGA)

Laboratoire d'accueil : Centre de Thermique de Lyon

Par

Carolina ABS DA CRUZ

Soutenue le 13 octobre 2011 devant la Commission d'examen

Jury

BARRAT	Jean Louis	Professeur	Rapporteur
BASSET	Phillippe	Professeur	Examinateur
CHANTRENNE	Patrice	Professeur	Directeur de thèse
KLEBER	Xavier	Professeur	Co-Directeur de thèse
MINGO	Natalio	Dr. Ingénieur Chercheur	Examinateur
THIBAudeau	Pascal	Dr. Ingénieur Chercheur	Examinateur
VOLZ	Sébastien	Directeur de recherche	Rapporteur

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal
2007-2010**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

RÉSUMÉ

L'intérêt pour les propriétés thermiques de matériaux nanostructurés est croissant. Ces matériaux sont conçus pour être inclus dans les dispositifs micro-électroniques et les systèmes micro électromécaniques (MEMS) dont le comportement et la fiabilité dépendent fortement de l'évacuation de la chaleur générée. Les matériaux multicouches diélectrique/métal sont de bons candidats pour la conversion thermoélectrique et leur utilisation est envisagée pour diminuer les températures maximales dans les systèmes microélectroniques. La diminution de l'épaisseur des couches permet de diminuer la conductivité thermique, conduisant à un plus grand facteur de mérite de conversion thermoélectrique. Cette diminution est due à la diminution de la conductivité thermique intrinsèque de chaque couche lorsque leur épaisseur décroît jusqu'à des dimensions du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des porteurs de chaleur et à l'influence croissante de la conductance d'interface. La prédiction de la conductivité thermique de tels systèmes passe donc par une simulation fiable du transfert de chaleur aux interfaces. La dynamique moléculaire (DM) est un outil particulièrement bien adapté à ce type d'études.

Cependant les résultats des simulations dépendent fortement des potentiels interatomiques utilisés. La comparaison des propriétés prédites à l'aide des différents potentiels interatomiques avec les valeurs expérimentales permet de valider les potentiels pour prédire les propriétés concernées. Dans le premier chapitre, les fonctions mathématiques et les paramètres utilisés dans les potentiels interatomiques sont explicités. Dans le deuxième chapitre, l'objectif est de proposer une méthodologie pour sélectionner les potentiels les plus appropriés pour les études de transfert de chaleur. Cette méthodologie est illustrée pour le Si qui est le semi-conducteur le plus utilisé au sein de dispositifs microélectroniques et MEMS ainsi que pour l'Au, l'Ag et le Cu qui sont les métaux les plus souvent considérés. La conductivité thermique du Si massif est calculée, en utilisant la dynamique moléculaire hors d'équilibre (DMNE) avec trois potentiels parmi les cinq évalués précédemment pour valider cette évaluation.

Le système diélectrique/métal qui a été le plus étudié avec la dynamique moléculaire mais également de manière expérimentale jusqu'à présent est certainement le système Si/Au. Les films de Cu et Ag sur des substrats de Si orienté sont les principales combinaisons dans les circuits intégrés de grande échelle. Une paramétrisation du potentiel de type MEAM est développée pour calculer les interactions Si/Au, Si/Ag et Si/Cu dans la troisième partie de ce travail. Les potentiels croisés sont utilisés pour prédire la conductance d'interface et développer les courbes de densité d'états pour les interfaces Si/Au Si/Ag et Si/Cu.

ABSTRACT

Interest in thermal properties of nanostructured materials is growing. These materials are designed to be included in microelectronic devices and micro electromechanical systems (MEMS) whose behavior and reliability depend strongly on the dissipation of generated heat. Multilayer materials dielectric/metal are good candidates for thermoelectric conversion and their use is considered to reduce the maximum temperatures in microelectronic systems. The decrease in the thickness of the layers reduces the thermal conductivity, leading to a larger figure of merit of thermoelectric conversion. This decreasing is due to the decrease of intrinsic thermal conductivity of each layer when the thickness decreases to the dimensions of the same order of magnitude as the mean free path of heat carriers and bigger influence of the interface conductance. Predicting the thermal conductivity of such systems therefore requires a reliable simulation of heat transfer at interfaces. Molecular dynamics is a tool particularly well suited to this type of study.

However the simulation results depend strongly on interatomic potentials used. The comparison of properties predicted using different interatomic potentials with experimental results validates the potential for predicting the properties concerned. In the first chapter, the mathematical functions and parameters used in the interatomic potentials are explained. In the second chapter, the objective is to propose a methodology to select the most appropriate potential for studying heat transfer. This methodology is illustrated for Si, the semiconductor most used in microelectronic devices and MEMS as well as for Au, Ag and Cu which are the metals most often seen. The thermal conductivity of bulk Si is calculated using the nonequilibrium molecular dynamics with three potential among the five previously evaluated to confirm this assessment.

The system dielectric/metal that has been most studied with molecular dynamics but also experimentally is certainly the system Si/Au. The Cu and Ag films on oriented Si substrates are in the main combinations of large-scale integrated circuits. A parametrisation of MEAM cross-potential is developed to calculate interactions Si/Au, Si/Ag and Si/Cu in the third part of this work. The cross-potentials are used to predict the interfacial thermal conductance and to predict the density of states curves for the interfaces Si/Au Si/Ag and Si/Cu.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
NOTATION	xi
DÉDICACE	xiv
REMERCIEMENTS	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : POTENTIELS INTERATOMIQUES	6
1.1 Potentiels interatomiques pour le Si	6
1.2 Potentiels interatomiques pour les métaux	6
1.3 Potentiels interatomiques applicables pour le Si et les métaux	7
1.4 Potentiels interatomiques croisés pour Si/métal	7
1.5 Description des Potentiels	8
1.5.1 Le potentiel Stillinger-Webber (SW)	8
1.5.2 Le potentiel Tersoff	9
1.5.3 Le potentiel EAM	9
1.5.4 Le potentiel MEAM	12
1.5.5 Potentiel croisé MEAM pour les interactions Si/métal	16
CHAPITRE 2 : ÉVALUATION DES POTENTIELS INTERATOMIQUES	17
2.1 Revues d'évaluation des potentiels	17
2.1.1 Revues d'évaluation des potentiels interatomiques pour le Si	17
2.1.2 Revues d'évaluation de potentiels interatomiques pour les métaux	18
2.1.3 Critères pour l'évaluation des potentiels	18
2.2 Méthodologie	18
2.2.1 Méthodologie pour obtenir l'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique	19
2.2.2 Méthodologie utilisée pour obtenir la dilatation thermique linéaire	19
2.2.3 Méthodologie utilisée pour obtenir les courbes de dispersion	19
2.3 Résultats pour le Si	20
2.4 Résultats pour les métaux	24
2.5 Prédiction de la conductivité thermique du Si massif	29
2.6 Conclusion	31
CHAPITRE 3 : POTENTIELS CROISÉS	34
3.1 Potentiel croisé pour Si/Au	36
3.1.1 Développement du potentiel croisé	36
3.1.2 Évaluation du potentiel croisé	38
3.2 Potentiel croisé pour le couple Si/Cu	41

3.2.1	Développement du potentiel croisé	41
3.2.2	Évaluation du potentiel croisé	43
3.3	Potentiel croisé pour le couple Si/Ag	44
CHAPITRE 4 : CONDUCTANCE D'INTERFACE		47
4.1	Revue des résultats pour la détermination de la conductance d'interface	47
4.2	Méthodologie	48
4.3	Résultats sur l'effet de taille pour les trois systèmes	50
CONCLUSION		57
BIBLIOGRAPHIE		59
ANNEXE I : Molecular Dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires : influence of interatomic potentials and boundary conditions		xvi
ANNEXE III : Molecular Dynamics Simulations and Kapitza Conductance Prediction of Si/Au films using the new Full 2NN MEAM Si/Au cross-potential		xxiv
ANNEXE III : Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures		xliv

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Paramètres du potentiel SW pour le Si.	8
1.II	Paramètres des potentiels Tersoff II et III pour Si.	10
1.III	Les paramètres du potentiel EAM pour l’Au, l’Ag et le Cu. La dernière ligne est utilisée pour définir les configurations atomiques utilisées pour calculer ρ_s et ρ_d	11
1.IV	Paramètres du potentiel 1NN MEAM de Baskes pour le Si, l’Au, l’Ag et le Cu ; paramètres du potentiel 2NN MEAM de Lee pour Si et du potentiel 2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> pour l’Au, l’Ag et le Cu. Les paramètres pour le potentiel 1NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> pour le Si et les paramètres pour le potentiel 2NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> pour l’Au sont également présentés.	15
1.V	Paramètres du potentiel MEAM de Ryu et Cai et MEAM de Kuo et Clancy pour l’alliage Si/Au.	16
2.I	E_i^0 , R_i^0 et B obtenus pour le Si en utilisant les potentiels SW, Tersoff II, Tersoff III, 1NN MEAM de Baskes, 1NN MEAM de Ryu et 2NN MEAM de Lee.	21
2.II	E_i^0 , R_i^0 et B obtenus pour Au, Ag et Cu en utilisant les potentiels EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> et les valeurs expérimentales.	26
3.I	a_0 , E_i^0 et B obtenus avec le potentiel croisé MEAM de Cruz <i>et al.</i> et résultats obtenus par calculs <i>ab initio</i>	37
3.II	Les valeurs E_1 et E_2 obtenus par le potentiel croisé MEAM de Cruz <i>et al.</i> et les résultats obtenus par calcul <i>ab initio</i>	38
3.III	Paramètres obtenus pour le potentiel croisé MEAM de Cruz <i>et al.</i> pour Si/Au.	38
3.IV	Pour Si et Cu les différences entre les valeurs expérimentales et les résultats <i>ab initio</i> sont montrés dans la colonne "offset". Les valeurs marquées dans la colonne "Prédiction" sont les valeurs <i>ab initio</i> soustraites des facteurs de correction donnés dans la colonne "offset".	42
3.V	Valeurs pour les énergies de formation par substitution E_1 et E_2 et interstitielles E_3 obtenues en utilisant le potentiel croisé MEAM pour Si/Cu et les calculs <i>ab initio</i>	42
3.VI	Valeurs obtenues en utilisant la DM et les calculs <i>ab initio</i> pour les angles de liaison, θ , et distances, R_{SiCu} , entre les atomes de substitution Si (Si_s) et Cu (Cu_s) ; et Cu interstitiel (Cu_i) et le premier voisin le plus proche. . .	43
3.VII	Rapport entre les facteurs de densité électronique, $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Cu}^0}$, le paramètre ajustable d et les paramètres de la fonction <i>screening</i> C_{min} pour le potentiel croisé Si/Cu.	43
3.VIII	Chaleur de formation par atome (H (eV)) et distance Cu-Cu (Å) pour trois dimères obtenus en utilisant la DM et les calculs <i>ab initio</i>	44
3.IX	Distances, R , entre les atomes de Cu du dimère et les atomes de Si les plus proches et angle de liaison correspondant, θ , obtenus par DM et calculs <i>ab initio</i> (Cu substitutionnel, Cu_{SD} , et interstitiel, Cu_{ID} , dans les structures Si diamant).	44

3.X	Valeurs obtenues en utilisant la DM et les calculs <i>ab initio</i> pour les distances, R , les angles de liaison, θ , entre les atomes de Si et le(s) atome(s) de Cu et la chaleur de formation par atome, H (eV), pour sept agrégats après relaxation.	45
3.XI	Paramètres du potentiel croisé MEAM pour Si/Ag.	46
4.I	Conductance d'interface, G_K (MW/m ² K), pour Si/Au, Si/Ag et Si/Cu. . .	51

LISTE DES FIGURES

1	Tranchées dans un wafer de Si réalisées à l'ESIEE.	2
2	Super-réseau vertical de Si/Cu réalisé à l'ESIEE.	3
3	Schéma conceptuel pour la présentation de la thèse.	5
1.1	Charge effective $Z(r)$ utilisée pour définir les interactions de paires (Eq. 1.16) pour l'Au, l'Ag et le Cu.	11
1.2	Fonctions <i>embedding</i> , $F(\rho)$, fonction de la densité électronique de fond pour l'Au, l'Ag et le Cu.	11
2.1	Energie potentiel par atome de Si en fonction du paramètre de maille. . .	20
2.2	Dilatation thermique linéaire pour Si.	21
2.3	Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels SW et 1NN MEAM ; comparaison avec les résultats expérimentaux. . . .	22
2.4	Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels Tersoff II et Tersoff III ; comparaison avec les résultats expérimentaux. . .	23
2.5	Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels 1NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> et 2NN MEAM de Lee ; comparaison avec les résultats expérimentaux.	23
2.6	Energie potentiel par atome en fonction du paramètre de maille pour Au, Ag et Cu.	24
2.7	Dilatation thermique linéaire pour Au, Ag et Cu.	25
2.8	Courbes de dispersion pour l'Au obtenues avec les potentiels 2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> et 2NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> ; comparaison avec les résultats expérimentaux.	27
2.9	Courbes de dispersion pour l'Au obtenues avec les potentiels EAM et 1NN MEAM de Baskes ; comparaison avec les résultats expérimentaux. . .	27
2.10	Courbes de dispersion pour l'Ag obtenues avec le potentiel EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> ; comparaison avec les résultats expérimentaux.	28
2.11	Courbes de dispersion pour le Cu obtenues avec le potentiel EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> ; comparaison avec les résultats expérimentaux.	28
2.12	Configuration pour simuler le transfert de chaleur dans le Si massif avec la DMNE.	30
2.13	Profil de température adimensionnelle pour le potentiel SW et une structure de taille $z = 434$ nm. Les cercles sont pour une température moyenne de 285K et les carrés sont pour une température moyenne de 950K. . . .	31
2.14	Inverse de la conductivité thermique, $1/\lambda$, représenté en fonction de l'inverse de la taille du système, $1/L_z$, pour les différents potentiels à différentes températures. Les valeurs extrapolées de la conductivité thermique pour chaque potentiel et température sont également représentées dans le graphique (les unités sont en mK/W).	32
2.15	Conductivité thermique en fonction de la température du système prédite avec les potentiels SW, Tersoff III et 2NN MEAM à 500, 700 et 950 K, comparée aux valeurs expérimentales, aux valeurs prédites théoriquement par Kazan <i>et al.</i> pour le Si isotopique pur, ainsi qu'aux valeurs obtenues par Schelling <i>et. al</i> avec le potentiel SW.	33
3.1	Schéma de la structure cristalline L12.	35

3.2	Énergie par atome en fonction du paramètre de maille pour le potentiel MEAM de Cruz <i>et al.</i> et résultats obtenus par les calculs <i>ab initio</i>	37
3.3	Vue de côté d'une interface de 1,56ML d' Au déposé sur un substrat de Si.	39
3.4	Comparaison de la concentration d' Au dans la zone de surface prévue par les potentiels croisés de Ryu et Cai, de Cruz <i>et al.</i> et de Kuo et Clancy et par les résultats expérimentaux obtenus par des mesures d' AES à 303 K. .	40
3.5	Zone de mélange pour différentes épaisseurs d' Au déposées par PVD sur du Si en utilisant le potentiel croisé MEAM de Cruz <i>et al.</i>	40
3.6	Concentration d' Au dans la zone de mélange pour 4,68 ML d' Au sur Si en utilisant le potentiel croisé de Ryu et Cai, Kuo et Clancy et Cruz <i>et al.</i> .	41
3.7	Atome de Cu dans un site interstitiel tétraédrique.	45
3.8	Atome de Cu dans un site interstitiel hexagonal.	45
4.1	Schéma de la structure pour les simulations de DMNE Si/métal.	49
4.2	Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Au en utilisant le potentiel croisé de Cruz <i>et al.</i>	50
4.3	Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Ag.	51
4.4	Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Cu.	51
4.5	Conductance d' interface en fonction de la température pour Si/Au.	52
4.6	Conductance d' interface en fonction de la température pour Si/Ag.	53
4.7	Conductance d' interface en fonction de la température pour Si/Cu.	53
4.8	Densité d' états pour Si et Au dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.	54
4.9	Densité d' états pour Si et Cu dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.	55
4.10	Densité d' états pour Si et Ag dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.	55
4.11	Densité d' états pour Si et Cu dans la zone interfaciale pour deux températures.	56

NOTATION

Symbole	Définition	Unité
k	vecteur d'onde d'une polarisation donnée	—
k_B	constante de Boltzmann	J/K
l_∞	libre parcours moyen des phonons d'un système infini	m
v	vitesse de groupe	m/s
B	Constante élastique	GPa
E^0	Énergie cohésive	eV
E_P	L'énergie potentielle qui dépend de l'élément étudié	J/mol
G_K	Conductance d'interface	W/m ² K
L_Z	Longueur de la cellule de simulation dans la direction du transfert de chaleur	nm
Q	Flux thermique	J
R_{SiCu}	Distance entre deux atomes SiCu	Å
R^0	Paramètre de maille	Å
T	Température	K
λ	Conductivité thermique	W/mK
σ	Conductivité électrique	(Ωm)

Symbole Unité

Paramètres du potentiel SW

a	—
p	—
q	—
A_{sw}	—
B_{sw}	—
γ_{sw}	—
λ_{sw}	—

Paramètres du potentiel Tersoff II et III

c	—
d_T	—
h	—
n_T	—
A_T	eV
B_T	eV
D	Å

Symbole	Unité
---------	-------

r_c	Å
β_T	—
λ_1	Å^{-1}
λ_2	Å^{-1}
λ_3	Å^{-1}

Paramètres du potentiel EAM

β_E	—
v	—
φ	—

Paramètres du potentiel MEAM

d	—
$t^l (l = 0 - 3)$	—
C_{min}	—
α	—
$\beta^l (l = 0 - 3)$	—
γ_R	Å
λ_R	—
ρ^0	—

Symbole	Définition
Abréviations	
1NN MEAM	Ne faisant intervenir que les interactions avec les premiers voisins du potentiel MEAM
2NN MEAM	Considerant les interactions entre les premiers et deuxièmes voisins du potentiel MEAM
BA	Bolding-Andersen
DM	Dynamique moléculaire
DMNE	Dynamique moléculaire hors d'équilibre
DOD	Dodson
DE	Densité d'états
EDIP	<i>Enviroment-dependent interatomic potential</i>
EAM	<i>Embedded Atom Method</i>
HOEP	<i>Highly optimized empirical potential</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator</i>
MEAM	<i>Modified Embedded Atom Method</i>
N_e	Nombre de pas de temps utilisés pour faire la statistique
N_s	Nombre de pas de temps utilisés pour avoir le régime permanent
PTHT	Pearson, Takai, Halicioglu, et Tiller
SMATB	<i>Second-moment approximation to the tight-binding model</i>
SW	Stillinger-Weber

Para meu pai que a cada dia comprovo seus ensinamentos.

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

Je remercie mon superviseur et co-superviseur de thèse sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je tiens à remercier sincèrement le Professeur Patrice Chantrenne, qui, en tant que superviseur de cette thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je le remercie pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Mes remerciements s'adressent également au Comité Conseil de Thèse (RAYNAUD Martin, MIOTTO Marie-Hélène, THIBAudeau Pascal and COURBON Joël) qui m'ont donné des suggestions très pertinentes pour mon travail et mon avenir post doctoral.

J'exprime ma gratitude aux centres de calculs IDRIS et P2CHPD qui ont été fondamentaux pour la réalisation de ce travail. En particulier, Mr. et M. DUPAYS du support IDRIS qui m'ont aidé de manière impeccable.

Je remercie Roberto VEIGA et Konstantinos TERMENTZIDIS pour les discussions qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Sergio RODRIGUES qui a eu la gentillesse de lire et corriger ce travail.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements aux membres du laboratoire CETHIL, les collègues (Olivier Merchiers, Alberto Ludena...) et secrétaires, à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

Le développement des nanotechnologies conduit à un intérêt croissant pour l'étude des propriétés thermiques des matériaux nanostructurés. Ces structures doivent être incluses dans de nouveaux dispositifs microélectroniques [1, 2] ou systèmes microélectromécaniques (MEMS)[3, 4] dont le comportement et la fiabilité dépend fortement du niveau de température et donc de la dissipation de la chaleur générée. Des températures et des gradients de température trop importants peuvent entraîner la défaillance du système. Les mesures de conductivité thermique à l'échelle nanométrique sont complexes à mettre en œuvre.

Ainsi, des outils de simulation et de prédiction sont nécessaires. La prévision de transfert de chaleur dans de tels systèmes est un défi lorsque l'épaisseur devient du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des porteurs de chaleur dans le matériau. En effet, dans ce cas, l'équation de diffusion de la chaleur n'est plus utilisable. En théorie, le calcul du transfert de chaleur nécessite la résolution de l'équation de Boltzman. L'analogie avec le transfert radiatif permet d'utiliser des méthodes telles que la méthode des ordonnées discrètes, la méthode Monte Carlo. Pour des simulations de transfert de chaleur dans des systèmes micro et macroscopiques (approche multiéchelle), ces méthodes nécessitent des temps de calcul prohibitifs. C'est pourquoi, dans la pratique, l'équation de diffusion de la chaleur est toujours utilisée, en introduisant une conductivité thermique équivalente qui dépend de la dimension des nanostructures.

Différentes analyses théoriques pour des problèmes de transfert de chaleur couvrent la gamme de solutions numériques de la loi de Fourier, des calculs basés sur l'équation de transport de Boltzmann BTE et des simulations à l'échelle atomique. La loi de Fourier est basée sur l'hypothèse de diffusion de la chaleur et dans les approches BTE, la physique du transfert de chaleur des phonons sont intégrées dans les calculs de manière explicite. En revanche, la DM consiste en la simple intégration dans le temps des équations de Newton du mouvement pour un ensemble d'atomes en interaction les uns avec les autres avec les potentiels interatomiques.

L'existence d'une résistance thermique limite entre l'hélium superfluide et solide a été détecté en premier par Kapitza [5]. Pour une interface entre des matériaux différents, les différentes densités et vitesses de phonons sont le résultat d'un décalage dans les impédances acoustiques des deux différents matériaux [6]. Dans les dispositifs nanostructurés modernes, avec des interfaces espacées avec des distances plus petites que le libre parcours moyen des porteurs de chaleur, la diffusion est essentiellement dictée par les frontières entre les matériaux et non par les matériaux eux-mêmes. Dans certains cas, une réduction de la résistance d'interface est désirée, alors que dans d'autres, elle ne l'est pas. Par exemple, dans les transistors, la diffusion des phonons conduit à un auto-échauffement accru et une augmentation de la température de fonctionnement globale, ce qui réduit la performance de ces dispositifs. Au contraire, dans des dispositifs thermoélectriques, l'augmentation de la diffusion des phonons réduit la conductivité thermique effective, conduisant à un plus grand facteur de mérite. Hopkins *et al.* [7] ont montré une relation linéaire des résultats obtenus pour un système diélectrique/métal en utilisant la technique de la thermo-réfectance. Expérimentalement, à des températures autour de et au-dessus de la température de Debye des films métalliques, la conductance thermique a augmenté linéairement avec la température.

Les dispositifs les plus importants, en termes de ventes à travers le monde, sont les circuits intégrés utilisés dans les circuits informatiques. Les ingénieurs de périphériques ont été étonnamment habiles à maintenir la loi de Moore, qui stipule que les composants des dispositifs individuels deviennent plus petits chaque année. Bientôt, les transistors à effet de champ auront une longueur de canal de 100 nm et des dispositifs de 50 nm sont envisagés dans un avenir proche. Dans la plupart des applications actuelles des nanostructures, la gestion thermique est un problème très important.

Les films de Cu et Ag sur des substrats de Si orientés sont les principales combinaisons dans les circuits intégrés de grande échelle [8]. La contamination du Cu dans le Si à l'interface Si/Cu

sont d'autres aspects étudiés dans les systèmes Si/Cu [9]. Le système diélectrique/métal qui a été le plus étudié avec la dynamique moléculaire mais aussi expérimentalement jusqu'à présent est certainement le système Si/Au [10–13]. Des problématiques telles que l'épaisseur de la zone de mélange Si/Au, le profil de concentration d' Au dans la zone d'interface et la composition de la couche la plus externe de l' Au sur le Si ont été traitées dans la littérature [10–12]. Cependant des difficultés persistent car les comparaisons entre résultats expérimentaux et de simulations sont délicates en raison de la sensibilité des méthodes expérimentales mais aussi de la difficile description des interactions Si/Au par les simulations de dynamique moléculaire.

Le transport thermique par l'interaction électron-électron est négligeable par rapport au transport phonon-phonon si le semi-conducteur n'est pas fortement dopé [14]. Les résultats expérimentaux [15] et théoriques [14, 16, 17] ont montré que le couplage électron-phonon a une contribution mineure au transport thermique aux interfaces diélectrique/métal. Cela nous permet de prédire la conductance thermique interfaciale en modélisant le transport de chaleur par les phonons.

Le présent travail constitue un des volets du projet scientifique intitulé COFISIS (*Collective Fabrication of Inexpensive Superlattices in Silicon*). La technologie utilisée pour fabriquer ces super-réseaux est basée sur la méthode développée par Marty *et al.* [18] pour la fabrication de tranchées dans un wafer de silicium dont la largeur est micrométrique (Fig. 1). La hauteur de la tranchée dépend de sa largeur. La périodicité des ondulations de la surface peut être contrôlée. Lorsque les tranchées sont remplies avec une autre matière, elles donnent lieu à des super-réseaux avec des interfaces rugueuses. L'épaisseur du film doit être diminuée à une épaisseur de quelques nanomètres, pour diminuer la conductivité thermique des couches individuelles et accroître l'influence de la résistance thermique interfaciale.

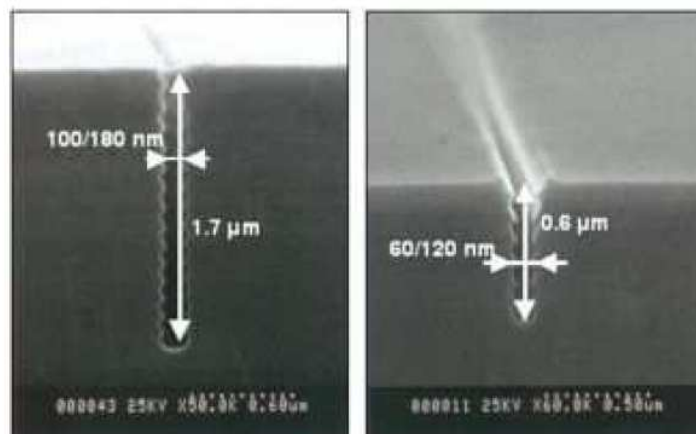


Figure 1 – Tranchées dans un wafer de Si réalisées à l'ESIEE.

Pour réduire le temps de traitement et les coûts de fabrication, cette construction verticale de super-réseaux est proposée en alternative aux super-réseaux planaires classiques qui nécessitent plusieurs étapes de dépôt de couches. L'objectif du projet COFISIS est la réalisation de super-réseaux dont la périodicité varie de quelques dizaines de nm à plusieurs μm (Fig. 2). L'utilisation des couches épaisses est nécessaire afin de développer un modèle précis de la résistance thermique à l'interface métal semi-conducteur.

Les matériaux obtenus sont envisagés soit pour la conversion thermoélectrique soit pour optimiser le rendement de systèmes microélectroniques afin de diminuer la température de points chauds. Le rendement de conversion thermoélectrique, η , est le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie thermique absorbée par la jonction chaude, dont la valeur maximum,

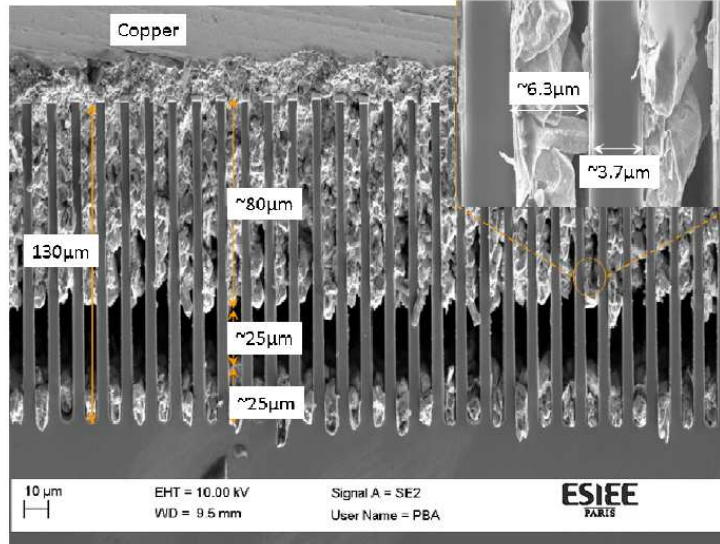


Figure 2 – Super-réseau vertical de Si/Cu réalisé à l’ESIEE.

η_{max} , est donné par :

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}}, \quad (1)$$

où T_H est la température à la jonction chaude et T_C est la température à la surface refroidie. $Z\bar{T}$ est le facteur de mérite modifié des deux matériaux thermoélectriques utilisés dans le dispositif de production d’énergie. $Z\bar{T}$ est défini comme :

$$Z\bar{T} = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{(\sigma_n \lambda_n)^{\frac{1}{2}} + (\sigma_p \lambda_p)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2)$$

où S est le coefficient de Seebeck.

Les indices n et p désignent les propriétés liées aux matériaux thermoélectriques semi-conducteurs de type n et p , respectivement. Le facteur de mérite, Z , est donc écrit de manière général :

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \quad (3)$$

En général le facteur de mérite est exprimé par ZT en multipliant sa valeur par la température moyenne des deux matériaux. Des valeurs plus importantes de ZT indiquent une plus grande efficacité thermoélectrique, sous certaines dispositions, notamment l’exigence que les deux matériaux du couple aient des valeurs similaires de Z . ZT est donc un paramètre très pratique pour comparer l’efficacité des dispositifs utilisant des matériaux différents. La valeur de $ZT = 1$ est considérée comme bonne, et les valeurs comprises entre 3 – 4 sont considérées comme des valeurs correspondants à une conversion thermoélectrique complète efficace. À ce jour, les meilleures valeurs de ZT rapportées ont été dans la gamme 2 – 3 [19, 20].

Un haut rendement thermoélectrique se produit pour une grande conductivité électrique, σ , et une faible conductivité thermique, λ . L’optimisation de matériaux pour une conversion d’énergie par effet thermoélectrique passe donc nécessairement par l’optimisation de leurs propriétés électriques et thermiques de manière à maximiser le facteur ZT .

Une problématique pour les simulations de transfert de chaleur par DM est la pléthore de potentiels interatomiques qui sont disponibles pour calculer les forces d’interaction entre les atomes. Les propriétés physiques des matériaux obtenues à partir de la DM dépendent du

choix du potentiel interatomique. Chaque potentiel a ses propriétés spécifiques et peut reproduire quelques caractéristiques seulement. La comparaison des propriétés physiques simulées, à l'aide de plusieurs potentiels interatomiques, avec les valeurs expérimentales permet de valider le potentiel pour simuler les propriétés spécifiques. Dans le Chapitre 1 les fonctions mathématiques et les paramètres utilisés pour les potentiels interatomiques sont explicités. L'objectif du Chapitre 2 est de proposer une méthodologie pour sélectionner les potentiels les plus appropriés pour les études de transfert de chaleur. Cette méthodologie est illustrée pour le Si, l'Au, l'Ag et le Cu. Pour le Si, trois des cinq potentiels étudiés sont sélectionnés sur la base des conclusions de l'évaluation afin de prédire la conductivité thermique du silicium massif (section 2.5). Pour cela, nous utilisons la DMNE afin de valider la procédure d'évaluation des potentiels.

Le but de cette évaluation est d'analyser plusieurs interfaces Si/métal et de déterminer notamment la conductance d'interface (l'inverse de la résistance) pour les interfaces Si/Au, Si/Ag et Si/Cu. Des potentiels croisés sont développés pour décrire les interactions Si/métal dans le Chapitre 3. Dans le Chapitre 4 la conductance d'interface est déterminée pour ces systèmes Si/métal et la courbe de densité d'états est utilisée pour interpréter les résultats.

Pour éclaircir la présentation de ce travail, un schéma conceptuel de la thèse a été fait. Cette technique est basée sur les théories cognitives d'Ausubel *et al.* [21].

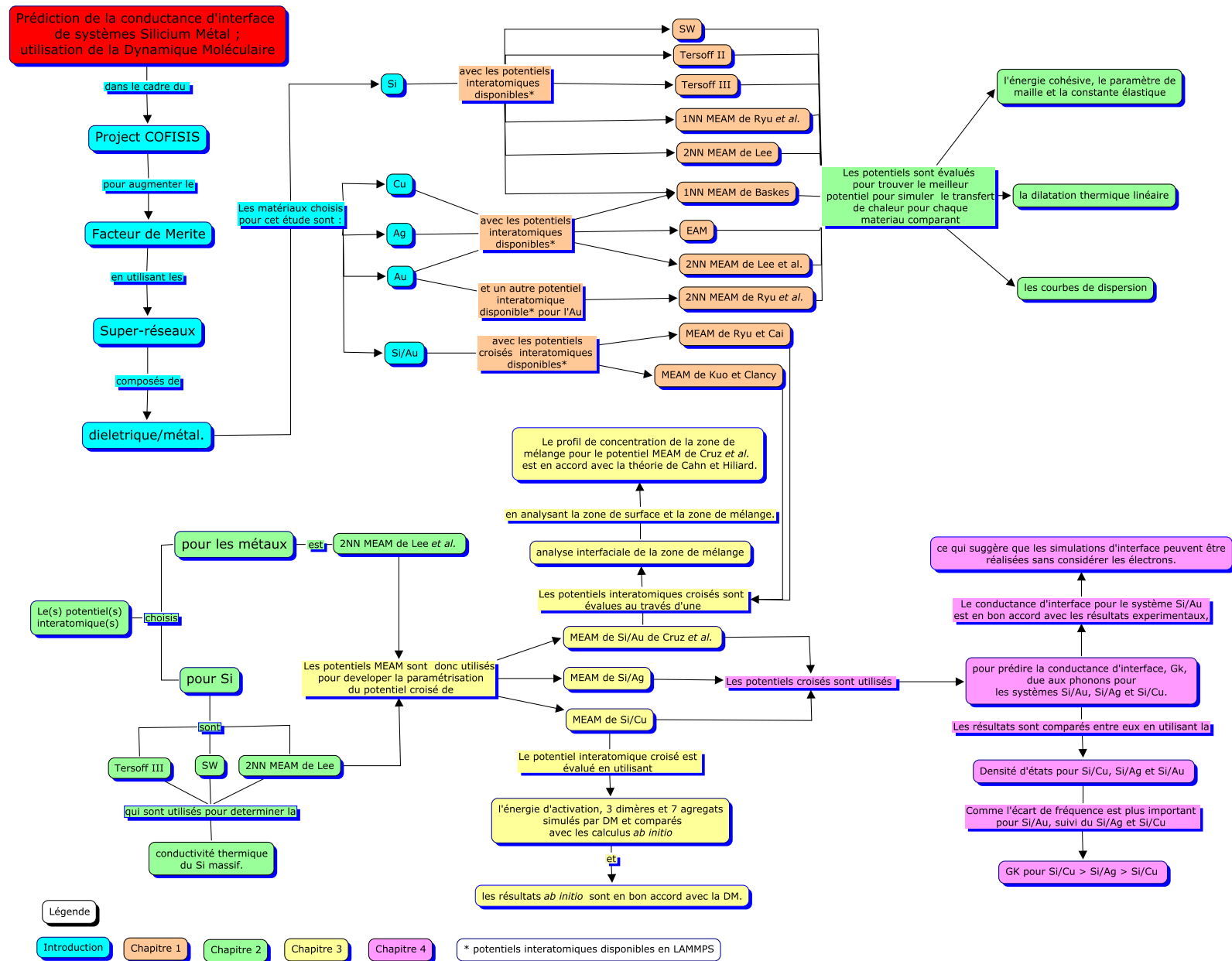


Figure 3 – Schéma conceptuel pour la présentation de la thèse.

CHAPITRE 1

POTENTIELS INTERATOMIQUES

Plusieurs potentiels interatomiques sont utilisés dans la littérature pour étudier les propriétés du Si et des métaux. Une difficulté rencontrée au cours de ce travail a été la compréhension des équations et la clarification des paramètres utilisés pour chacun des potentiels. Dans la première partie de ce chapitre les potentiels interatomiques sont présentés pour les différents matériaux :

- les potentiels exclusivement utilisés pour le Si ou pour les métaux ;
- les potentiels utilisés pour le Si et les métaux ;
- les potentiels croisés.

Ensuite les fonctions mathématiques et les paramètres utilisés pour l'évaluation de potentiels interatomiques (Chapitre 2) sont explicités. Ce travail est nécessaire pour lever les ambiguïtés sur les paramétrisations qui sont considérées.

1.1 Potentiels interatomiques pour le Si

Pour le Si, le potentiel de Stillinger-Weber (SW) [22] est le plus employé pour étudier le transfert de chaleur avec des simulations de DM. Un autre potentiel populaire est le potentiel de Tersoff. La version originale [23] a seulement six paramètres ajustables. Deux autres versions, les potentiels Tersoff II et Tersoff III, incluent plus de sept paramètres pour améliorer les propriétés élastiques [24, 25]. Deux autres potentiels développés par Justo *et al.* (*Environment-dependent interatomic potential* : EDIP) [26] et Lenosky *et al.* (*Highly optimized empirical potential* : HOEP) [27] donnent des améliorations partielles, mais la description des propriétés de surface et d'agrégats sont moins satisfaisantes que par les potentiels de SW et de Tersoff [28]. Trois autres potentiels : Pearson, Takai, Halicioglu, et Tiller (PTHT) [29], Bismas et Hamann (BH) [30] et Dodson (DOD) [31] sont utilisés pour étudier les défauts ponctuels dans le Si massif, les constantes élastiques, les polytypes, les transformations de phase induites par pression et les surfaces. Le potentiel Bolding-Andersen (BA) [32] utilise le potentiel de Tersoff comme base avec plus de 30 paramètres ajustables. Il décrit quelques propriétés correctement (les phases du matériau massif, les défauts, les défauts de surface et de petits agrégats), mais sa complexité rend difficile l'interprétation physique de ses équations.

1.2 Potentiels interatomiques pour les métaux

Le potentiel *Embedded Atom Method* (EAM), été développé par Daw et Baskes [33] et il est largement appliqué aux métaux de structure cfc [34]. Il y a trois potentiels basés sur le formalisme d'EAM : *Glue*, *Force-matched* et l'EAM modifié. Pour les potentiels *Glue* et *Force-matched*, la différence repose sur la méthode pour obtenir les paramètres. Pour le modèle *Glue*, Ercolessi *et al.* [35] ont utilisé des valeurs expérimentales de l'énergie cohésive, des constantes élastiques et des paramètres thermiques du matériau massif (température de fusion, coefficient de dilatation et fréquence de phonon) et des propriétés de surface pour définir les paramètres. Le potentiel *Force-matched* est basé sur l'identification des paramètres du potentiel permettant de minimiser l'écart entre les forces atomiques obtenues par calcul *ab initio* et celles obtenues par DM [36]. Un autre potentiel utilisé pour les métaux est le *Second-moment approximation to the tight-binding model* (potentiel SMATB), proposé par Tomanek, Aligia, et Balseiro [37] et amélioré par Cleri et Rosato [38] pour appliquer le modèle à plusieurs éléments ainsi qu'aux métaux de transition et aux alliages.

1.3 Potentiels interatomiques applicables pour le Si et les métaux

Le potentiel *Modified Embedded Atom Method* (MEAM) inclue la liaison directionnelle et il peut être appliqué aux systèmes covalents, comme le silicium et aussi aux métaux. Le potentiel MEAM pourrait être très pratique pour simuler des systèmes à plusieurs éléments avec le même type de potentiel interatomique. Le potentiel MEAM proposé par Baskes *et al.* [39] a été développé pour le Si et les métaux à structure cfc (y compris Au, Ag et Cu) [40] et nommé le potentiel du premier voisin le plus proche MEAM (1NN MEAM de Baskes) car il inclue les interactions entre les premiers voisins les plus proches.

Lee et Baskes [41] ont ajouté les interactions du deuxième voisin plus proche dans le potentiel 2NN MEAM. Lee a développé une paramétrisation pour le Si [28] nommée ici 2NN MEAM de Lee. Lee *et al.* ont également développé une paramétrisation pour quelques métaux cfc y compris l’Au, l’Ag et le Cu [42] nommée ici le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.*.

1.4 Potentiels interatomiques croisés pour Si/métal

L’analyse de la littérature permet de constater qu’il existe deux paramétrisations croisées pour les systèmes Si/Au. L’élaboration du potentiel croisé pour Si/Au dans le Chapitre 3 sera justifié. Pour les systèmes Si/Cu et Si/Ag il n’y avait pas de paramétrisation croisée existante.

Ryu and Cai [13] ont simulé le système Si/Au. Le potentiel 1NN MEAM de Baskes pour le Si et le 2NN MEAM de Lee *et al.* pour l’Au forment la base pour ajuster les paramètres du potentiel croisé. Tout d’abord, les potentiels sont améliorés pour le Si et l’Au [43] pour obtenir respectivement le point de fusion et la chaleur spécifique de manière plus précise. Comme Ryu *et al.* ont modifié les paramétrisations pour le Si et l’Au, leurs paramétrisations seront également évaluées dans le Chapitre 2. La paramétrisation de Ryu *et al.* pour le Si est nommée ici le potentiel 1NN MEAM de Ryu *et al.*. La paramétrisation de Ryu *et al.* pour Au est nommée ici le potentiel 2NN MEAM de Ryu *et al.*. La paramétrisation croisé pour les systèmes Si/Au de Ryu and Cai [13] est nommée ici le potentiel croisé MEAM de Ryu and Cai.

Pour les systèmes binaires, Kuo et Clancy [11] ont étudié une couche mince d’Au sur un substrat de Si en utilisant le potentiel de 1NN MEAM de Baskes comme potentiel de base pour le Si et l’Au avec un ajustement des paramètres du potentiel croisé. Ainsi, des énergies d’attraction et répulsion qui ne figurent pas dans l’équation de Baskes [39] sont ajoutées. La paramétrisation croisée pour les systèmes Si/Au de Kuo et Clancy [11] est nommée ici le potentiel croisé MEAM de Kuo et Clancy.

Potentiels interatomiques évalués

Les potentiels interatomiques étudiés sont mis en œuvre dans le logiciel de DM *Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [44].

Six potentiels sont considérés pour étudier le transfert de chaleur avec la DM pour le Si. Le potentiel **SW** [22] est le plus largement utilisé. Les potentiels **Tersoff II** et **Tersoff III** [24, 25] ont également été fréquemment utilisés. C’est la raison pour laquelle ces potentiels sont considérés ici. Le potentiel **1NN MEAM de Baskes** [40] et le **2NN MEAM de Lee** [28] sont également évalués. Une autre paramétrisation utilisée pour le Si est évaluée, celle de Ryu et Cai [43] qui ont modifié quelques paramètres pour le Si à partir du potentiel 1NN MEAM (nommé ici le potentiel **1NN MEAM de Ryu** [43]).

Pour les métaux les potentiels évalués sont : **EAM**, **1NN MEAM de Baskes** [40] et **2NN MEAM de Lee et al.** [42]. Pour l’Au une autre paramétrisation est testée, celle de Ryu et Cai [43], le potentiel **2NN MEAM de Ryu et al.**

1.5 Description des Potentiels

Une difficulté rencontrée au cours de ce travail était de comprendre les différents potentiels interatomiques et les paramétrisations utilisées. Afin d'éclaircir les modèles théoriques utilisés dans ce travail, les fonctions mathématiques et les paramètres utilisés pour tous les potentiels interatomiques évalués dans le Chapitre 2 sont explicités. Nous commencerons par les potentiels disponibles pour le Si : SW et Tersoff (avec les paramétrisations pour Tersoff II et Tersoff III). Ensuite le potentiel EAM utilisé pour les métaux sera discuté. Puis, le potentiel MEAM, appliqué pour le Si et les métaux sera explicité et les différentes paramétrisations déjà existantes dans la littérature et utilisées dans ce travail seront présentées. Finalement, les équations et les paramétrisations pour les potentiels croisés existants dans la littérature sont expliquées.

1.5.1 Le potentiel Stillinger-Webber (SW)

Le potentiel SW [22] est basé sur les interactions de deux (ϕ_2) et trois-corps (ϕ_3) pour stabiliser la structure diamant du silicium. L'énergie potentielle interatomique E , est donné par :

$$E_P = \sum_{i,j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \cos \theta_{ijk}), \quad (1.1)$$

où $j > i$

$$\phi_2(r) = A_{sw} \varepsilon \left[B_{sw} \left[\frac{\sigma}{r} \right]^p - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^q \right] \exp \left[\frac{1}{r-a} \right], \quad (1.2)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \cos \theta_{ijk}) = \lambda_{sw} \varepsilon \exp \left[\frac{\gamma_{sw} \sigma}{r_{ij} - a} \right] \times \exp \left[\frac{\gamma_{sw} \sigma}{r_{ik} - a} \right] \left[\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right]^2,$$

L'indice ij indique que le paramètre dépend de l'identité des atomes i et j . A_{sw} , B_{sw} , p , q , λ_{sw} , et γ_{sw} sont les paramètres ajustables et r_{ij} la distance interatomique entre les atomes i et j . ε est l'énergie potentielle qui dépend de la nature de l'élément étudié. σa est la distance à laquelle les interactions atomiques sont négligeables. θ_{ijk} est l'angle constitué entre la liaison ij et ik .

Les paramètres du potentiel proposé par Stillinger et Webber [22] pour reproduire les propriétés du silicium cristallin et liquide sont indiqués dans le tableau 1.I.

Tableau 1.I – Paramètres du potentiel SW pour le Si.

SW	
A_{sw}	7,0495
B_{sw}	0,6022
p	4,0
q	0,0
a	1,8
λ_{sw}	21,0
γ_{sw}	1,2
σ (Å)	2,09
ε (J/mol)	$2,09 \times 10^5$

1.5.2 Le potentiel Tersoff

Le potentiel Tersoff peut être écrit comme un potentiel de pair de Morse [23] avec une fonctionnelle à trois-corps, qui comprend une contribution angulaire de la force interatomique. L'énergie potentielle est donnée par [24] :

$$E_P = \sum_{i \neq j} \phi_{ij}, \quad (1.3)$$

où

$$\phi_{ij} = f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (1.4)$$

où $a_{ij} = 1$.

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (1.5)$$

$f_c(r_{ij})$ est une fonction *cutoff* :

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r < r_c - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{r - R}{D} \right) \right] & r_c - D < r < r_c + D \\ 0 & r > r_c + D, \end{cases} \quad (1.6)$$

La valeur pour r_c est choisie pour inclure seulement le premier voisin.

f_R et f_A sont des fonction de potentiel de pair respectivement répulsive et attractive :

$$f_R(r) = A_T \exp(-\lambda_1 r), \quad (1.7)$$

$$f_A(r) = B_T \exp(-\lambda_2 r), \quad (1.8)$$

et

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta_T^n \zeta_{ij}^{n_T} \right)^{\frac{-1}{2n_T}}, \quad (1.9)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^2], \quad (1.10)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d_T^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}. \quad (1.11)$$

Les paramètres ajustables A_T , B_T , λ_1 , λ_2 , λ_3 , μ , β_T , n_T , c , d_T et h ont été déterminés par Tersoff.

Dans cette thèse, deux différents groupes de paramètres sont utilisés : les paramètres des potentiels de Tersoff II [24] et de Tersoff III [25] (Table 1.II).

1.5.3 Le potentiel EAM

L'énergie potentielle totale, E_P , d'un système d'atomes est définie par l'expression :

$$E_P = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\}. \quad (1.12)$$

Le premier terme est la fonction *embedding* pour l'atome i incorporé dans une densité d'électrons de fond $\bar{\rho}_i$, et le deuxième terme est un potentiel de pair conventionnel entre les

Tableau 1.II – Paramètres des potentiels Tersoff II [24] et III [25] pour le Si.

	Tersoff II	Tersoff III
A_T (eV)	$3,2647 \times 10^3$	$1,8308 \times 10^3$
B_T (eV)	$9,5373 \times 10^1$	$4,7118 \times 10^2$
λ_1 (Å ⁻¹) ⁻¹	3,2394	2,4799
λ_2 (Å ⁻¹) ⁻¹	1,3258	1,7322
λ_3 (Å ⁻¹) ⁻¹	1,3258	1,7322
β_T	$3,3675 \times 10^{-1}$	$1,0999 \times 10^{-6}$
n_T	$2,2956 \times 10^1$	$7,8734 \times 10^{-1}$
c	4,8381	$1,0039 \times 10^5$
d_T	2,0417	$1,6218 \times 10^1$
h	0,0	$-5,9826 \times 10^{-1}$
R (Å)	3,0	2,85
D (Å)	0,2	0,15

atomes i et j séparés par une distance r_{ij} :

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(r_{ij}), \quad (1.13)$$

où ρ_j^a est la densité électronique de l'atome j .

Dans le potentiel EAM, la fonction *embedding* $F_i(\rho_i)$ est donnée par :

$$F_i(\rho_i) = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln \bar{\rho}_i, \quad (1.14)$$

où A_i est le paramètre à déterminer et E_i^0 est l'énergie de sublimation de la matière.

ϕ_{ij} est un terme purement répulsif et les interactions entre les atomes de type A et B peuvent être écrits [34] :

$$\phi_{AB}(r) = Z_A(r) Z_B(r) / r. \quad (1.15)$$

Le terme de répulsion de pair de l'Eq.1.15 est :

$$Z(r) = Z_0 (1 + \beta_E r^\nu) \exp^{-\varphi r}, \quad (1.16)$$

Les paramètres Z_0 , φ , ν sont listés dans le Tableau 1.III [34]. La valeur pour β_E est déterminée initialement par le module de cisaillement et l'énergie de formation de lacune.

Les densités atomiques sont dérivées des fonctions d'onde de Hartree-Fock :

$$\rho^a(R) = n_s \rho_s(r) + n_d \rho_d(r), \quad (1.17)$$

n_s et n_d sont les nombres d'électrons de couches et ρ_s et ρ_d sont les densités associées avec les fonctions d'onde s et d . Les configurations utilisées par Foiles *et al.* [34] sont indiquées dans le Tableau 1.III.

Le nombre total d'électrons s et d , $n_s + n_d$, est fixé à 11 pour le Cu, l'Ag et l'Au, ainsi la densité atomique dépend uniquement du paramètre n_s . Initialement, la valeur de n_s est déterminée par la chaleur de mélange des alliages.

Les fonctions résultantes Z et F sont montrées sur les Figs. 1.1 et 1.2 [34].

Tableau 1.III – Les paramètres du potentiel EAM pour l’Au, l’Ag et le Cu. La dernière ligne est utilisée pour définir les configurations atomiques utilisées pour calculer ρ_s et ρ_d .

	Au	Ag	Cu
Z_0	11,0	11,0	11,0
ϕ_i	1,4475	2,1395	1,7227
β_E	0,1269	1,3529	0,1609
ν	2	2	2
n_s	1,0809	1,6760	1,000
Configuration atomique	$5d^{10}6s^1$	$4d^95s^2$	$3d^{10}4s^1$

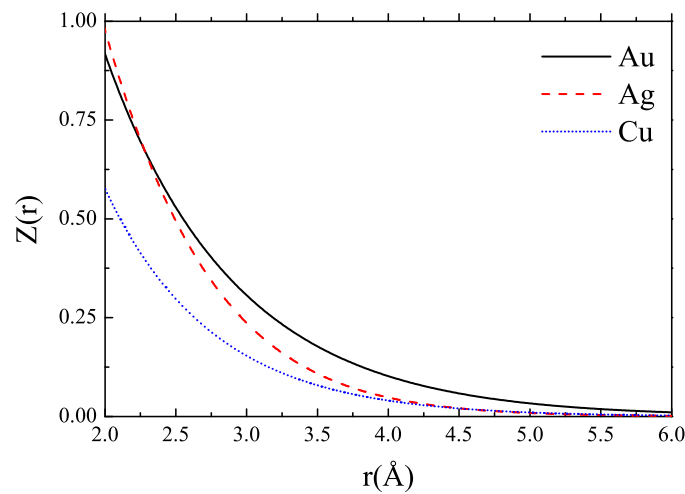


Figure 1.1 – Charge effective $Z(r)$ utilisée pour définir les interactions de paires (Eq. 1.16) pour l’Au, l’Ag et le Cu.

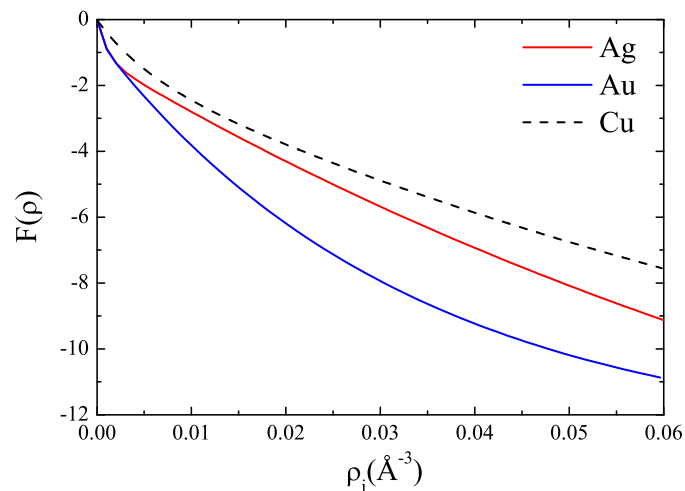


Figure 1.2 – Fonctions *embedding*, $F(\rho)$, fonction de la densité électronique de fond pour l’Au, l’Ag et le Cu.

1.5.4 Le potentiel MEAM

Le potentiel MEAM est une forme plus générale du potentiel EAM. Les potentiels MEAM pour les métaux cristallins de structure cfc et pour le Si de structure diamant ont été développés en utilisant différents formalismes [28, 40–42].

Dans le potentiel EAM, l'énergie potentielle totale, E_P , et la fonction *embedding* d'un système d'atomes, $F_i(\rho_i)$, sont décrits par les Eqs. 1.12 et 1.14, respectivement, qui sont utilisées aussi pour le potentiel MEAM.

Ce potentiel d'interaction de pair pour l'atome de type i est alors :

$$\phi_{ii}(R) = \frac{2}{Z_i} \left\{ E_i^u(r) - F_i \left[\frac{\bar{\rho}_i^0(r)}{Z_i} \right] \right\}, \quad (1.18)$$

E_i^u est l'énergie totale de la structure de référence quand la distance du voisin plus proche est égale à r , dérivée de l'équation universelle proposé par Rose *et al* [45] :

$$E_i^u(R) = -E_i^0 (1 + a^* + da^{*3}) \exp(-a^*), \quad (1.19)$$

où d est un paramètre ajustable et a^* :

$$a^* = \alpha (r/R_i^0), \quad (1.20)$$

$$\alpha_i^2 = \frac{9\Omega_i B_i}{E_i^0}. \quad (1.21)$$

Ω_i est le volume atomique, et B_i est la constante élastique pour l'élément i . La densité électronique de fond, $\bar{\rho}_i$, est composée d'une densité électronique partielle à symétrie sphérique, $\bar{\rho}_i^{(0)}$:

$$\bar{\rho}_i^{(0)} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(S_{ij}), \quad (1.22)$$

Cette expression a été généralisée par Baskes [40]. Il a défini une correction pour les densités électroniques qui dépendent explicitement des positions relatives des voisins d'un atome i :

$$(\bar{\rho}_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{a(1)}(S_{ij}) \right]^2, \quad (1.23)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \rho_j^{a(2)}(S_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(2)}(S_{ij}) \right]^2, \quad (1.24)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \rho_j^{a(3)}(S_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{a(3)}(S_{ij}) \right]^2. \quad (1.25)$$

$x_{ij}^{\alpha} = r_{ij}^{\alpha} / r_{ij}$, où r_{ij}^{α} est la composante α du vecteur de distance entre l'atome j et i .

L'Eq 1.25 est une modification de l'équation originale du potentiel 1NN MEAM de Baskes *et al.* [39] pour prendre en considération la densité électronique partielle orthogonale [46]. $\rho_i^{a(l)}$ ($l = 0 - 3$) représente la densité atomique électronique d'un atome de type- i à une distance r_{ij} de l'emplacement j ; $l = 0 - 3$ correspond à la symétrie s, p, d, f.

La densité électronique de fond est exprimée par :

$$(\bar{\rho}_i) = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} \frac{\bar{\rho}_i^0}{\bar{\rho}^0} G, \quad (1.26)$$

où $\bar{\rho}^0$ est la densité électronique de fond de la structure de référence. Plusieurs expressions ont été proposées pour combiner les densités électroniques partielles, Lee a défini le terme G [28] pour le potentiel 2NN MEAM :

$$G = \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma_i)}. \quad (1.27)$$

Avec :

$$\Gamma = \sum_{l=1}^3 t_i^l \left[\frac{\bar{\rho}_i^l}{\bar{\rho}_i^0} \right]^2, \quad (1.28)$$

et t_i^l ($l = 0 - 3$) comme facteurs de pondération déterminés à partir des constantes élastiques de cisaillement. De plus $t_i^0 = 1$.

Le facteur *screening* $S_{ij} = \prod_{k \neq i, j} S_{ikj}$ est inclu comme un facteur *cutoff* pour prendre en compte les contributions relatives des atomes à différents emplacements :

$$S_{ikj} = \begin{cases} 0 & C \leq C_{min}, \\ \left[1 - \left(\frac{C_{max} - C}{C_{max} - C_{min}} \right)^4 \right]^2 & \text{for } C_{min} \leq C \leq C_{max}, \\ 1 & C \geq C_{max}, \end{cases} \quad (1.29)$$

Le paramètre C est déterminé par :

$$C = \frac{2(X_{ik} + X_{kj}) - (X_{ik} + X_{kj})^2 - 1}{1 - (X_{ik} + X_{kj})^2}, \quad (1.30)$$

où $X_{ik} = \left(\frac{r_{ik}}{r_{ij}} \right)^2$ et $X_{kj} = \left(\frac{r_{kj}}{r_{ij}} \right)^2$.

Les valeurs de C_{min} et C_{max} sont choisies pour limiter la gamme des interactions atomiques du premier voisin le plus proche. Pour tous les cas utilisant le 1NN MEAM de Baskes pour le Si et les métaux [40], les valeurs sont 2.0 et 2.8, respectivement. Les interactions du deuxième voisin plus proche peuvent être considérées en donnant une valeur moins grande pour le paramètre C_{min} . Pour ajouter les interactions du deuxième voisin plus proche il suffit d'utiliser une fonction *screening* plus forte. Lee a montré [41] que les interactions entre le deuxième voisin le plus proche pour les potentiels 2NN MEAM de Lee pour le Si [28] et 2NN MEAM de Lee *et al.* [42] pour les métaux, peuvent être incluses en donnant une valeur moins grande que 2.0 pour C_{min} (voir le Tableau 1.IV).

$\rho_i^{a(l)}$ représente les densités atomiques électroniques pour l'élément i qui a la forme :

$$\rho_i^{a(l)} = \rho_i^0 \exp \left[-\beta_i^l \left(\frac{r}{R_i^0} - 1 \right) \right], \quad (1.31)$$

et R_i^0 est la distance d'équilibre du voisin le plus proche. ρ_i^0 est le facteur de densité électronique. Dans la formulation originale, Baskes a considéré chaque densité atomique électronique égale à une unité lors de l'équilibre.

Deux groupes de paramètres sont utilisés pour le Si et les métaux, les paramètres du potentiel 1NN MEAM de Baskes [40] pour le Si et les métaux et 2NN MEAM de Lee [28] pour le Si et Lee *et al.* [42] pour les métaux. Ryu *et al.* ont créé une paramétrisation pour le Si et l'Au (1NN

MEAM de Ryu *et al.* pour Si et 2NN MEAM de Ryu *et al.* pour les métaux). Ils ont modifié l'Eq. 1.19 pour ajouter deux paramètres, λ et γ , pour améliorer la description de point de fusion du Si et de l'Au [43] :

$$E_i^u(R) = -E_i^0 (1 + a^* + da^{*3} + \gamma R a^{*4} \exp(-\lambda R a^{*2}) / r) \exp(-a^*). \quad (1.32)$$

Les paramétrisations sont montrées dans le Tableau 1.IV.

Tableau 1.IV – Paramètres du potentiel 1NN MEAM de Baskes [40] pour le Si, l’Au, l’Ag et le Cu ; paramètres du potentiel 2NN MEAM de Lee pour Si [28] et du potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* [42] pour l’Au, l’Ag et le Cu. Les paramètres pour le potentiel 2NN MEAM de Ryu *et al.* [43] pour l’Au et les paramètres pour le potentiel 1NN MEAM de Ryu *et al.* [43] pour le Si sont également présentés.

	1NN MEAM de Baskes [40]				2NN MEAM de Lee [28]	2NN MEAM de Lee <i>et al.</i> [42]				1NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> [43]	2NN MEAM de Ryu <i>et al.</i> [43]
	Si	Au	Ag	Cu	Si	Au	Ag	Cu	Si	Au	
$E_i^0(\text{ev})$	4,63	3,93	2,85	3,54	4,63	3,93	2,85	3,54	4,63	3,93	
$R_i^0(\text{Å})$	2,35	2,88	2,88	2,56	2,350	2,880	2,880	2,555	2,35	2,880	
α_i	4,87	6,34	5,89	5,11	4,87	6,34	5,89	5,11	4,87	6,34	
A_i	1,00	1,04	1,06	1,07	0,58	1,00	0,94	0,94	1,00	1,00	
$\beta_i^{(0)}$	4,40	5,45	4,46	3,63	3,55	5,7	4,73	3,83	4,40	5,7	
$\beta_i^{(1)}$	5,5	2,2	2,2	2,2	2,50	2,2	2,2	2,2	5,5	2,2	
$\beta_i^{(2)}$	5,5	6,0	6,0	6,0	0,00	6,0	6,0	6,0	5,5	6,0	
$\beta_i^{(3)}$	5,5	2,2	2,2	2,2	-2,61	2,00	1,50	1,95	5,5	2,00	
$t_i^{(1)}$	2,05	1,59	5,54	3,14	1,80	2,90	3,40	2,72	2,05	2,90	
$t_i^{(2)}$	4,47	1,51	2,45	2,49	5,25	1,64	3,00	3,04	4,47	1,64	
$t_i^{(3)}$	-1,80	2,61	1,29	2,95	-2,61	2,00	1,50	1,95	-1,80	2,00	
C_{min}	2,00	2,00	2,00	2,00	1,41	1,53	1,38	1,21	1,85	0,8	
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	
$\gamma_R(\text{Å})$									-0,36	-0,182	
λ_R									16	4	

1.5.5 Potentiel croisé MEAM pour les interactions Si/métal

Pour décrire le système d'alliage neuf paramètres sont nécessaires : E_{ij}^0 , R_{ij}^0 , B_{L12} , $\frac{\rho_i^0}{\rho_j^0}$, d , C_{min} (dont quatre paramètres pour le C_{min}). Pour la paramétrisation du potentiel croisé, la structure L12 a été pris comme structure de référence pour les systèmes Si/métal, où l'énergie est définie par :

$$\begin{aligned}
 E_{ij_3}^u(r) &= \frac{1}{4}F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{3}{4}F_j(\bar{\rho}_j) \\
 &+ \frac{Z_1}{2} \left[\frac{1}{2}\phi_{ij}(r) + \frac{1}{2}\phi_{jj}(r) \right] \\
 &+ \frac{Z_2}{2} \left[\frac{1}{4}S_i\phi_{ii}(ar) + \frac{3}{4}S_j\phi_{jj}(ar) \right]
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

et l'interaction de paires entre i et j peut être obtenue à partir de :

$$\begin{aligned}
 \phi_{ij}(r) &= \frac{1}{3}E_{ij_3}^u(r) - \frac{1}{12}F_i(\bar{\rho}_i) - \frac{1}{4}F_j(\bar{\rho}_j) \\
 &- \phi_{jj} - \frac{1}{4}S_i\phi_{ii}(ar) - \frac{3}{4}\phi_{jj}(ar)
 \end{aligned} \tag{1.34}$$

Pour les alliages Si/Au deux groupes de paramètres existants dans la littérature sont utilisés : les paramètres développés pour le potentiel croisé MEAM de Ryu et Cai [13] et de Kuo et Clancy [11] :

Tableau 1.V – Paramètres du potentiel MEAM de Ryu et Cai [13] et MEAM de Kuo et Clancy [11] pour l'alliage Si/Au.

	MEAM de Ryu et Cai	MEAM de Kuo et Clancy
E_{ij}^0 (eV)	4,155	4,93
R_{ij}^0 (Å)	5,400	4,15
B_{L12} (GPa)	127	120
d	—	0,0
$C_{min}(1,1,2)$	1,9	2,0
$C_{min}(1,2,1)$	0,95	2,0
$C_{min}(2,2,1)$	1,0	2,0
$C_{min}(1,2,2)$	1,85	2,0
γ_R (Å)	0,26	—
$\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$	1,48	2,35

Une troisième paramétrisation pour le système Si/Au est développée dans le présent travail dans le Chapitre 3. La justificatif de cette paramétrisation sera faite dans le Chapitre 2. Dans le Chapitre 3 une nouvelle paramétrisation sera également faite aussi pour les systèmes Si/Cu et Si/Ag.

CHAPITRE 2

ÉVALUATION DES POTENTIELS INTERATOMIQUES

Le choix du potentiel interatomique dépend du type de la structure atomique et des propriétés à étudier (structurales, thermiques ...) [47]. L'abondance de potentiels montre la difficulté de choisir une orientation théorique spécifique pour les simulations de DM. Dans ce Chapitre, les potentiels interatomiques seront évalués pour les simulations du transfert de chaleur. De cette manière les potentiels qui donnent la meilleure description pour simuler le transfert de chaleur seront choisis pour ensuite créer les potentiel croisés (Chapitre 3) pour les systèmes Si/métal. Tout d'abord, quelques revues de potentiel présentées dans la littérature seront commentées pour le Si et ensuite pour les métaux. Puis, la justification de cette évaluation sera présentée et les critères d'évaluation seront explicités. Les résultats et conclusions de cette évaluation seront exposés pour le Si et les métaux séparément. Les résultats seront organisés de cette manière pour éviter une confusion entre les différents potentiels interatomiques et matériaux utilisés dans cet étude.

Pour le Si, trois des cinq potentiels étudiés sont sélectionnés afin de prédire la conductivité thermique du silicium massif dans la section 2.5, en utilisant la Dynamique Moléculaire Hors d'Équilibre (DMNE) afin de valider la procédure d'évaluation des potentiels.

2.1 Revues d'évaluation des potentiels

On trouve dans la littérature des publications sur l'évaluation de potentiels interatomiques pour le Si et les métaux. Elles seront présentées dans cette section. Puis, la méthodologie d'évaluation est présentée et les critères d'évaluation sont explicités.

2.1.1 Revues d'évaluation des potentiels interatomiques pour le Si

Quelques revues sur l'évaluation des potentiels pour le Si ont déjà été publiées [28, 48–51].

Cook et Clancy [49] ont fait une comparaison des potentiels interatomiques pour le silicium et le germanium en utilisant une modification du potentiel Tersoff [52] pour les systèmes à multiples composants de silicium et le potentiel 1NN MEAM de Baskes *et al.* [40] afin d'étudier le comportement des phases cristallines et liquides du silicium et du germanium. Ils ont étudié le point de fusion et les propriétés d'équilibre. Pour le potentiel de Tersoff modifié le point de fusion est surestimé tandis que le potentiel 1NN MEAM de Baskes le sous-estime. Le potentiel de 1NN MEAM de Baskes ne reproduit pas bien la phase amorphe du silicium, alors que Tersoff décrit une phase amorphe.

Lee [28] a développé un nouveau potentiel semi-empirique basé sur le 1NN MEAM de Baskes, le 2NN MEAM de Lee. Il a comparé les propriétés élastiques, structurales, les défauts ponctuels, les propriétés de surface et thermiques (point de fusion, volume et enthalpie ; le nombre de coordination du silicium amorphe et cristallin) décrites avec les potentiels SW, Tersoff III, 1NN MEAM, EDIP [26] et HOEP [27]. Le potentiel 2NN MEAM donne des résultats satisfaisants pour ces propriétés excepté le point de fusion et de relaxation de surface. Des descriptions de dilatation thermique linéaire et de la structure amorphe ont été améliorées pour le Si.

Balamane *et al.* [50] a comparé les potentiels de Pearson, Takai, Halicioglu, et Tiller (PTHT) [29], Bismas et Hamann [30] (BH), Tersoff II, Tersoff III et Dodson [31] (DOD) pour déterminer les défauts ponctuels dans le Si massif, les constantes élastiques, les polytypes, les transformations de phase induites par pression, et les surfaces. Les modèles sont généralement pauvres pour décrire les énergies des agrégats aussi bien que les diverses reconstructions de surface du

Si(111). Néanmoins ils fournissent une bonne description des propriétés du silicium massif, de ses défauts intrinsèques et de la surface du Si(100).

Schelling *et al.* [51] ont comparé les méthodes de DM d'équilibre et de non-équilibre pour calculer la conductivité thermique du silicium en utilisant le potentiel de SW (voir la section 2.5 pour une description de ces méthodes). Ils ont prouvé que les résultats obtenus sont compatibles les uns avec les autres et raisonnablement comparables aux résultats expérimentaux.

Broido *et al.* [53] ont utilisé la solution itérative exacte de l'équation de Boltzmann inélastique pour les phonons afin de comparer les valeurs de conductivité thermique en utilisant les potentiels de SW et Tersoff III. Les conductivités thermiques sont fortement surestimées quand la température est comprise entre 100 et 300 K. Ils ont utilisé des critères harmoniques et anharmoniques pour expliquer les valeurs discordantes et ils ont montré qu'aucun de ces potentiels n'est satisfaisant et ne peut être utilisés pour les simulations de transfert de chaleur.

2.1.2 Revues d'évaluation de potentiels interatomiques pour les métaux

Seulement une étude pertinente a été rapportée pour les métaux. Lee [42] a développé le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.*, et il a comparé les propriétés élastiques, structurales, des défauts ponctuels interstitiels et de substitution, de surface, thermiques (point de fusion, chaleur spécifique, dilatation thermique linéaire) avec les résultats expérimentaux. Le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* donne des résultats satisfaisants pour les propriétés comparées. De plus, il améliore la description de la reconstruction de surface et l'instabilité structurelle existant dans le potentiel 1NN MEAM de Baskes.

2.1.3 Critères pour l'évaluation des potentiels

Les études précédentes se focalisent sur une comparaison des propriétés structurales. Aucune comparaison des potentiels pour le calcul du transfert de chaleur par DM n'a été rapportée. Notre comparaison des potentiels est basée sur les propriétés harmoniques et anharmoniques des matériaux pour le Si, l'Au, l'Ag et le Cu. Ce sont les mêmes critères que Broido *et al.* ont utilisé pour l'analyse de la conductivité thermique du Si en utilisant la solution itérative exacte de l'équation de Boltzmann et les potentiels SW et Tersoff.

Le transport d'électrons prédomine dans l'analyse du transfert de chaleur dans les métaux, mais il n'est pas possible de simuler le mouvement des électrons dans les simulations de DM. Comme il n'est pas possible de tester la qualité des interactions électroniques, seules les propriétés du réseau sont commentées afin de déterminer la qualité des potentiels pour les simulations de l'Au, l'Ag et le Cu.

Les propriétés structurelles de base (énergie de cohésion, le paramètre de maille et la constante élastique) sont évaluées. Dans les matériaux diélectriques, le transfert de chaleur dépend de la propagation des phonons et de leurs interactions. Il est donc essentiel d'analyser les courbes de dispersion pour choisir le meilleur potentiel afin de simuler la conductivité thermique. Les interactions phonon-phonon dans le réseau cristallin sont également dues à l'anharmonicité des interactions atomiques. La qualité du potentiel interatomique pour la simulation de transfert de chaleur peut donc aussi être évaluée au travers du coefficient de dilatation thermique linéaire.

2.2 Méthodologie

La méthodologie utilisée pour obtenir les différents critères d'évaluation définis dans la section 2.1.3 est la même pour le Si et les métaux. Elle est présentée pour l'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique. Ensuite seront présentées les méthodologies pour la dilatation thermique linéaire et les courbes de dispersion.

2.2.1 Méthodologie pour obtenir l'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique

L'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique pour le Si, l'Au, l'Ag et le Cu sont déterminées à 0 K. Pour le Si une structure avec 216 atomes est simulée tandis que pour les métaux la structure contient 108 atomes. Le nombre d'atomes correspond à 3 paramètres de maille dans les trois directions. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les 3 directions et l'énergie atomique est calculée en fonction du paramètre de maille. Le paramètre de maille à 0 K est la valeur obtenue lorsque l'énergie par atome est minimale, et la valeur de l'énergie correspondante est l'énergie cohésive.

L'énergie par atome, $E(V)$, en fonction du paramètre de maille est utilisée pour déterminer la constante élastique du matériau [54], B :

$$B(V) = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (2.1)$$

où V_0 est le volume atomique lors du minimum de l'énergie potentielle.

2.2.2 Méthodologie utilisée pour obtenir la dilatation thermique linéaire

Une structure en diamant de silicium avec 216 atomes et une structure cfc pour les métaux avec 108 atomes sont utilisées avec les conditions limites périodiques dans toutes les directions. La dilatation thermique linéaire du système en fonction de la température est calculée en utilisant la stratégie de simulation suivante : la température est augmentée de 50 K à 1500 K pour le silicium et à 1200 K pour les métaux tous les 20 ps. Pour chaque température, le système est maintenu à pression constante et le volume moyen occupé par le système est calculé après la relaxation du système. Le volume occupé par le système équilibré est calculé et divisé par le volume à 0 K. Ce rapport est directement proportionnel au coefficient de dilatation.

2.2.3 Méthodologie utilisée pour obtenir les courbes de dispersion

La relation de dispersion est calculée à partir de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse comme décrite par Papanicolaou [55]. Pour un vecteur d'onde donné, k , la transformée de Fourier dans l'espace réciproque de la composante de vitesse de chaque particule dans la direction de polarisation considérée, $v_k^p(t)$, est calculée :

$$v_k^p(t) = \sum_i v_i^p(t) \exp(-iK \cdot r_i(t)). \quad (2.2)$$

La fonction d'autocorrélation de cette transformée de Fourier est ensuite calculée :

$$A^p(k, t) = \frac{\langle v_k^p(0) v_k^p(t) \rangle}{\langle v_k^p(0) v_k^p(0) \rangle}, \quad (2.3)$$

La transformée de Fourier temporelle de cette fonction d'autocorrélation, $A^p(k, t)$, fait apparaître un pic à la fréquence du vecteur d'onde et de la polarisation choisie. Ce calcul est répété pour les différentes directions de vecteurs d'ondes correspondant aux directions de symétrie classiques ΓK , ΓX , ΓL en faisant varier la norme du vecteur d'onde entre 0 et k_{max} .

Pour déterminer les courbes de dispersion pour les matériaux massifs, les conditions périodiques sont employées dans toutes les directions. La taille du système dans les trois directions est de 10 paramètres de maille pour chaque matériau. La température ambiante a été choisie pour tous les potentiels interatomiques. Au début, le système a été équilibré pendant 200 000

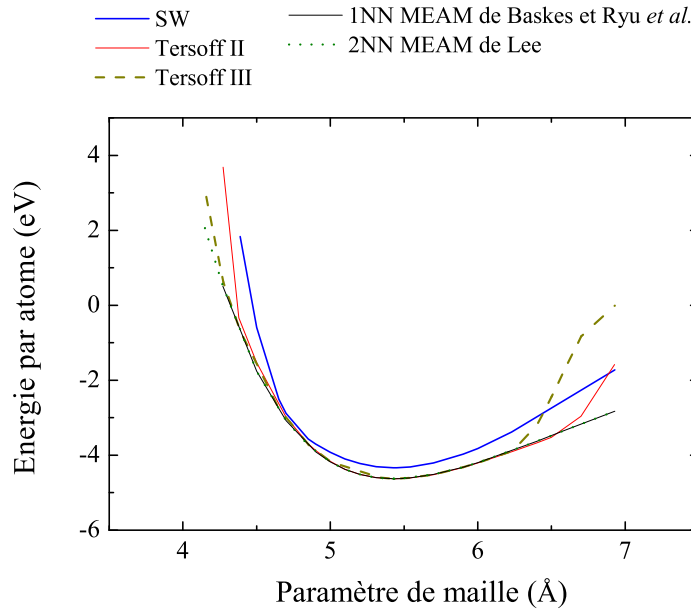


Figure 2.1 – Energie potentiel par atome de Si en fonction du paramètre de maille.

pas de temps. Ensuite, les vitesses instantanées des atomes sont sauvegardées pendant une durée de 100 000 pas de temps et une simulation NVE. Le pas de temps est égal à 3 fs.

Les modes de vibrations optiques ont une vitesse de propagation beaucoup plus faible que les modes acoustiques pour le Si, et à basse température leur énergie est inférieure à celle des phonons acoustiques. Leur contribution à la conductivité thermique est négligeable comparé aux modes acoustiques [56]. Ainsi, l'évaluation du potentiel ne considère pas la qualité des modes optiques. Toutefois, il est connu que la diffusion des modes acoustiques par des modes optiques est importante pour reproduire les temps de relaxation phonon-phonon [57]. Donc, même si la qualité des modes optiques n'a presque aucune influence sur les simulations de transfert de chaleur, ils sont importants pour le processus de diffusion de modes acoustiques qui doivent être correctement reproduits. Ce critère est lié à l'anharmonicité du potentiel, évalué au travers du coefficient de dilatation thermique.

2.3 Résultats pour le Si

L'énergie par atome en fonction du paramètre de maille est montrée sur la Fig. 2.1 calculé avec différents potentiels.

En utilisant ces valeurs, le paramètre de maille, R_i^0 , l'énergie cohésive, E_i^0 , et la constante élastique, B , à 0 K sont déterminées (Table 2.I).

Pour toutes ces propriétés basiques, les potentiels font une bonne description pour le silicium, sauf le potentiel SW qui sous-estime l'énergie cohésive.

La dilatation thermique linéaire est présentée sur la Fig. 2.2 pour les différents potentiels évalués.

Les potentiels 1NN MEAM de Baskes et Ryu *et al.* surestiment grandement l'expansion thermique linéaire. Au contraire, le potentiel Tersoff II sous-estime fortement la dilatation thermique linéaire [49] et il donne une dilatation thermique linéaire négative entre 300 et 500 K. Le potentiel SW donne les résultats les plus proches de résultats expérimentaux, suivi du potentiel 2NN MEAM et du potentiel Tersoff III.

Sur les Figs. 2.3, 2.4 et 2.5 les courbes de dispersion dans les directions ΓK , ΓX et ΓL sont comparées aux courbes de dispersion expérimentales. Le potentiel SW tout comme le potentiel

Tableau 2.I – E_i^0 , R_i^0 et B obtenus pour le Si en utilisant les potentiels SW, Tersoff II, Tersoff III, 1NN MEAM de Baskes, 1NN MEAM de Ryu et 2NN MEAM de Lee. Les valeurs expérimentales R_i^0 (Å) et E_i^0 (eV) provenant de Kittel [58], et la constante élastique B (GPa) provenant de McSkimin et Andreatch [59].

	E_i^0	R_i^0	B
SW	-4,33	5,431	102
Tersoff II	-4,63	5,431	97
Tersoff III	-4,63	5,431	96
1NN MEAM de Baskes	-4,63	5,431	96
1NN MEAM de Ryu <i>et al.</i>	-4,63	5,431	97
2NN MEAM de Lee	-4,63	5,431	98
Exp.	-4,63	5,431	98

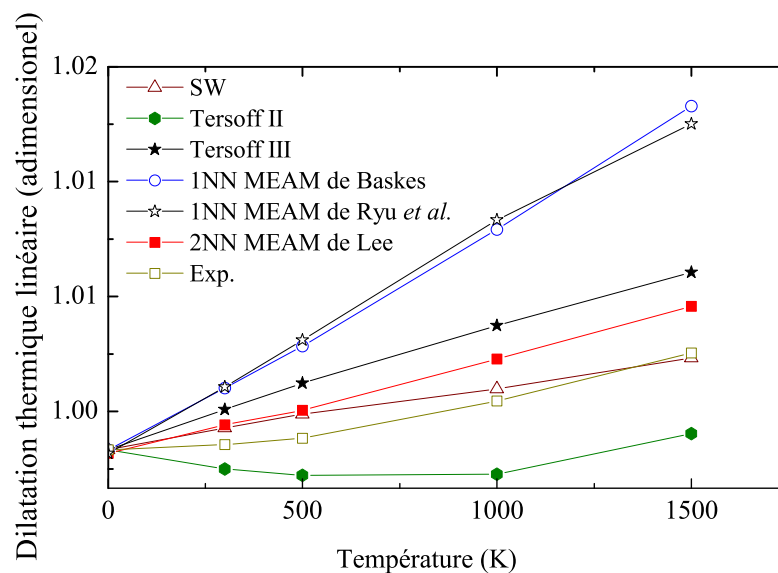


Figure 2.2 – Dilatation thermique linéaire pour Si. Les variations de la dilatation thermique linéaire sont comparables aux valeurs expérimentales à 5 % près [60].

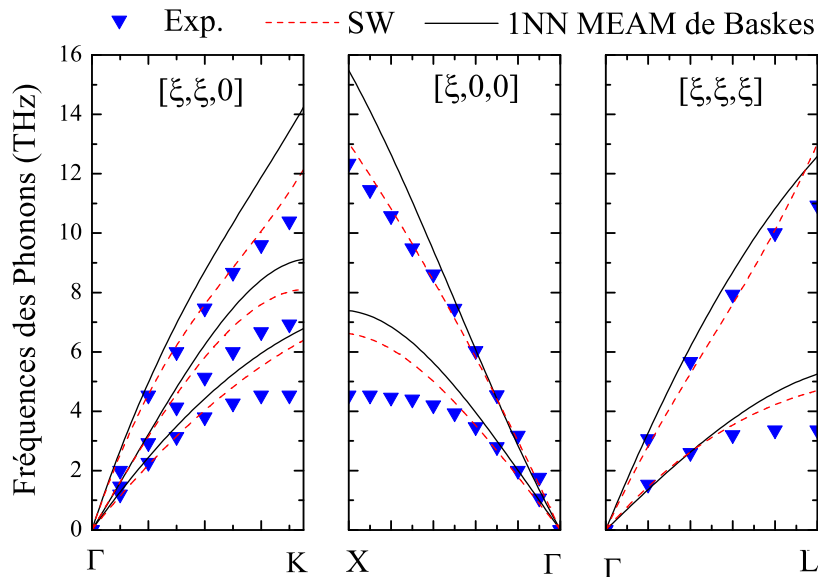


Figure 2.3 – Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels SW et 1NN MEAM et résultats expérimentaux correspondants [61].

1NN MEAM de Baskes surestiment les modes transversaux pour les grands vecteurs d’onde. Pour le mode longitudinal le potentiel SW est en bon accord avec les résultats expérimentaux. En outre, le potentiel 1NN MEAM de Baskes surestime le mode longitudinal d’environ 50 % dans les directions ΓK , ΓX pour les grands vecteurs d’onde.

Le potentiel Tersoff III a un comportement similaire au potentiel SW pour le mode longitudinal et les modes transversales. On constate que le potentiel Tersoff II sous-estime largement les modes transversales pour toutes les directions et le mode longitudinal dans la directions ΓL d’environ 30 % pour les grands vecteurs d’onde. Le potentiel 1NN MEAM de Ryu *et al.* montre le même profil pour les courbes de dispersion que les résultats obtenus avec le potentiel 1NN MEAM de Baskes. Pour tous les autres modes, les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Conclusion

Pour toutes les propriétés structurales (énergie cohésive, paramètre de maille et constante élastique), les potentiels font une bonne description pour le silicium, sauf le potentiel SW qui sous estime l’énergie cohésive. Les potentiels Tersoff II, 1NN MEAM de Baskes et 1NN MEAM de Ryu *et al.* ne devraient pas être utilisés pour des études de transfert de chaleur avec la DM. Ils ne permettent pas de reproduire l’anharmonicité et le comportement du réseau. Non seulement le potentiel 1NN MEAM de Baskes surestime largement les modes longitudinal et transverses [62], mais il surestime aussi grandement l’expansion thermique linéaire [28, 43]. Au contraire, le potentiel Tersoff II sous-estime les modes acoustiques longitudinales [63] et il sous-estime fortement la dilatation thermique linéaire [49]. En outre, le potentiel Tersoff II donne une dilatation thermique linéaire négative entre 300 et 500 K.

Les potentiels SW et Tersoff III surestiment les modes acoustiques transverses de plus de 40 % pour tous les grands vecteurs d’onde [63], ce qui peut conduire à une surestimation de la conductivité thermique. Cependant, le potentiel SW est en excellent accord avec les résultats expérimentaux pour la dilatation thermique linéaire.

En opposition, le potentiel 2NN MEAM surestime les modes transverses acoustiques de seulement 20 % pour tous les grands vecteurs d’onde et donne de bons résultats pour la dilata-

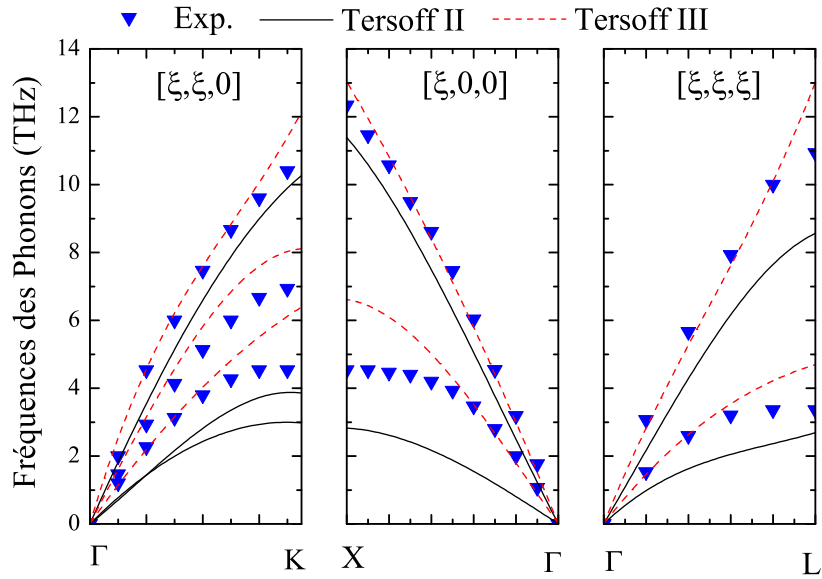


Figure 2.4 – Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels Tersoff II et Tersoff III et résultats expérimentaux correspondants [61].

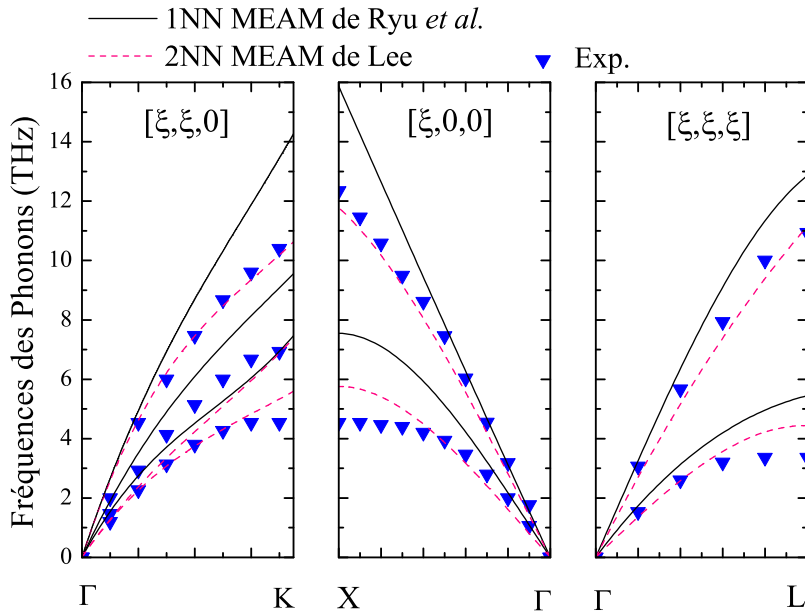


Figure 2.5 – Courbes de dispersion acoustiques pour le Si obtenues avec les potentiels 1NN MEAM de Ryu *et al.* et 2NN MEAM de Lee et résultats expérimentaux correspondants [61].

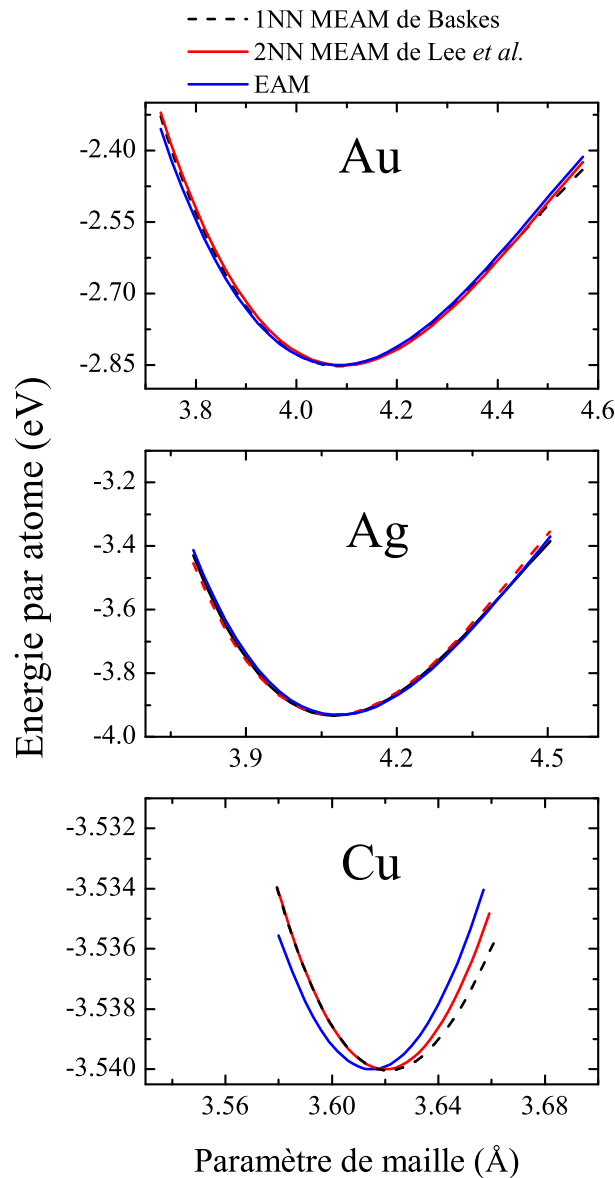


Figure 2.6 – Energie potentiel par atome en fonction du paramètre de maille pour Au, Ag et Cu.

tion thermique linéaire.

On peut conclure que le potentiel 2NN MEAM pourrait donner les valeurs les plus proche des valeurs expérimentales pour la conductivité thermique.

2.4 Résultats pour les métaux

L'énergie par rapport au paramètre de maille est montrée sur la Fig. 2.6.

D'où sont déduits le paramètre de maille, R_i^0 , l'énergie cohésive, E_i^0 , et la constante élastique, B , à 0 K pour l'Au, l'Ag et le Cu (Table 2.II).

Pour toutes ces propriétés, les potentiels interatomiques donnent une bonne description des valeurs expérimentales.

La Fig.2.7 permet de comparer les résultats obtenus pour la dilatation thermique linéaire en utilisant les potentiels EAM, 1NN MEAM de Baskes, 2NN MEAM de Lee *et al.* et 2NN MEAM de Ryu *et al.* aux valeurs expérimentales.

Pour les trois métaux, le potentiel 1NN MEAM de Baskes donne une bonne description

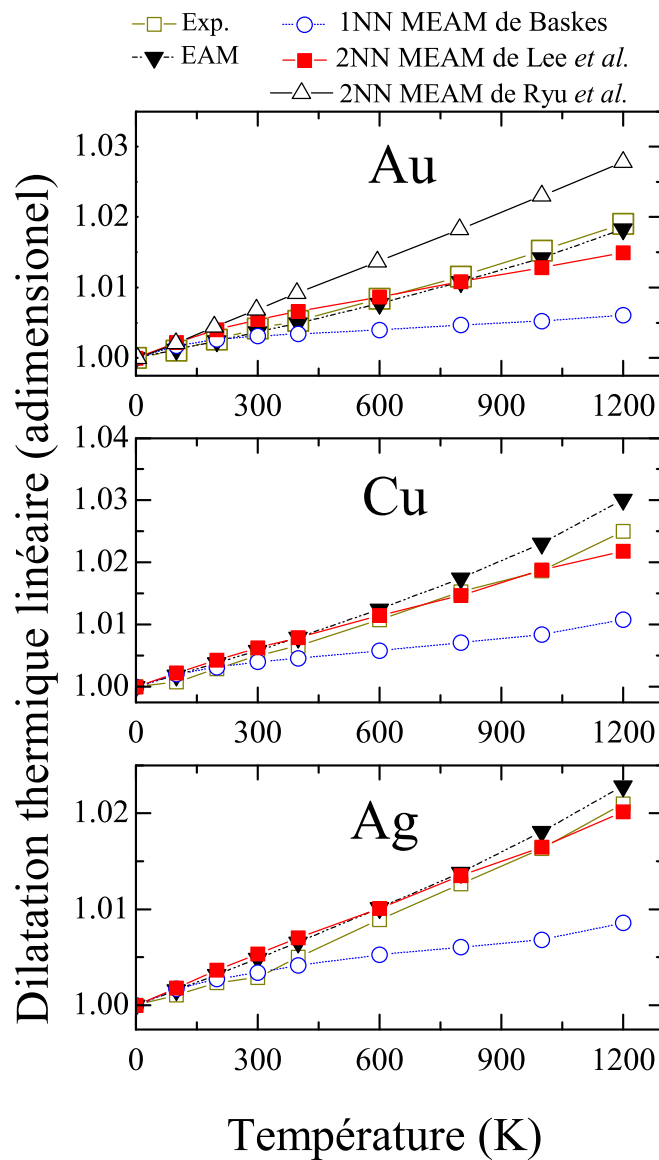


Figure 2.7 – Dilatation thermique linéaire pour Au, Ag et Cu. Les variations sur la dilatation thermique linéaire sont inférieures à 5 % de la variation comparée aux valeurs expérimentales [60].

Tableau 2.II – E_i^0 , R_i^0 et B obtenus pour Au, Ag et Cu en utilisant les potentiels EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee *et al.* et les valeurs expérimentales. R_i^0 (Å) et E_i^0 (eV) provenant du Kittel [58], et la constante élastique B (GPa) provenant de Simmons et Wang [64].

Matériel	Potentiel	E_i^0	R_i^0	B
Au	EAM	-3,93	4,08	174
	1NN MEAM de Baskes	-3,93	4,07	174
	2NN MEAM de Lee <i>et al.</i>	-3,93	4,07	175
	Exp	-3,93	4,07	166
Ag	EAM	-2,85	4,08	108
	1NN MEAM de Baskes	-2,85	4,09	108
	2NN MEAM de Lee <i>et al.</i>	-2,85	4,08	109
	Exp.	-2,85	4,08	109
Cu	EAM	-3,54	3,615	138
	1NN MEAM de Baskes	-3,54	3,62	138
	2NN MEAM de Lee <i>et al.</i>	-3,54	3,62	138
	Exp.	-3,54	3,61	142

de la dilatation thermique linéaire jusqu'à 300 K. Pour les températures supérieures à 300 K les valeurs obtenues par le potentiel 1NN MEAM de Baskes s'éloignent et sous-estiment les valeurs expérimentales pour tous les métaux. En opposition, le potentiel 2NN MEAM de Ryu *et al.* surestime largement la dilatation thermique linéaire pour l'Au. Pour les potentiels EAM et 2NN MEAM de Lee *et al.* les résultats sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. On peut conclure que le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* améliore la qualité des propriétés anharmoniques pour tous les métaux.

Nous avons ensuite représenté les courbes de dispersion pour les métaux considérés suivant les directions ΓK , ΓX et ΓL et les différents potentiels interatomiques (Figs. 2.8, 2.9, 2.10 et 2.11).

Pour l'Au, les potentiels 2NN MEAM de Lee *et al.* et 2NN MEAM de Ryu *et al.* sous-estiment largement les mode longitudinal et transverses. Les potentiels EAM et 1NN MEAM de Baskes donnent des valeurs plus proches des résultats expérimentaux pour les modes transverses. Les potentiels EAM et 1NN MEAM de Baskes sous-estiment aussi le mode longitudinal, mais pas autant que les potentiels 2NN MEAM de Lee *et al.* et 2NN MEAM de Ryu *et al.*.

Pour l'Ag, les trois potentiels donnent de bons résultats pour les courbes de dispersion. Le potentiel 1NN MEAM de Baskes donne les résultats les plus proches des valeurs expérimentales. Le potentiel EAM surestime légèrement le mode longitudinal dans les directions ΓK et ΓX tandis que le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* le sous-estime légèrement. Dans la direction ΓL tous les potentiels donnent une excellente description pour le mode longitudinal et transverses, sauf le potentiel EAM qui sous-estime le mode longitudinal.

Pour le Cu, tous les potentiels sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Les trois potentiels donnent une bonne description des propriétés harmoniques.

Conclusion

Les potentiels interatomiques évalués permettent une bonne description des propriétés de structure (énergie cohésive, paramètre de maille et constante élastique) pour les métaux étudiés.

Pour l'Au, le potentiel EAM donne la meilleure description pour les propriétés harmoniques et anharmoniques. En ce qui concerne les potentiels MEAM qui peuvent être appliqués pour le Si et pour les métaux, le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* donne les résultats les plus proches

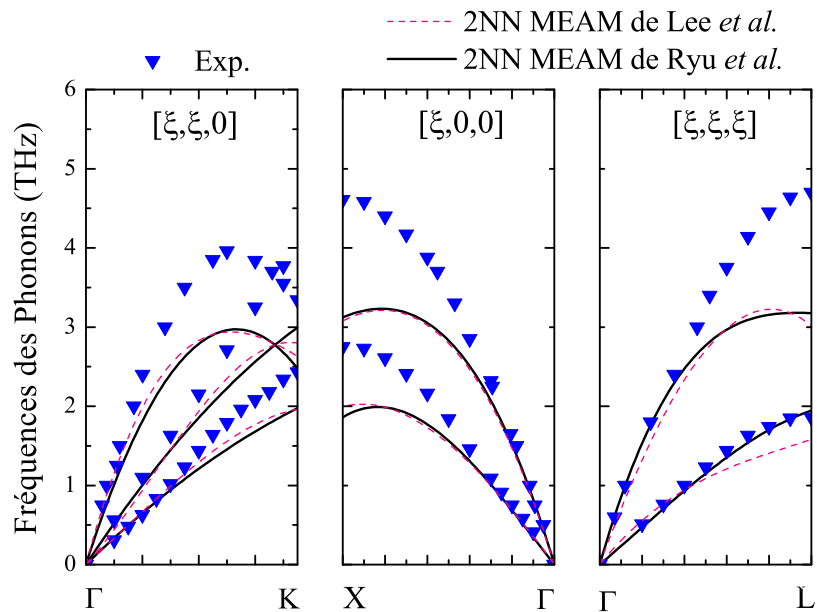


Figure 2.8 – Courbes de dispersion pour l’Au obtenues avec les potentiels 2NN MEAM de Lee *et al.* et 2NN MEAM de Ryu *et al.* et résultats expérimentaux correspondants [65].

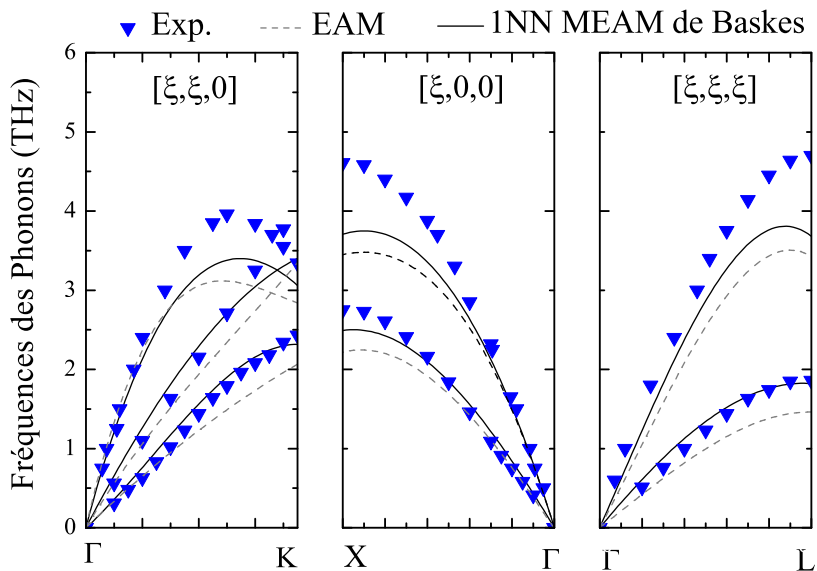


Figure 2.9 – Courbes de dispersion pour l’Au obtenues avec les potentiels EAM et 1NN MEAM de Baskes et résultats expérimentaux correspondants [65].

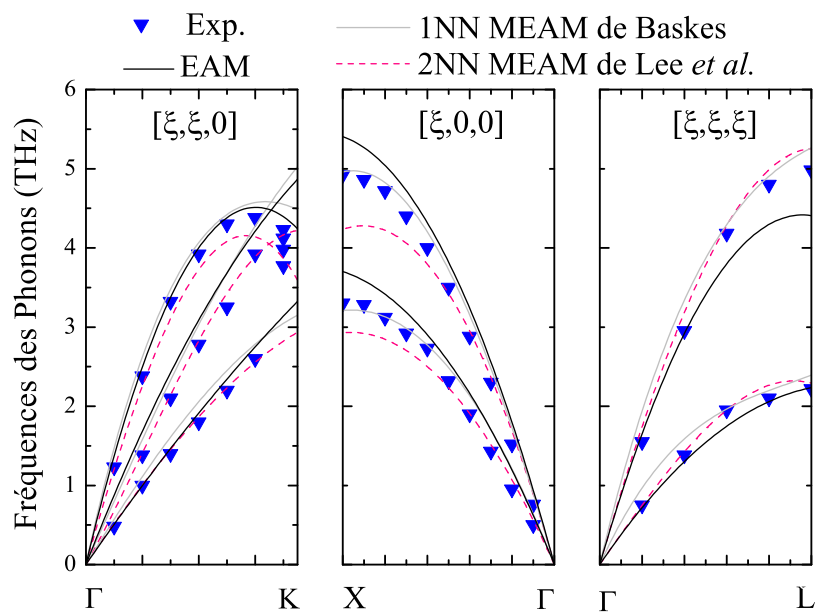


Figure 2.10 – Courbes de dispersion pour l’Ag obtenues avec le potentiel EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee *et al.* et résultats expérimentaux correspondants [66].

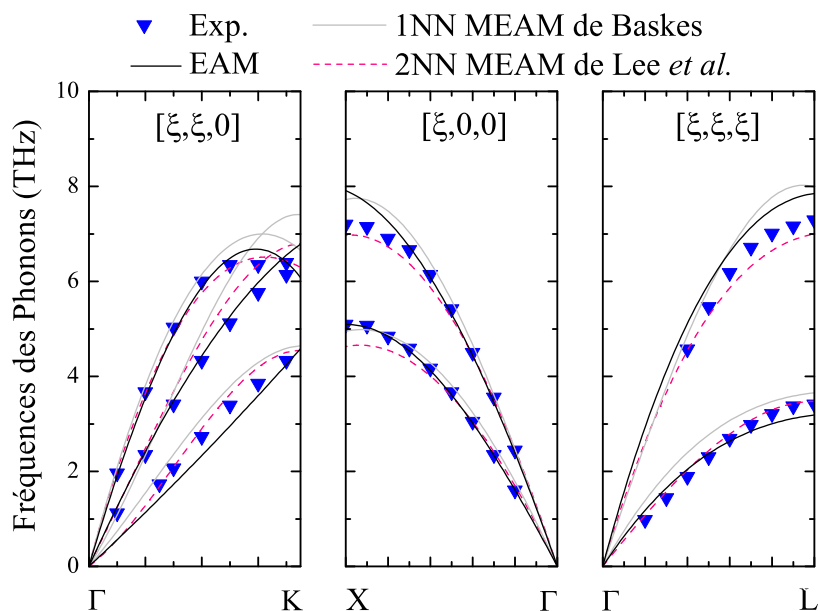


Figure 2.11 – Courbes de dispersion pour le Cu obtenues avec le potentiel EAM, 1NN MEAM de Baskes et 2NN MEAM de Lee *et al.* et résultats expérimentaux correspondants [66].

des valeurs expérimentales pour la dilatation thermique linéaire et les courbes de dispersion. En rapport aux courbes de dispersion le potentiel 1NN MEAM de Baskes donne des résultats légèrement meilleurs comparés à ceux obtenus avec les autres potentiels MEAM. Mais le potentiel 1NN MEAM de Baskes n'a pas été choisi car il sous-estime largement la dilatation thermique linéaire.

Pour l'Ag, le potentiel 1NN MEAM de Baskes donne les meilleurs résultats pour les courbes de dispersion. Comme il sous-estime largement la dilatation thermique linéaire et compte tenu la faible différence pour les courbes de dispersion en rapport autres potentiels ; nous avons choisi le potentiel EAM et 2NN MEAM de Lee *et al.* pour simuler la transfert de chaleur. De plus, ces potentiels donnent une dilatation thermique linéaire en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour le Cu, la dilatation linéaire thermique est utilisée comme critère de choix car tous les potentiels donnent une bonne description pour les courbes de dispersion expérimentales. Dans ce cas, le potentiel EAM est le meilleur potentiel pour simuler le transfert de chaleur suivi par le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.*

2.5 Prédiction de la conductivité thermique du Si massif

Comme mentionné dans la section précédente, parmi les cinq potentiels interatomiques évalués, trois potentiels interatomiques reproduisent correctement le comportement vibratoire harmonique et anharmonique du Si massif : les potentiels SW, Tersoff III et 2NN MEAM de Lee. La conductivité thermique du silicium massif calculée avec ces trois potentiels est comparée avec les valeurs expérimentales de la conductivité thermique du Si naturel pour des températures allant de 500 à 950 K [67]. Les simulations de DM ne prennent pas en compte les effets de diffusion dus aux différences de masse entre les isotopes présents dans le Si naturel. Des résultats obtenus pour du Si enrichi en isotope Si²⁸ à 99,8588 % ont été prédits par Kazan *et al.* [57]. Ils permettent de relativiser sur les conclusions relatives à l'évaluation des potentiels ainsi que les résultats publiés précédemment. Comme le temps de simulation nécessaire à la prédiction de la conductivité thermique est important, les deux autres potentiels 1NN MEAM et Tersoff II ne sont pas considérés ici.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour prédire la conductivité thermique à l'aide de la DM : La DM d'équilibre [68, 69], la DM Homogène hors d'équilibre [70, 71] et la DM non Homogène hors d'équilibre (DMNE). La dernière méthode est certainement la plus utilisée. La DMNE peut être implémentée de deux manières : en imposant un flux thermique [26, 51, 72] ou un gradient de température [73–75] pour obtenir un transfert de chaleur mono dimensionnel.

Pour notre étude, le gradient de température a été créé en imposant une température chaude dans un volume placé au centre du système et une température froide aux deux extrémités du système (dans la direction z) (Fig. 2.12).

Cette configuration permet de respecter les conditions limites périodiques. La conductivité thermique a été calculée en utilisant la loi de Fourier :

$$Q = \lambda A \frac{dT}{dz}, \quad (2.4)$$

où Q est le flux thermique, T la température, λ la conductivité thermique et A la section de passage du flux Q . Le gradient de température doit être suffisamment grand pour que celui-ci soit significativement différent des variations statistiques de la température locale, mais pas trop important pour que la valeur de la conductance thermique moyenne du système puisse être utilisée.

La méthode proposée par Lukes *et al.* [72] est utilisée pour calculer l'incertitude.

Schelling *et al.* [51] ont montré que lorsque le flux échangé entre la zone chaude et la zone froide augmente, il n'y a pas d'écart important par rapport à la Loi de Fourier. Pour obtenir des

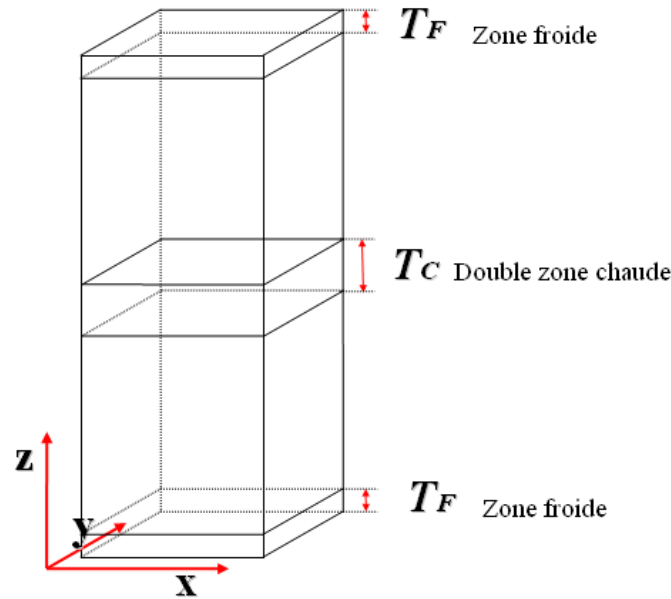


Figure 2.12 – Configuration pour simuler le transfert de chaleur dans le Si massif avec la DMNE.

valeurs raisonnables, la différence entre les températures imposées est égale à 10 % de la valeur de la température moyenne. Cette valeur conduit à des valeurs de densité de flux entre 1.4 et 4.8×10^{-4} eV/nm² pour nos systèmes ayant une dimension de 5×5 dans le plans x et y (Fig. 2.12). Ces valeurs semblent être appropriées et en bon accord avec les valeurs de Schelling *et al* pour les systèmes de dimensions 4×4 .

Des simulations de transfert de chaleur ont été réalisées avec des systèmes de dimensions variant de 54.3 à 651.6 nm dans la direction z . La forme du profil de température dépend du rapport entre la dimension du système et le libre parcours moyen des phonons qui diminue lorsque la température augmente (Fig. 2.13). En théorie, la loi de Fourier ne peut être utilisée que lorsque ce profil est linéaire [51]. Schelling *et al* [51] ont montré que la diffusion par les zones thermostatées crée une distorsion proche des régions à températures imposées. A mi-chemin entre la source chaude et la source froide, le profil de température est une fonction linéaire et le gradient de température résultant a été utilisé pour obtenir la conductivité thermique.

Comme la chaleur est principalement portée par les modes acoustiques, l'équation de la conductivité thermique en fonction de la longueur du système et du libre parcours moyen des phonons est [51] :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\alpha_0^3}{4k_B v} \left(\frac{1}{l_\infty} + \frac{4}{L_z} \right), \quad (2.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, v est la vitesse de groupe de la branche acoustique, l_∞ le libre parcours moyen des phonons d'un système infini et L_z est la longueur de la cellule de la simulation, dans la direction du transfert de chaleur. Cette équation donne une estimation de $1/\lambda$ en fonction de $1/L_z$ et permet d'extrapoler la valeur de la conductivité thermique d'un système de taille infinie (Fig. 2.14).

Les valeurs de conductivité thermique pour le silicium à 500, 700 et 950 K obtenues avec les potentiels SW, Tersoff III et 2NN MEAM de Lee et les valeurs obtenues par Schelling *et al* [51] utilisant le potentiel SW sont représentées sur la fig. 2.15. Ces valeurs sont comparées avec les valeurs expérimentales pour le Si naturel [67] et les valeurs prédites théoriquement pour le Si²⁸ isotopique pur [57] entre 500 à 950 K.

Les valeurs de conductivité thermique obtenues avec le potentiel SW sont en bon accord

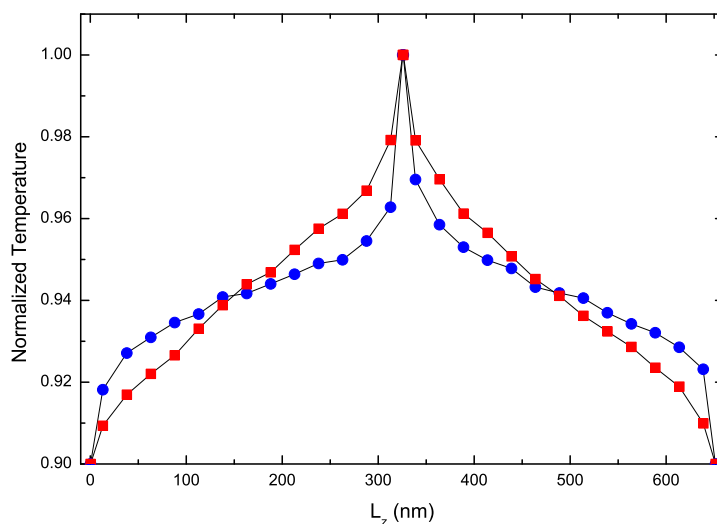


Figure 2.13 – Profil de température adimensionnelle pour le potentiel SW et une structure de taille $z = 434$ nm. Les cercles sont pour une température moyenne de 285K et les carrés sont pour une température moyenne de 950K.

avec les valeurs de Schelling *et. al* [51] obtenues à l'aide de la DMNE avec un flux de chaleur imposé de 119 ± 40 W/mK à 500 K et de 65 ± 16 W/mK à 1000 K. Les potentiels Tersoff III et SW surestiment la conductivité thermique de plus de 50 % tandis que le potentiel 2NN MEAM la sous-estime de moins de 30 % pour Si naturel.

2.6 Conclusion

Pour le Si, l'Ag et le Cu le potentiel qui donne la meilleure description des propriétés harmoniques et anharmoniques est le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.*. Dans le logiciel LAMMPS, il est possible d'utiliser des combinaisons de potentiels interatomiques différents pour différents matériaux. Ce type de simulation a été initialement exploré, mais on a opté pour utiliser le même type de potentiel interatomique pour tous les systèmes Si/métal. Dans ce cas, le potentiel 2NN MEAM de Lee pour le Si et le potentiel 2NN MEAM de Lee *et al.* pour les métal ont été choisi pour le développement du potentiel croisé dans le chapitre suivant.

Le potentiel 2NN MEAM de Lee donne les résultats les plus proches des valeurs expérimentales de conductivité thermique du Si naturel. Toutefois, la DM ne tient pas compte de la diffusion des phonons en raison de la différence de masse des trois isotopes principaux du silicium naturel : Si^{28} (92,18 %), Si^{29} (4,71 %) et Si^{30} (3,12 %). Toutes les simulations ont été réalisées avec une masse molaire moyenne de 28,0855. Kazan *et al.* [57] ont prédit la conductivité thermique pour le silicium isotopiquement pur et les résultats excèdent 30 à 50 % les valeurs expérimentales. Ces résultats tendent à montrer que les phénomènes de diffusion dus à la différence de masse entre isotopes est non négligeable. Ces phénomènes pourraient être pris en compte aisément par les simulations de DM et intégrées à l'élaboration de potentiels interatomiques en vu de la simulation du transfert de chaleur. Par exemple, le potentiel Tersoff III est en bon accord avec les résultats de Kazan *et al.* et il serait intéressant de prédire la conductivité thermique du Si naturel en tenant en compte de sa composition isotopique et de la comparer avec les valeurs expérimentales. Les contraintes de temps de calcul n'ont pas permis de réaliser ces simulations. La conclusion de cette étude est que le potentiel 2NN MEAM de Lee permet de prédire mieux la conductivité thermique du Si naturel avec des simulations de DMNE en utilisant une masse moyenne identique pour tous les atomes de Si.

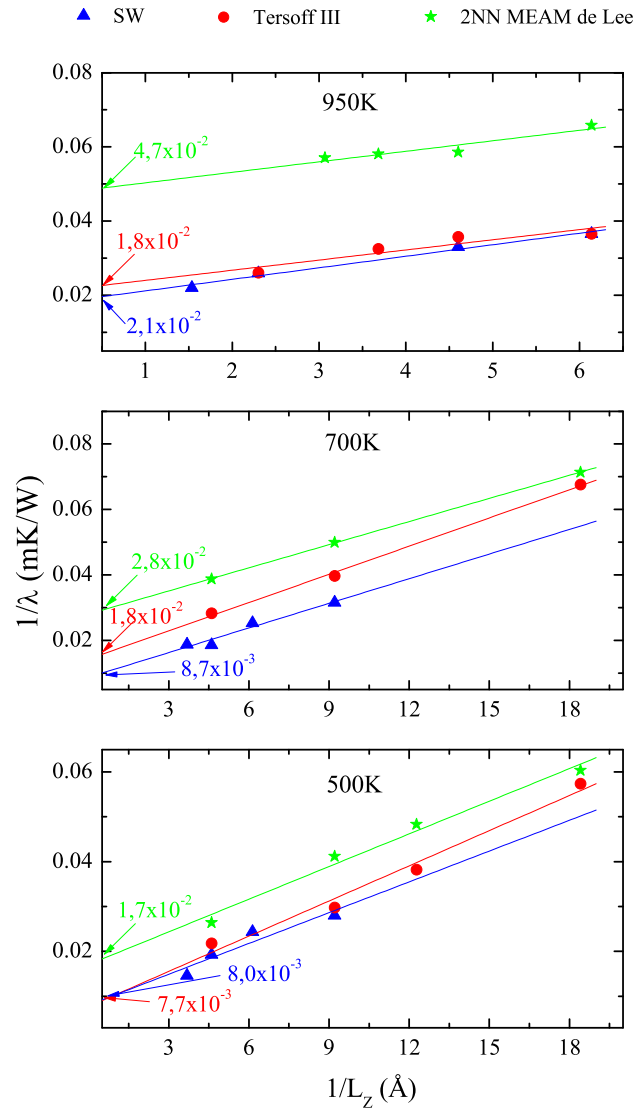


Figure 2.14 – Inverse de la conductivité thermique, $1/\lambda$, représenté en fonction de l'inverse de la taille du système, $1/L_z$, pour les différents potentiels à différentes températures. Les valeurs extrapolées de la conductivité thermique pour chaque potentiel et température sont également représentées dans le graphique (les unités sont en mK/W).

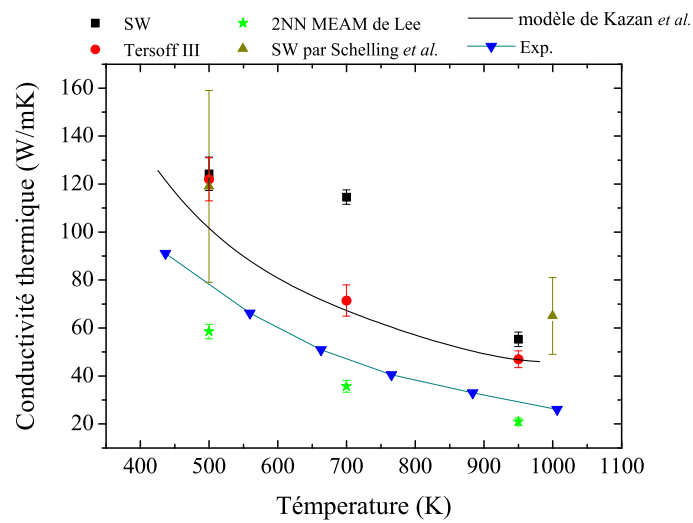


Figure 2.15 – Conductivité thermique en fonction de la température du système prédite avec les potentiels SW, Tersoff III et 2NN MEAM à 500, 700 et 950 K, comparée aux valeurs expérimentales [67], aux valeurs prédites théoriquement par Kazan *et al.* [57] pour le Si isotopique pur, ainsi qu’aux valeurs obtenues par Schelling *et. al* [51] avec le potentiel SW.

CHAPITRE 3

POTENTIELS CROISÉS

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

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

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

LAMMPS dispose de quatre types de structure cristallines différentes pour les alliages, dont deux types ont été déjà utilisées pour les alliages Si/Au : la structure B1 (structure du NaCl) et la structure L12 (structure du Cu₃Au). Notre démarche est de faire en sorte que le potentiel croisé donne des valeurs pour les énergies d'impureté comparables à celles obtenues avec les calculs *ab initio* indépendamment de la structure de base choisie pour développer le potentiel croisé. Pour développer le potentiel croisé la structure L12 a été choisi pour les trois systèmes Si/métal. La structure L12 est une structure cfc avec deux différent types d'atomes, dont un atome est l'atome de Si et les 3 autres atomes seront les atomes du métal.

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

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

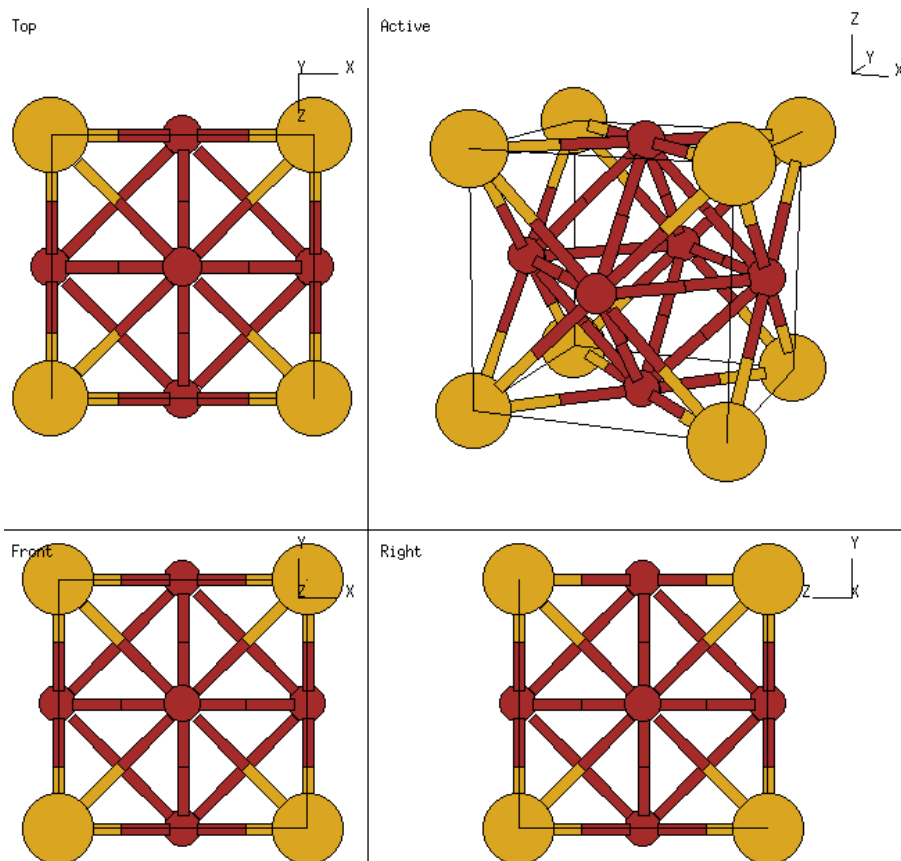


Figure 3.1 – Schéma de la structure cristalline L12. Les atomes en jaune représentent les atomes du Si et les atomes en rouge représentent les atomes du métal.

3.1 Potentiel croisé pour Si/Au

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

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

Ryu et Cai [13] ont utilisé le potentiel 1NN MEAM de Ryu *et al.* comme potentiel de base pour le Si et le 2NN MEAM de Ryu *et al.* pour l'Au afin d'ajuster les paramètres du potentiel croisé nommé le potentiel croisé MEAM de Ryu et Cai [13]. Ils ont utilisé le diagramme binaire de phase de Si-Au pour obtenir les paramètres de la fonction *cutoff*, C_{min} et γ du potentiel croisé ainsi que des calculs *ab initio* pour obtenir E_c , a_0 , B , $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$. Ryu et Cai ont ajusté la fonction potentielle de paire pour adapter le point de fusion et la chaleur latente du Si et de l'Au modifiant l'équation universelle de l'énergie (Eq. 1.32). Ils ont employé la structure B1 comme référence pour le système Si/Au pour obtenir l'énergie cohésive, le paramètre de maille et la constante élastique. Ils ont ajusté le rapport $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$ pour obtenir l'énergie nécessaire pour substituer un atome de Si dans une structure cfc d'Au.

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

3.1.1 Développement du potentiel croisé

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

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

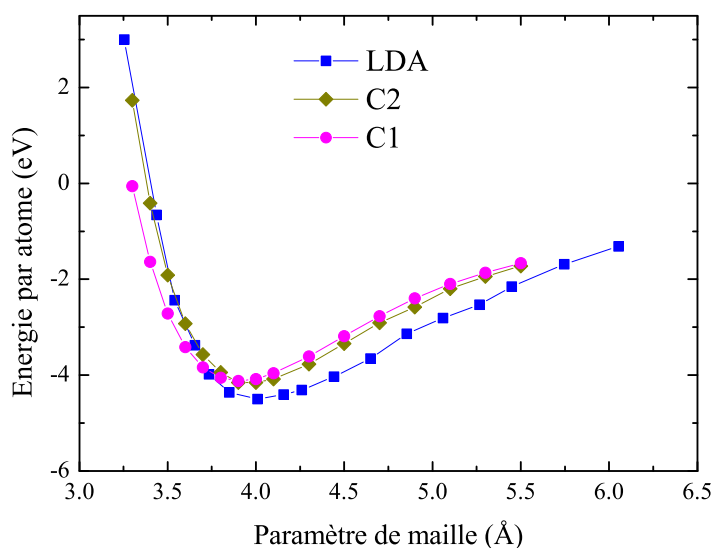


Figure 3.2 – Énergie par atome en fonction du paramètre de maille pour le potentiel MEAM de Cruz *et al.* et résultats obtenus par les calculs *ab initio* [11].

En utilisant cette nouvelle paramétrisation, les paramètres E_c , a_0 et B sont calculés pour une structure Au_3Si et comparés à ceux obtenus par calcul *ab initio* [11, 13] (Tab. 3.I).

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

	MEAM de Cruz <i>et al.</i>	DFT++ [11]	VASP [13]
E_i^0 (ev)	4,12	4,533	4,624
a_0 (Å)	3,93	4,025	4,041
B (Gpa)	175	100	156

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

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

MEAM de Cruz *et al.*, nous avons également adapté le facteur $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0}$ pour obtenir une bonne valeur de E_1 , ce qui conduit à $\frac{\rho_{Si}^0}{\rho_{Au}^0} = 1,11$.

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

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

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

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

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

3.1.2 Évaluation du potentiel croisé

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

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

soit $6,8 \times 10^{14}$ atomes/cm² environ. Une fois le dépôt réalisé, la concentration en atome d'or est calculée sur une épaisseur de 10 couches atomiques, ce qui correspond à l'épaisseur de matière analysée par spectroscopie d'électrons Auger [10]. Un exemple de configuration atomique obtenue est représenté sur la Fig. 3.3.

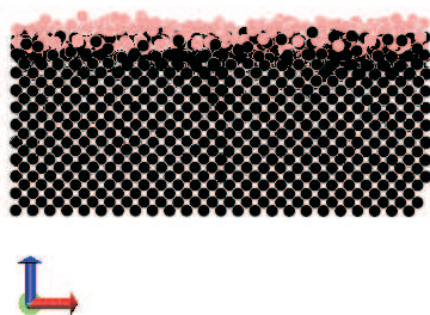


Figure 3.3 – Vue de côté d'une interface de 1,56ML d'Au déposé sur un substrat de Si.

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

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

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

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

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

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

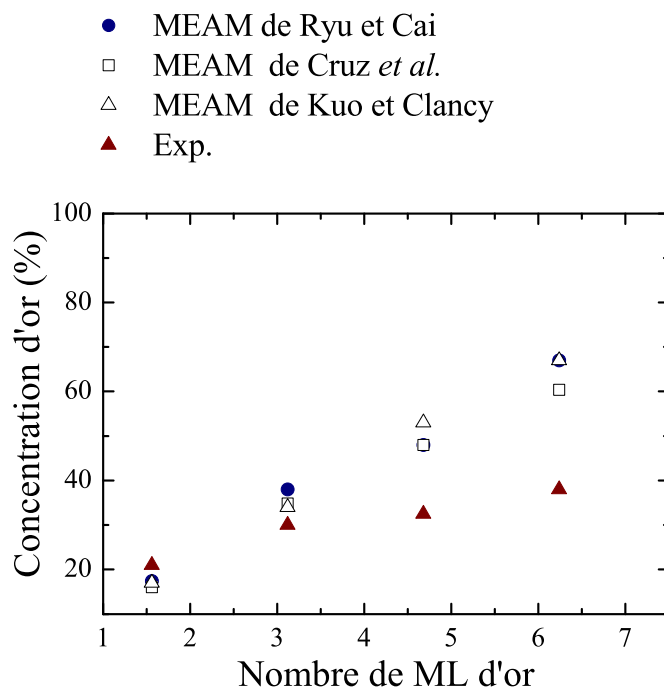


Figure 3.4 – Comparaison de la concentration d’Au dans la zone de surface prévue par les potentiels croisés de Ryu et Cai [13], de Cruz *et al.* et de Kuo et Clancy [11] et par les résultats expérimentaux [10] obtenus par des mesures d’AES à 303 K [10].

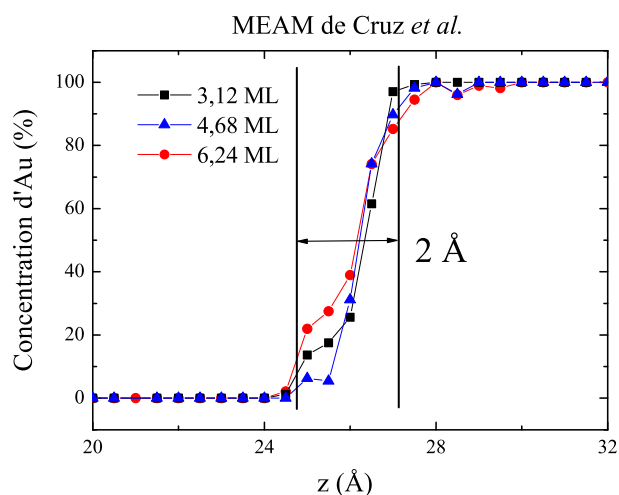


Figure 3.5 – Zone de mélange pour différentes épaisseurs d’Au déposées par PVD sur du Si en utilisant le potentiel croisé MEAM de Cruz *et al.* [77].

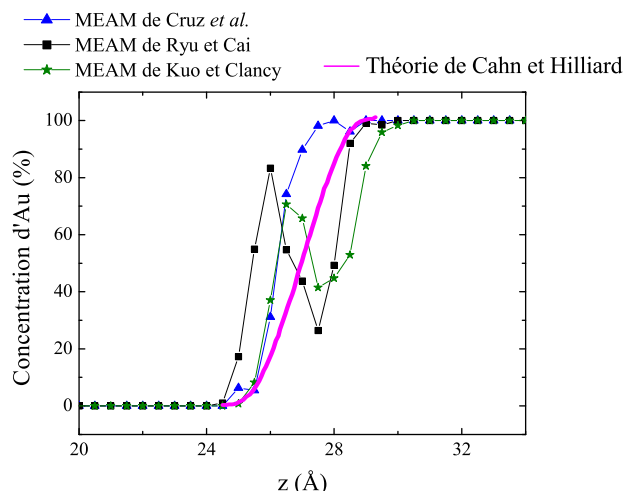


Figure 3.6 – Concentration d’ Au dans la zone de mélange pour 4, 68 ML d’ Au sur Si en utilisant le potentiel croisé de Ryu et Cai [13], Kuo et Clancy [11] et Cruz *et al.* [77].

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

3.2 Potentiel croisé pour le couple Si/Cu

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

3.2.1 Développement du potentiel croisé

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

Les paramètres E_i^0 , R_i^0 et B sont déterminés en utilisant la même méthode employée par Ryu et Cai [13] expliqué de suite. Des calculs *ab initio* sont effectués pour obtenir E_i^0 , R_i^0 et B pour du Si pur, Cu pur et une structure L12 de Cu_3Si .

Pour le Si et le Cu purs, la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par calculs *ab initio* définit l’offset. Les valeurs de la colonne offset pour le système Cu_3Si correspond à une moyenne pondérée par la fraction atomique des offsets du Si et du Cu. Les valeurs prédites de R_i^0 et B pour la structure L12 sont déterminés en soustrayant l’offset à la valeur des valeurs des calculs *ab initio*. La valeur d’ E_i^0 a été déterminée initialement de la même manière. Néanmoins, la valeur d’ E_i^0 ainsi prédite pour le système Cu_3Si ne permet pas de prédire par DM une valeur raisonnable pour la chaleur de formation et pour les énergies d’impureté. Chromik *et al.* [81] ont étudié des propriétés thermiques de Cu_3Si et ils ont obtenu une chaleur de formation de ce système égale à -10.7 ± 0.3 kJ/mol. Cependant, la structure expérimentale n’est pas exactement la même que celle utilisée dans les simulations de DM.

Nous avons donc ajusté la valeur de l' E_i^0 du Cu_3Si de manière à obtenir une chaleur de formation pour ce système proche de celle obtenue par calculs *ab initio* (-14.25 ± 0.3 kJ/mol). Nous avons ainsi obtenu un facteur de correction de 0,54 par rapport à la valeur prédite initialement correspondant à une valeur finale de E_i^0 égale à 4.5 eV ce qui conduit à une valeur de chaleur de formation égale à -15.67 ± 0.3 kJ/mol obtenue avec la DM.

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

	Matériel	Exp.	calculs <i>ab initio</i>	Offset	Prédiction
E_i^0 (eV)	Si	4,63	5,27	0,64	
	Cu	3,54	5,34	1,8	
	Cu_3Si		5,47	1,51	3,96 + 0,54
a_0 (Å)	Si	5,43	5,42	-0,01	
	Cu	3,61	3,59	-0,02	
	Cu_3Si		3,60	-0,0175	3,6175
B (Gpa)	Si	100	107	7	
	Cu	140	168	28	
	Cu_3Si		175	23	152

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

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

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

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

(Cu_s), et Cu interstitiel (Cu_i) et le voisin le plus proche après la relaxation (Tableau 3.VI). L'angle θ est l'angle de liaison entre les atomes de substitution ou interstitiel et le voisin le plus proche.

Tableau 3.VI – Valeurs obtenues en utilisant la DM et les calculs *ab initio* pour les angles de liaison, θ , et distances, R_{SiCu} , entre les atomes de substitution Si (Si_s) et Cu (Cu_s); et Cu interstitiel (Cu_i) et le premier voisin le plus proche.

	Calculs <i>ab initio</i>		Potentiel croisé MEAM	
	R_{SiCu} (Å)	θ	R_{SiCu} (Å)	θ
Si _s	2,53	60° and 120,1°	2,52	60° and 120°
Cu _s	2,29	109,47	2,09	109,47°
Cu _i	2,42	109,4°	2,42	109,5°

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

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

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

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

3.2.2 Évaluation du potentiel croisé

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

Des résultats précédents suggèrent que le dépôt de cuivre sur silicium conduit à la formation de dimères complexes [9, 82]. Bracht [82] a montré que le Cu dans le Si occupe préférentiellement une position interstitielle. Pour tester la capacité de la DM à reproduire des structures plus complexes, nous avons choisi trois configurations de dimères de Cu dans la structure Si : une configuration D1 avec un atome de substitution et interstitiel, une deuxième, D2, avec deux atomes interstitiels, et une troisième, D3, avec deux atomes de substitution. Les chaleurs de

formation des dimères obtenus sont présentés dans le tableau 3.VIII. Les géométries de ces systèmes sont comparés aux calculs *ab initio* dans le tableau 3.IX ainsi que la longueur entre les atomes Cu-Cu.

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

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

Tableau 3.IX – Distances, R , entre les atomes de Cu du dimère et les atomes de Si les plus proches et angle de liaison correspondant, θ , obtenus par DM et calculs *ab initio* (Cu substitutionnel, Cu_{SD} , et interstitiel, Cu_{ID} , dans les structures Si diamant).

	calculs <i>ab initio</i>		Potentiel croisé MEAM	
	R_{SiCu} (Å)	θ	R_{SiCu} (Å)	θ
Cu_{SD1}	2,45	106°	2,28	104°
Cu_{ID1}	2,22	111°	2,34	110°
Cu_{ID2}	2,47	103 and 116	2,32	116
Cu_{ID3}	2,30	110°	2,35	109

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

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

En dehors de la géométrie de l'agrégat $CuSi_2$, tous les résultats de DM sont en très bon accord avec les calculs *ab initio*. Les caractéristiques diffusionnelles sont également testées. Il est essentiel de tester la capacité du potentiel Si/Cu à prédire la barrière d'énergie de diffusion, car l'interdiffusion entre le Cu et le Si joue un rôle important dans la détermination de la structure de l'interface. Ici, nous avons calculé l'énergie de barrière pour la migration d'un atome Cu dans le canal (110) de Si. L'atome Cu est supposé migrer à travers le canal (110) via l'occupation alternative des sites interstitielles tétraédrique (Fig. 3.7) et hexagonal (Fig. 3.8). La barrière d'énergie est la différence d'énergie d'un atome de Cu positionné sur ces deux sites. Istratov [83] a déterminé expérimentalement cette énergie d'activation dont la valeur est 0,18 eV. La valeur obtenue par DM de 0,31 eV est plus élevée que le résultat précédent, mais est en excellent accord avec les calculs *ab initio* de 0,33 eV.

3.3 Potentiel croisé pour le couple Si/Ag

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

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

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

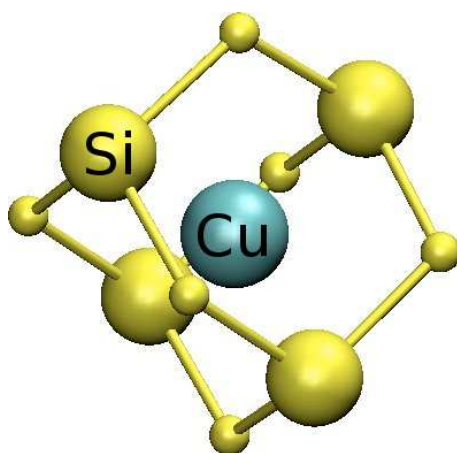


Figure 3.7 – Atome de Cu dans un site interstitiel tétraédrique.

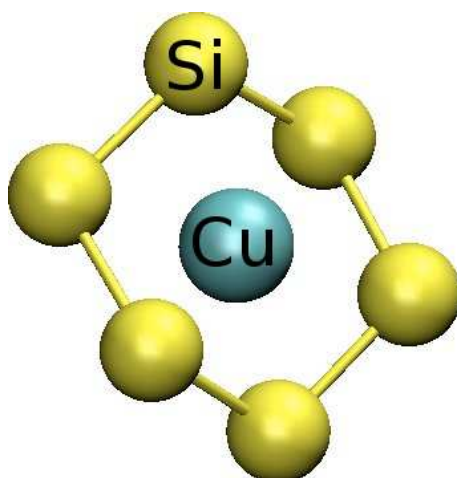


Figure 3.8 – Atome de Cu dans un site interstitiel hexagonal.

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

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

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

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

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

CHAPITRE 4

CONDUCTANCE D'INTERFACE

Dans ce Chapitre, trois interfaces sont analysées : Si/Au, Si/Ag et Si/Cu en utilisant les potentiels croisés du Chapitre 3. La conductance d'interface due aux interactions entre les phonons est prédite à différentes températures. Des effets de taille ont été testés pour les trois systèmes. Pour expliquer les résultats, les courbes de densité d'états sont déterminées pour les matériaux massifs et près des interfaces.

Les électrons libres ne sont pas inclus dans les modèles atomistiques de DM, ce qui ne permet pas de simuler des conducteurs électriques. Il existe un modèle qui utilise les équations de couplage électron-phonon pour simuler des propriétés électroniques en DM nommé le Modèle à Deux Températures [84]. En général, ce modèle est utilisé pour des simulations de chauffage par lasers qui créent des processus de non équilibre electron-phonon, ce qui permet son utilisation. Les processus d'interaction électron-phonon hors équilibre résultant d'un apport de chaleur par un laser peuvent être divisés en trois temps d'intervalles caractéristiques. Le premier des intervalles de temps, est dominé par les interactions électron-électron avec une durée qui est appelée le temps de relaxation d'électrons, typiquement de l'ordre de 10 – 100 fs pour les métaux [85]. Le deuxième intervalle de temps est dominé par les interactions électron-phonon et conduit les deux sous-systèmes à une température d'équilibre dans un délai déterminé par les chaleurs spécifiques des systèmes et le facteur de couplage électron-phonon. Ce temps de thermalisation est typiquement de l'ordre d'une picoseconde pour les métaux. Durant cette période les interactions électron-phonon peuvent être décrites par le modèle à deux températures. Une fois l'équilibre électron-phonon atteint (troisième intervalle de temps), le transport thermique est précisément donné par la loi de Fourier et le modèle à deux températures ne peut pas être appliqué. La possibilité de négliger les interactions électron-phonon à l'interface sera discutée dans la section 4.1.

4.1 Revue des résultats pour la détermination de la conductance d'interface

Il existe une abondance de travaux sur la DM pour la détermination de la conductance d'interface. Nous discuterons dans cette section seulement quelques travaux qui abordent les systèmes diélectrique/métal.

Hu *et al.* [86] ont utilisé la DMNE pour prédire la conductance thermique interfaciale entre le Si monocristallin et du polyéthylène amorphe. En particulier, ils ont étudié le rôle de la rigidité et de la force d'adhésion sur la conductance thermique interfaciale. Les résultats basés sur le *diffuse mismatch model* (DMM) et l'*acoustic mismatch model* (AMM) montrent qu'aucun de ces modèles ne décrit le processus de diffusion interfaciale des phonons quantitativement. Ils ont également observé que les processus anharmoniques peuvent être importants pour la conductance interfaciale.

Des simulations de DMNE ont été effectuées par Luo et Lloyd [87] pour étudier le transport d'énergie thermique à travers des jonctions Au-SAM-Au (SAM pour *self-assembly monolayer*) avec *alkanedithiols*. La conductance thermique des interfaces Au-SAM a été calculée. Les effets de la température, de la pression externe, du nombre de molécules et de la force de liaison sur la conductance thermique interfaciale ont été étudiés. Il a été constaté que la conductance thermique interfaciale augmente avec la température pour des températures inférieures à 250 K, mais qu'elle subit peu de changements pour des températures de 250 à 400 K. Cette tendance s'avère semblable aux observations expérimentales pour des jonctions similaires. La simulation d'une pression extérieure n'a pas d'incidence sur la conductance thermique interfaciale. Le nombre de molécules et la force de liaison entre les matériaux affectent par contre de manière

significative la conductance thermique interfaciale.

Shin *et al.* [14] ont montré que les phonons peuvent dominer la conductance thermique interfaciale entre solides durs (Si) et mous (In) (à moins que le semi-conducteur soit très fortement dopé). En effet pour de tels cas, le transport thermique dû aux électrons est négligeable comparé au transport de phonons en raison de la faible densité et de la possibilité de transport d'électron par effet tunnel au delà de la zone de déplétion. Ils ont étudié la conductance d'interface de systèmes Si/In par simulations de DM avec le modèle DMM, en décomposant la conductance d'interface de phonons par l'intégration d'une résistance de frontière et d'une région interfaciale. Ils montrent que les restructurations interfaciales atomiques ainsi que les interactions à travers l'interface augmentent la conductance d'interface. Ils ont également montré que les résultats pour le modèle DMM s'approchent des résultats de DMNE en considérant la distorsion des courbes de densité d'états près de la zone d'interface.

Mahan [16] a fait le calcul de la conductance d'interface pour un flux de chaleur assuré par des électrons dans un métal et par des phonons dans un cristal ionique. Lorsque les ions vibrent, les charges de surface oscillent. Cette interaction prend effet seulement dans la région de la surface. La théorie prédit que les valeurs de conductance d'interface sont indépendantes de la température de Debye de l'isolant pour des températures inférieures à celle-ci.

Sergev [17] a montré que la diffusion inélastique des électrons à l'interface entre un film conducteur et un substrat isolant offre un nouveau canal de transfert d'énergie des électrons aux phonons. Ce mécanisme n'est important que pour les conducteurs avec un couplage électron-phonon fort, ou pour une interface avec une valeur faible de la transparence aux phonons.

Hopkins *et al.* [7] ont montré une relation de croissance linéaire de G_K en fonction de la température pour des systèmes diélectrique/métal en utilisant la technique de la thermoréflexance. G_K varie de près d'un facteur 4 pour des températures comprises entre 300 et 450 K pour des films métalliques sur un diélectrique. Ils ont étudié théoriquement et expérimentalement la conductance d'interfaces Cr/Si, Al/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ et Pt/AlN. Pour des températures plus grandes que la température ambiante, les modèles théoriques traditionnels (DMM et AMM) prédisent une conductance thermique constante en raison des hypothèses sur la diffusion élastique des phonons. Expérimentalement, à des températures proches de et au-dessus de la température de Debye des films métalliques, la conductance thermique augmente linéairement avec la température. Hopkins *et al.* ont attribué cette augmentation à des processus de diffusion inélastique des phonons.

Lyeo et Cahill [15] ont étudié expérimentalement la conductance thermique des interfaces entre matériaux ayant des températures de Debye faibles (Pb ou Bi) et des diélectriques ou semi-conducteurs ayant des températures de Debye élevées (*hydrogen-terminated* Si, SiO₂, l'oxyde natif de Be ou *hydrogen-terminated diamond saphir*) en utilisant la technique de la thermoréflexance. Ils ont obtenu des valeurs pour la conductance d'interface proches pour des interfaces avec le Bi (un métalloïde) et des interfaces avec le Pb (un métal). Ils ont conclu que les interactions des électrons du métal avec les phonons du substrat diélectrique ne contribue pas de manière significative au transport de chaleur au niveau des interfaces. De plus, ils ont suggéré que les processus anharmoniques liés à la température dominent le transfert d'énergie thermique à travers les interfaces entre matériaux ayant des spectres de vibration du réseau très dissemblables.

4.2 Méthodologie

La structure modélisée est constituée de deux couches : une de Si avec une structure en diamant et une autre couche en métal de structure cfc (Fig. 4.1). Les deux cristaux sont en contact dans une boîte ayant des dimensions de $32,58 \times 32,58 \text{ \AA}$ (pour les systèmes Si/Au et Si/Cu) et $32,64 \times 32,64 \text{ \AA}$ (pour les système Si/Ag) dans le plan (x,y) . Le système simulé a une longueur de 237 \AA (pour les systèmes Si/Au et pour Si/Ag) et 237 \AA (pour le système Si/Cu)

dans la direction z . Les conditions limites périodiques sont utilisées dans les directions x et y et la condition de surface libre est appliquée dans la direction du transfert de chaleur z . Pour les systèmes Si/Au et Si/Ag le cristal de Si est composé de 7776 atomes et le cristal du métal est composé de 5632 atomes. Pour le système Si/Cu le cristal de Si est composé de 7488 atomes et le cristal de cuivre est composé de 7416 atomes.

Les valeurs de la conductivité thermique obtenues à partir de la DM dépendent de la taille du système étudié dans le cas où le libre parcours moyen des phonons est comparable avec la dimension du système [51, 56]. Toutefois, les effets de taille sont moins importants pour G_K [86, 87]. Pour analyser les effets de taille du système sur G_K les boîtes des trois systèmes ont été étendues de 50 % dans le sens du transfert de chaleur, la longueur totale de la structure passant à 348 Å pour les systèmes Si/Au et Si/Ag et à 345 Å pour le système Si/Cu.

Le pas de temps est égal à 5 fs. Pour les structures régulières 1 million de pas de temps ont été utilisés. Pour les structures étendues 1,5 million de pas de temps ont été utilisés. Le taux de chauffage/refroidissement a été soigneusement choisi pour que le gradient de température à l'interface soit d'environ 10 % de la valeur de T , où T est la température moyenne de l'ensemble du système. Pour $T = 300$ K par exemple, le gradient de température est imposé dans la direction z en fixant la température de la couche supérieure de métal à 330 K et la couche inférieure du Si à 270 K (Fig. 4.1).

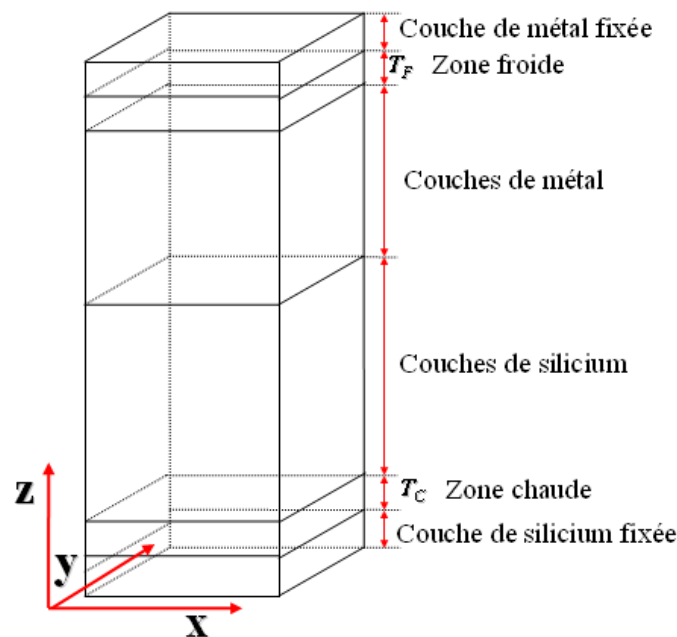


Figure 4.1 – Schéma de la structure pour les simulations de DMNE Si/métal.

Cette configuration a été utilisée pour prédire la conductance d'interface et les courbes de densité d'états.

Pour obtenir des profils de température, nous divisons la boîte de simulation en tranches d'épaisseurs correspondant à 1 paramètre de maille dans la direction z . Le gradient de température à l'interface a été obtenu à partir des températures moyennes entre les premières et deuxièmes couches interfaciales pour le Si et le métal en raison de la restructuration atomique. Cette approche est valable si la température de la première couche à l'interface est légèrement différente de la seconde couche, avec une différence estimée à moins de 5 % [86].

De plus, la conductance d'interface a été prédite pour des températures entre 150 et 500 K dans le cas des systèmes Si/Au et Si/Ag ; et entre 200 et 500 K dans le cas du système Si/Cu afin d'étudier l'influence de l'anharmonicité sur la conductance d'interface.

Pour comparer et expliquer les résultats présentés ci-dessous les courbes des densités d'états sont déterminées. Comme G_K dépend des spectres de vibration, nous avons reproduit la densité d'états pour les systèmes Si/Au, Si/Ag et Si/Cu avec la DMNE dans le cas des structures régulières. Les spectres des vibrations sont obtenus par une transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la vitesse (Eq. 2.2).

Deux couches de Si (144 atomes) et deux couches de métal (128 atomes pour l'Au et l'Ag ; 162 atomes pour le Cu) ont été choisies pour analyser les courbes de densités d'état au niveau de l'interface. Pour déterminer les courbes de densité d'états pour les matériaux massifs, trois couches d'atomes (864 atomes de Si ; 768 atomes pour l'Au et l'Ag ; 972 atomes pour le Cu) ont été choisies au centre de la boîte de chaque matériau. Les systèmes simulés avec la DMNE sont relaxés pendant 500 000 pas de temps avec un pas de temps égal à 1 fs. Puis, les simulations sont évaluées pour 300 000 pas de temps avec un pas de temps égale à 0,01 fs en NVE dont les vitesses sont acquises tous les 20 pas de temps.

4.3 Résultats sur l'effet de taille pour les trois systèmes

La conductance d'interface, G_K , crée un obstacle au flux de chaleur et conduit à une discontinuité de température, ΔT . Donc, G_K est définie par :

$$Q = \Delta T \times G_k, \quad (4.1)$$

où Q est la densité de flux de chaleur traversant l'interface.

Les profils de température pour les structures régulières et élargies de Si/Au, Si/Ag et Si/Cu sont montrés sur la Fig. 4.2, 4.3 et 4.4.

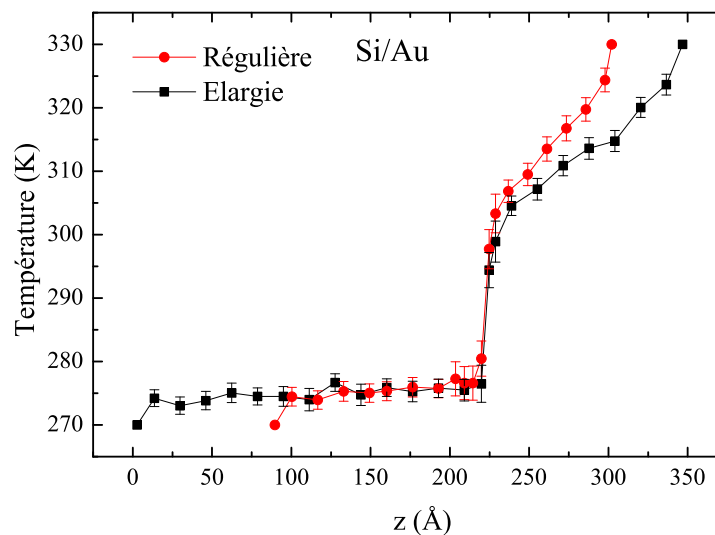


Figure 4.2 – Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Au en utilisant le potentiel croisé de Cruz *et al.*

La température dans le Si est presque uniforme en raison de sa conductivité thermique élevée. Le gradient important dans les métaux est dû à leur faible conductivité thermique du réseau. Les résultats de la conductance d'interface pour les systèmes Si/Au, Si/Ag et Si/Cu à 300 K sont résumés dans le Tableau 4.I.

La différence entre la valeur de G_K obtenue pour la structure régulière et pour la structure élargie est de 5 % environ pour le système Si/Au et 14 % pour les systèmes Si/Cu et Si/Ag.

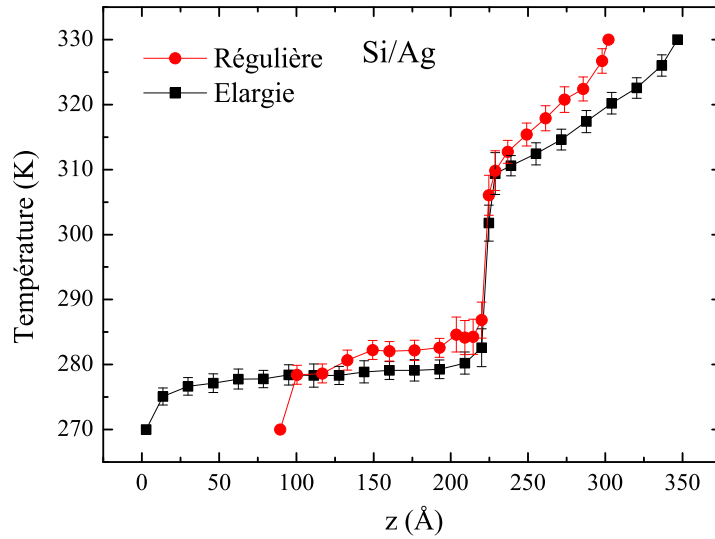


Figure 4.3 – Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Ag.

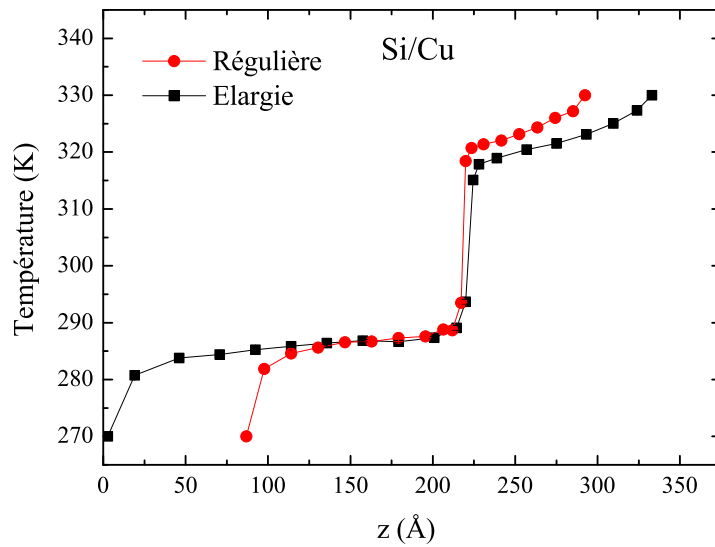


Figure 4.4 – Profil de température pour la configuration régulière et élargie pour des systèmes Si/Cu.

Tableau 4.I – Conductance d'interface, G_K ($\text{MW}/\text{m}^2\text{K}$), pour Si/Au, Si/Ag et Si/Cu.

	Si/Au	Si/Ag	Si/Cu
G_K pour la structure régulière	162 ± 8	205 ± 25	233 ± 20
G_K pour la structure élargie	154 ± 7	222 ± 32	263 ± 40

Ces résultats montrent que l'effet de taille du système est négligeable pour le couple Si/Au et plus important pour Si/Ag et Si/Cu. Néanmoins, pour Si/Cu et Si/Ag, les différences entre les valeurs obtenues pour la structure régulière et pour la structure élargie sont comprises dans les domaines d'incertitudes. Nous avons donc négligé les effets de taille également pour ces systèmes.

Pour le système Si/Au la valeur moyenne de $158 \text{ MW/m}^2\text{K}$ a été considérée comme la conductance d'interface. Avec des simulations de DM, il n'est pas possible de simuler le transfert de chaleur dû aux électrons. Sergeev a tiré une relation entre la conductance électronique de Kapitza, G_{KE} , les propriétés électroniques et les propriétés du substrat [88]. Ce modèle prédit une conductance d'interface pour les interactions entre les phonons du Si et les électrons du métal de $G_{KE} = 30 \text{ MW/m}^2\text{K}$ dans le cas d'une interface Si/Au, en considérant que les électrons et le réseau sont en équilibre thermique. Si on considère les deux résistances thermiques dues aux transferts électronique et phononique indépendantes alors la conductance totale de l'interface est égale à la somme des deux conductances : $G_{KT} = G_{KE} + G_K = 188 \text{ MW/m}^2\text{K}$. Cette valeur est tout à fait cohérente avec celles obtenues par Komarov *et al.* pour une interface d' Au déposé sur du Si faiblement dopé (Si-28 isotopique pur ou Si naturel) qui est comprise entre 133 et 182 $\text{MW/m}^2\text{K}$ [89]. Par contre, notre résultat diffère significativement du résultat de Stevens *et al.* de $71 \text{ MW/m}^2\text{K}$ [90]. La comparaison de résultats de DM avec les résultats expérimentaux est compliquée car la conductance d'interface peut être influencée pour la qualité du nettoyage du substrat, de son niveau de dopage et les différents procédés de dépôt. Pour les systèmes Si/Ag et Si/Cu, aucun des résultats expérimentaux ne permet de faire une évaluation des valeurs prédites.

Pour vérifier les effets d'anharmonicité, G_K a été calculée en fonction de la température pour les trois systèmes Si/métal. (Figs. 4.5, 4.6 et 4.7).

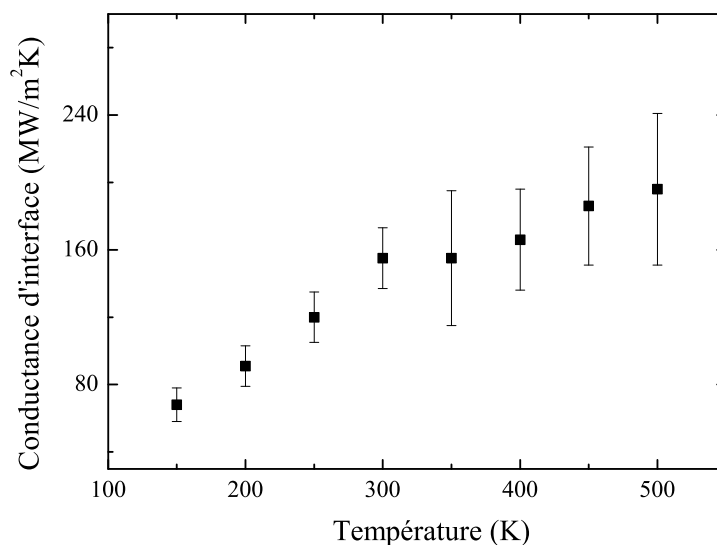


Figure 4.5 – Conductance d'interface en fonction de la température pour Si/Au.

On constate sur la Fig. 4.5 que la conductance d'interface pour le système Si/Au augmente fortement pour les températures inférieures à 250 K, au-delà les variations sont moins significatives. Pour Luo et Lloyd [87] dans les cas des systèmes Au-SAM, G_K augmente également avec la température pour des températures en dessous de 250 K. Il semble ainsi que la variation de G_K en fonction de la température dépende du métal et pas du matériau diélectrique. De plus, Hopkins *et al.* [7] ont montré une relation linéaire de G_K en fonction de la température pour des systèmes diélectrique/métal en utilisant la technique de la thermorélectance. Les mesures expé-

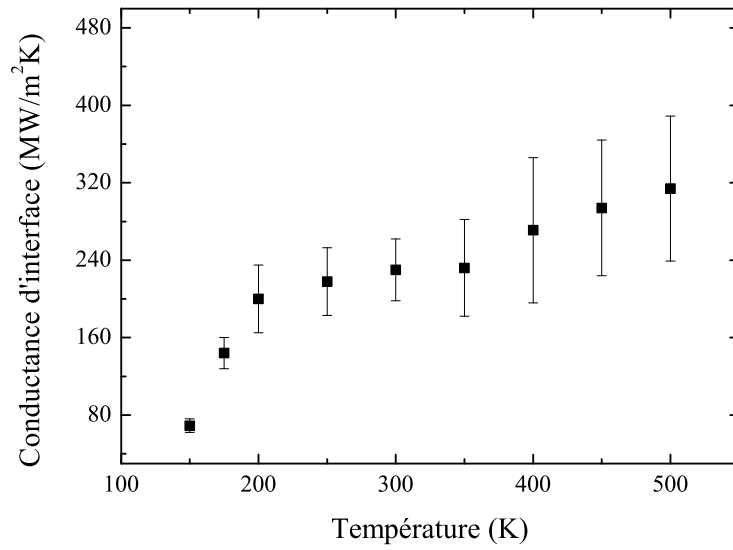


Figure 4.6 – Conductance d’interface en fonction de la température pour Si/Ag.

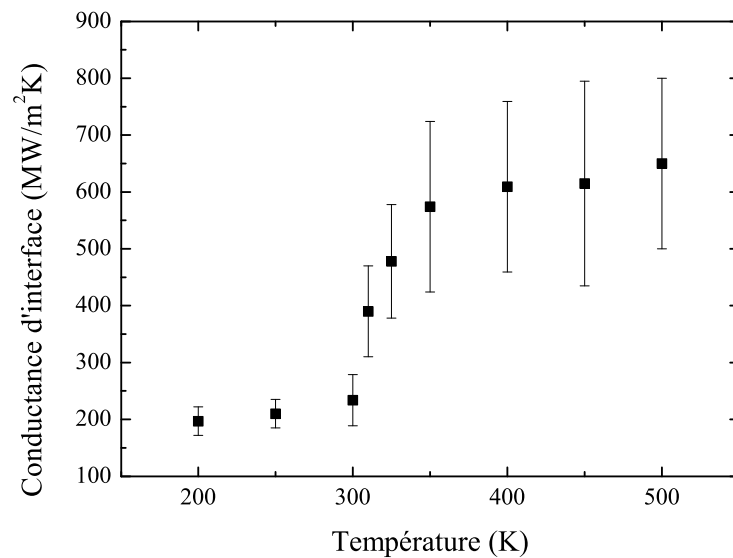


Figure 4.7 – Conductance d’interface en fonction de la température pour Si/Cu.

riméntales indiquent que G_K augmente linéairement avec la température pour des températures proches de la température de Debye. Pour l’Au, la température de Debye est égale à 170 K et nos résultats (Fig. 4.5) semblent donc confirmer les résultats expérimentaux. Par contre, pour le système Si/Ag, l’augmentation de la conductance d’interface se produit pour des températures au dessus mais proches de la température de Debye (215 K pour l’Ag). Les résultats de la DM pour le système Si/Cu montrent une brusque augmentation de G_K pour des températures supérieures à 350 K (Fig. 4.7). Pour le Cu, la température de Debye est de 343,5 K et les résultats sont en accord avec le profil d’augmentation de G_K autour de la température de Debye obtenu expérimentalement [7].

Comme G_K dépend des spectres de vibration, nous avons reproduit la densité d’états pour les systèmes Si/Au, Si/Ag et Si/Cu à température ambiante. La densité d’états a été calculée pour le Si et pour les métaux massifs. Shin *et al.* [14] ont montré qu’il y a une distorsion des courbes de densité d’états près de la zone d’interface. Ils ont également montré que les résultats pour le modèle DMM s’approchent des résultats de DMNE en considérant cette distorsion pour des matériaux avec une basse température de Debye et dont un des matériaux est dans la phase liquide. Pour vérifier que les spectres de vibration (DE) sont distordus à l’interface, ils ont été calculés pour les matériaux massifs et les zones interfaciales. Les courbes densité d’états, DE, sont présentées sur les Figs. 4.8, 4.9 et 4.10.

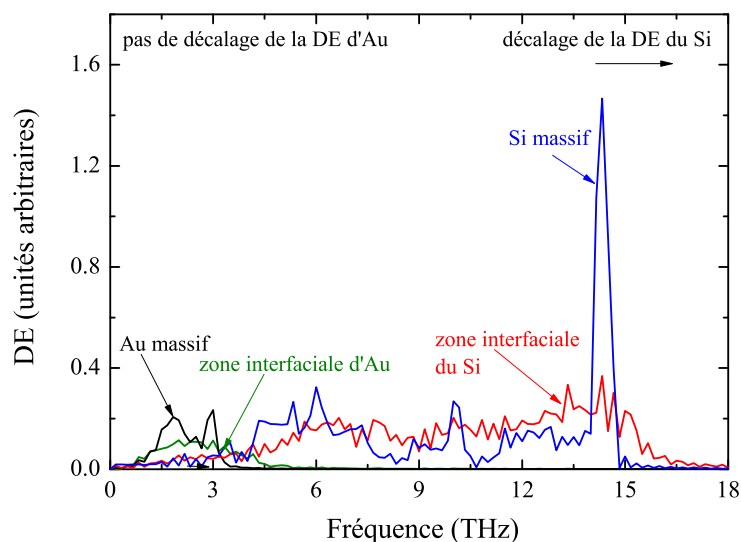


Figure 4.8 – Densité d’états pour Si et Au dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.

Le plus petit écart entre les pics de fréquences est obtenu pour le couple Si et Cu (Fig. 4.9). Pour ce système, un phonon va être confronté à une résistance moins importante pour traverser cette barrière que pour les autres couples Si/Au et Si/Ag. Le système Si/Au quant à lui possède la valeur de conductance d’interface la plus faible et l’écart le plus important entre les pics de fréquences (Fig. 4.8). Les résultats précédents obtenus sont bien en accord avec les courbes de densité d’état. Bien que les potentiels croisés sont développés de différentes manières, les valeurs de conductance d’interface sont cohérentes entre elles.

Près de la zone d’interface les courbes de densité d’états sont significativement modifiées pour les trois systèmes. En conséquence, d’autres propriétés doivent être modifiées à l’interface, comme les modes des vibrations des atomes et les vitesses de groupe.

Pour le Cu, les courbes de densité d’états dans la zone interfaciale ont été établies pour deux températures : 300 K et 400 K pour essayer de comprendre ce qui se passe avec les spectres de

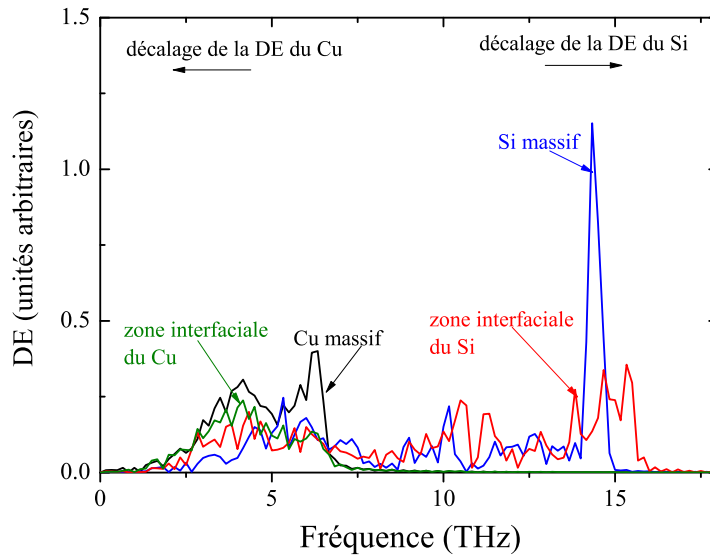


Figure 4.9 – Densité d'états pour Si et Cu dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.

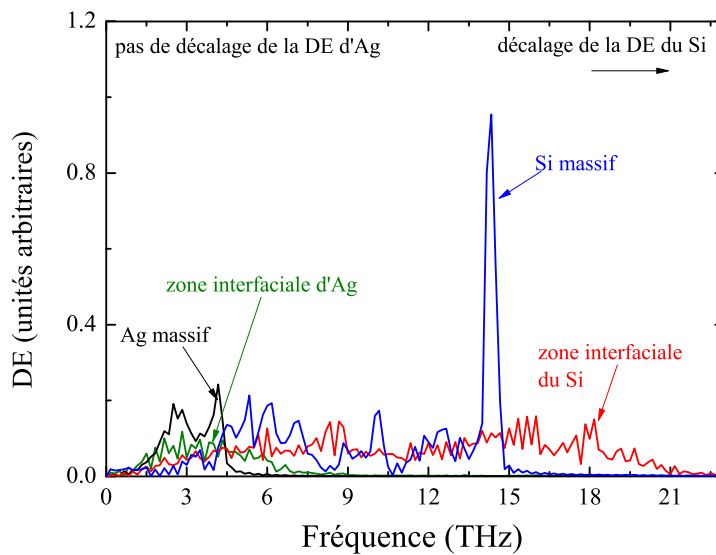


Figure 4.10 – Densité d'états pour Si et Ag dans la zone interfaciale et pour les matériaux massifs.

vibrations autour de la température de Debye du Cu (4.11). Le système Si/Cu a été choisit car il donne la plus grande variation de la conductance d'interface avec la température.

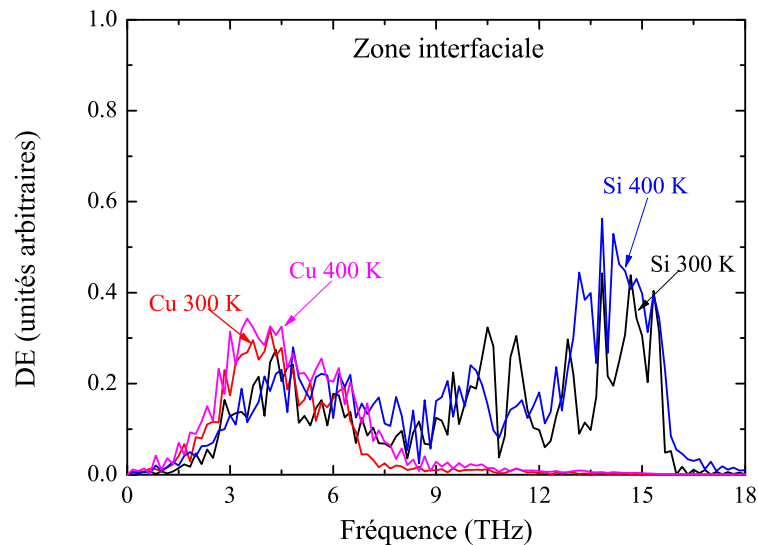


Figure 4.11 – Densité d'états pour Si et Cu dans la zone interfaciale pour deux températures.

La Fig. 4.11 montre que les pics de fréquences pour les deux températures ne sont pas significativement modifiés par la température pour le Cu et pour le Si. Shin *et al.* [14] ont montré une amélioration du DMM pour prédire la conductance d'interface des systèmes diélectrique/métal dont un des matériaux est dans la phase liquide en utilisant des courbes de densité d'états à l'interface et les vitesses de groupe de phonons des matériaux massifs.

Hu *et al.* [86] ont utilisé la DMNE pour déterminer la conductance d'interface de Si(amorphe)/polyéthylène et ils ont montré une dépendance à la température lorsque celle ci est supérieure à 300 K en fonction des contraintes d'interface. Ainsi, les processus anharmoniques jouent un rôle important dans certaines circonstances comme cela a été proposé par Hu *et al.* [86].

Pour les métaux, il apparaît que la conductance d'interface augmente avec la température pour des températures autour de la température de Debye, comme déjà vérifié précédemment par des résultats expérimentaux [7, 87]. Ceci confirme que cette évolution n'est pas due aux interactions électron-phonon ou à des phénomènes quantiques. Ceci est en accord avec des résultats sur le transport thermique [14–17] qui ont montré une contribution plus significative des interactions phonon-phonon que des interactions électron-phonon à la zone d'interface. Au delà de cette augmentation avec la température la conductance d'interface arrive à un plateau pour le système Si/métal en accord avec le résultat précédent de DM pour des interfaces de systèmes Au-SAM-Au [87].

CONCLUSION

Les simulations de DM appliqués à l'étude du transfert de chaleur sont souvent utilisées pour étudier la conductivité thermique des nanostructures et des matériaux nanostructurés. Le choix du potentiel interatomique est d'une importance cruciale. Dans ces travaux, nous proposons une méthodologie pour évaluer les potentiels interatomiques basée sur la comparaison des paramètres structuraux de base, des courbes de dispersion et du coefficient de dilatation thermique obtenus à partir de simulations de DM et comparés avec les valeurs expérimentales. Cette méthodologie est illustrée pour le silicium qui est l'un des cristaux diélectriques les plus utilisés pour des applications électroniques et de MEMS.

Le potentiel 2NN MEAM de Lee donne les résultats les plus proches des valeurs expérimentales de conductivité thermique du Si naturel. Toutefois, la DM ne tient pas compte de la diffusion des phonons en raison de la différence de masse des trois isotopes principaux du silicium naturel : Si^{28} (92,18 %), Si^{29} (4,71 %) et Si^{30} (3,12 %). Toutes les simulations ont été réalisées avec une masse molaire moyenne de 28,0855. Kazan *et al.* [57] ont prédit la conductivité thermique pour le silicium isotopiquement pur et les résultats excèdent 30 à 50 % les valeurs expérimentales. Ces résultats tendent à montrer que les phénomènes de diffusion dus à la différence de masse entre isotopes est non négligeable. Ces phénomènes pourraient être pris en compte aisément par les simulations de DM et intégrées à l'élaboration de potentiels interatomiques en vue de la simulation du transfert de chaleur. Par exemple, le potentiel Tersoff III est en bon accord avec les résultats de Kazan *et al.* et il serait intéressant de prédire la conductivité thermique du Si naturel en tenant en compte de sa composition isotopique et de la comparer avec les valeurs expérimentales. Les contraintes de temps de calcul n'ont pas permis de réaliser ces simulations. Le potentiel 2NN MEAM de Lee permet de prédire mieux la conductivité thermique du Si naturel avec des simulations de DMNE en utilisant une masse moyenne identique pour tous les atomes de Si.

Une paramétrisation pour les potentiels croisés a été développée pour les systèmes Si/Au, Si/Ag et Si/Cu basée sur les résultats de l'évaluation des potentiels. Pour développer les paramètres pour les potentiels croisés les résultats de calcul *ab initio* sont comparés avec les résultats de la DM.

Le potentiel croisé est évalué pour les systèmes Si/Au et Si/Cu en utilisant une analyse interfaciale et les calculs *ab initio*. La paramétrisation du potentiel croisé développée pour simuler les interactions Si/Au est utilisée pour simuler l'interface du système Si/Au. Le profil de concentration de l'Au dans le Si a une forme sigmoïde à l'interface Si/Au, ce qui est en accord avec la théorie de Cahn et Hilliard contrairement à ce qui a déjà été obtenu avec d'autres potentiels. Les résultats expérimentaux suggèrent une zone de mélange plus importante pour l'interface Si/Au que pour les résultats obtenus avec les potentiels croisés MEAM de Cruz *et al.*, de Kuo et Clancy et de Ryu et Cai. Dans le cas de la paramétrisation croisée pour Si/Cu, les résultats de la DM sont en bon accord avec les calculs *ab initio*. La valeur obtenue par DM pour l'énergie d'activation est en excellent accord avec la valeur obtenue avec les calculs *ab initio*. Également, la DM donne des valeurs pour l'énergie de formation et les géométries de liaison de trois dimères de Cu sur Si et sept agrégats de Si-Cu en très bon accord avec les résultats *ab initio*.

Pour la conductance d'interface du système Si/Au, le résultat de 188 MW/m²K est en bon accord avec celui de Komarov *et al.* [89] pour de l'Au déposé sur le Si faiblement dopé, la conductance allant de 133 à 182 MW/m²K. Les différences entre les résultats de conductance d'interface expérimentaux [89, 90] peuvent être liées à qualité de l'adhésion de l'Au sur le Si. La comparaison de résultats de DM avec les résultats expérimentaux est compliquée car la conductance d'interface peut être influencée par la qualité du nettoyage du substrat, de son niveau de dopage et les différents procédés de dépôt. Pour les autres systèmes Si/Ag et Si/Cu même si il n'y a pas de résultats expérimentaux, nous constatons que les résultats sont cohérents entre

eux. Pour les courbes de densité d'états, le gap de fréquences le plus important correspondant au système Si/Au suivi du système Si/Ag et Si/Cu. En conséquence, la valeur de conductance d'interface la plus grande correspondant au système Si/Cu suivi des systèmes Si/Ag et Si/Au. C'est qui est cohérent car la transmission de phonons est plus faible pour un plus grand gap.

Pour les métaux, il apparaît que la conductance d'interface augmente avec la température pour des températures autour de la température de Debye en utilisant la DM, déjà vérifié précédemment par des résultats expérimentaux [7, 87]. Ceci confirme que ce profil n'est pas du aux interactions électron-phonon ou à des phénomènes quantiques, phénomènes non pris en compte en DM. Ceci est en accord avec des résultats sur le transport thermique [14–17] qui ont montré une contribution plus significative des interactions phonon-phonon que des interactions électron-phonon à la zone d'interface. Au delà de cette augmentation avec la température la conductance d'interface arrive à un plateau pour le système Si/métal en accord avec le résultat précédent de DM pour des interfaces de systèmes Au-SAM-Au [87].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. L. Green, P. K. Schenck, K.-S. Chang, J. Ruglovsky, and M. Vaudin. Higher-k dielectrics for advanced silicon microelectronic devices : A combinatorial research study. *Mic. Eng.*, 86(7-9) :1662–1664, Jul-Sep 2009.
- [2] G. Vastola, A. Marzegalli, F. Montalenti, and L. Miglio. Strain and strain-release engineering at epitaxial SiGe islands on Si(001) for microelectronic applications. *Mat. Sci. Eng. B*, 159-160(Sp. Iss) :90–94, Mar 2009.
- [3] M. Liu, Y. Lu, J. Zhang, S. Xia, and J. Yang. MEMS/microelectronics self-assembly based on analogy of Langmuir-Blodgett approach. *Microel. Eng.*, 86(11) :2279–2282, Nov 2009.
- [4] K.-N. Lee, D.-S. Lee, S.-W. Jung, Y.-H. Jang, Y.-K. Kim, and W.-K. Seong. A high-temperature MEMS heater using suspended silicon structures. *J. Micromech. Microeng.*, 19(11) :115011–8, Nov 2009.
- [5] P. L. Kapitza. The study of heat transfer in helium II. *J. Phys. (Moscow)*, 4 :181, 1941.
- [6] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 93(2) :793–818, Jan 2003.
- [7] P. E. Hopkins, P. Norris, and R. J. Stevens. Influence of inelastic scattering at metal-dielectric interfaces. *J. Heat Transf.*, 130 :022401–9, Feb 2008.
- [8] O. R. Monteiro. Novel metallization technique for filling 100-nm-wide trenches and vias with very high aspect ratio. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(3) :1094–1097, May-Jun 1999.
- [9] L. A. Baker, A. R. Laracuente, and L. J. Whitman. Hydrogen termination following copper deposition on Si(100). *Phys. Rev. B*, 71(15) :153302–4, Apr 2005.
- [10] W. C. A. N. Ceelen, B. Moest, M. Ridder, L. J. V. Ijzendoorn, A. W. D. V. Gon, and H. H. Brongersma. Ultrathin Au layers on Si(100) : surface silicide formation at room temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 134(1-4) :87–94, Sep 1998.
- [11] C.-L. Kuo and P. Clancy. Mean molecular dynamics study of a gold film on a silicon substrate. *Surf. Sci.*, 551(1-2) :39–58, Feb 2004.
- [12] J. H. Kim, G. Yang, S. Yang, and A. H. Weiss. Study of the growth and stability of ultrathin films of Au deposited on Si(100) and Si(111). *Surf. Sci.*, 475(1-3) :37–46, Mar 2001.
- [13] S. Ryu and W. Cai. A gold-silicon potential fitted to the binary phase diagram. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 22(5) :055401–9, Feb 2010.
- [14] Seungha Shin, Massoud Kaviani, Tapan Desai, and Richard Bonner. Roles of atomic restructuring in interfacial phonon transport. *Phys. Rev. B*, 82(8) :081302, Aug 2010.
- [15] H. K. Lyeo and D. G. Cahill. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials. *Phys. Rev. B*, 73(14) :144301, Apr 2006.
- [16] J. G. D. Mahan. Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal. *Phys. Rev. B*, 79(7) :075408–6, Feb 2009.
- [17] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65(14) :144306, Apr 2002.

- [18] F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Francais, Y. Mita, and T. Bourouina. Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three dimensional micro and nanostructures. *Microelectron. J.*, 36 :673, Jul 2005.
- [19] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, and G. W. Turner. Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.*, 34(5) :L19–L22, May 2005.
- [20] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, E. Colpitts, and B. O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856) :597–602, Oct 2001.
- [21] D. P. Ausubel, J. D. Novak, and H. Hanesian. *Educational psychology : a cognitive view*. Holt Rinehart and Winston, 1978.
- [22] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262–9, Apr 1985.
- [23] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 56(6) :632–635, Feb 1986.
- [24] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(14) :6991–1000, Apr 1988.
- [25] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38(14) :9902–9905, Nov 1988.
- [26] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, 58(5) :2539–2550, Aug 1998.
- [27] T. J. Lenosky, B. Sadigh, E. Alonso, V. V. Bulatov, T. D. Rubia, J. Kim, A. F. Voter, and J. D. Kress. Highly optimized empirical potential model of silicon. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 8(6) :825–8441, Nov 2000.
- [28] B.-J. Lee. A modified embedded atom method interatomic potential for silicon. *Comp. P. Diag. Therm.*, 31(1) :95–104, Mar 2007.
- [29] E. M. Pearson, T. Takai, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Computer modeling of si and sic surfaces processes relevant to crystal-growth from the vapor. *J. Cryst. Growth*, 70(1-2) :33, 1984.
- [30] R. Biswas and D. R. Hamann. New classical models for silicon structural energies. *Phys. Rev. B*, 36(12) :6434–6445, Oct 1987.
- [31] B. W. Dodson. Development of a many-body tersoff-type potential for silicon. *Phys. Rev. B*, 35(6) :2795–2798, Feb 1987.
- [32] B. Bolding and H. C. Andersen. Interatomic potential for silicon clusters, crystals, and surfaces. *Phys. Rev. B*, 41(15) :10568–10585, May 1990.
- [33] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50(17) :1285–1288, Apr 1983.
- [34] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 33(12) :7983–7991, Jun 1986.

- [35] F. Ercolessi, E. Tossati, and M. Parrinello. Au (100) surface reconstruction. *Phys. Rev. Lett.*, 57(6) :719–722, Aug 1986.
- [36] G. Grochola, S. P. Russo, and I. K. Snook. On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method. *J. Chem. Phys.*, 123(20) :204719–7, Nov 2005.
- [37] D. Tomànek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro. Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation. *Phys. Rev. B*, 32(8) :5051, Oct 1985.
- [38] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1) :22–33, Jul 1993.
- [39] M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A. F. Wright. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 40(9) :6085–6100, Sep 1989.
- [40] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B*, 46(5) :2727–2742, Aug 1992.
- [41] B.-J. Lee and M. I. Baskes. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Phys. Rev. B*, 62(13) :8564–8567, Oct 2000.
- [42] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and 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. *Phys. Rev. B*, 68(14) :144112–11, Oct 2003.
- [43] S. Ryu, C. R. Weinberger, M. I. Baskes, and W. Cai. Improved modified embedded-atom method potentials for gold and silicon. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17(7) :075008–15, Oct 2009.
- [44] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117(1) :1–19, Mar 1995.
- [45] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 29(6) :2963–2969, Mar 1984.
- [46] M. I. Baskes. Atomic potentials for the molybdenum-silicon system. *Mater. Sci. Eng.*, A261(1-2) :165–168, Mar 1999.
- [47] K. Nordlund and S. L. Dudarev. Interatomic potentials for simulating radiation damage effects in metals. *C. R. Phys.*, 9(3-4) :343–352, Apr-May 2008.
- [48] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56(14) :8542–8552, Oct 1997.
- [49] S. J. Cook and P. Clancy. Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 47(13) :7686–7699, Apr 1993.
- [50] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, 46(4) :2250–2279, Jul 1992.
- [51] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65(14) :144306, Apr 2002.
- [52] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39(8) :5566–5568, Mar 1989.

- [53] D. A. Broido, A. Ward, and N. Mingo. Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, 72(1) :014308–8, Jul 2005.
- [54] R. Zhu, E. Pan, P. W. Chung, X. Cai, K. M. Liew, and A. Buldum. Atomistic calculation of elastic moduli in strained silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 21(7) :906–911, Jul 2006.
- [55] N. I. Papanicolaou, I. E. Lagaris, and G. A. Evangelakis. Modification of phonon spectral densities of the (001) copper surface due to copper adatoms by molecular dynamics simulations. *Surf. Sci.*, 337(1-2) :L819–L824, Aug 1995.
- [56] P. Chantrenne, J. L. Barrat, X. Blase, and J. D. Gale. An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 97(10) :104318–8, May 2005.
- [57] M. Kazan, G. Guisbiers, S. Pereira, M. R. Correia, P. Masri, and A. Bruyant. Thermal conductivity of silicon bulk and nanowires : Effects of isotopic composition, phonon confinement, and surface roughness. *J. Appl. Phys.*, 107 :083503–14, Apr 2010.
- [58] C. Kittel. *Introduction a la physique de l'état solide*. Dunod, Paris, 1958.
- [59] H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr. Elastic moduli of silicon vs hydrostatic pressure at 250°c and 195.8°c. *J. Appl. Phys.*, 35(7) :2161, Jul 1964.
- [60] Y. S. Touloukian, R. K. Kirbi, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee. *Thermophysical properties of Matter*, volume 13. Plenum, New York, 1977.
- [61] C. Flensburg and R. F. Stewart. Lattice dynamical Debye-Waller factor for silicon. *Phys. Rev. B*, 60(1) :284–291, Apr 1999.
- [62] P. Heino. Dispersion and thermal resistivity in silicon nanofilms by molecular dynamics. *Eur. Phys. J. B.*, 60(2) :171–179, Nov 2007.
- [63] L. J. Porter, J. F. Fausto, and S. Yip. The importance of gruneisen parameters in developing interatomic potentials. *J. Appl. Phys.*, 82(11) :5378, Dec 1997.
- [64] G. Simmons and H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties*. MIT Press, Cambridge, 1971.
- [65] J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. Lattice dynamics of gold. *Phys. Rev. B*, 8(8) :3493–3499, Oct 1973.
- [66] R. M., G. Gilat, H. G. Smith, L. J. Raubenheimer, and M. K. Wilkinson. Phonon frequencies in copper at 49 and 298 k. *Phys. Rev.*, 164(3) :922, Dec 1963.
- [67] C. Mion, J. F. Muth, E. A. Preble, and D. Hanser. Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density. *Appl. Phys. Lett.*, 89(9) :092123–3, Aug 2006.
- [68] S. G. Volz and G. Chen. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals. *Phys. Rev. B*, 61(4) :2651–2656, Jan 2000.
- [69] S. G. Volz and G. Chen. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *App. Phys. Lett.*, 75(14) :2056–2058, Oct 1999.
- [70] D. J. Evans. Computer experiment for nonlinear thermodynamics of couette flow. *J. Chem. Phys.*, 78(6) :3297–3302, Mar 1983.
- [71] D. J. Evans, W. G. Hoover, B. H. Failor, B. Moran, and A. J. C. Ladd. Nonequilibrium molecular dynamics via gauss's principle of least constraint. *Phys. Rev. A*, 28(2) :1016–1021, Aug 1983.

- [72] J. R. Lukes, D. Y. Li, X.-G. Liang, and C.-Tien. Molecular dynamics study of solid thin-film thermal conductivity. *J. Heat Transfer*, 122(3) :536–543, Aug 2000.
- [73] B. C. Daly and H. J. Maris. Calculation of the thermal conductivity of superlattices by molecular dynamics simulation. *Physica B*, 316-317 :247, May 2002.
- [74] J. L. Barrat and F. Chiaruttini. Kapitza resistance at the liquid-solid interface. *Mol. Phys.*, 101(11) :1605–1610, Jun 2003.
- [75] K. Termentzidis, P. Chantrenne, and P. Keblinski. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. *Phys. Rev. B*, 79(21) :214307, Jun 2009.
- [76] B.-J. Lee, B. D. Wirth, J.-H. Shim, J. Kwon, S. C. Kwon, and J.-H Hong. Modified embedded atom method interatomic potential for the Fe-Cu alloy system and cascade simulations on pure Fe and Fe-Cu alloys. *Phys. Rev. B*, 71(18) :184205–15, May 2005.
- [77] C. A. Cruz, P. Chantrenne, and X. Kleber. Molecular dynamics simulations and kapitza conductance prediction of Si/Au systems using the new full 2nn meam si/au cross-potential. *Proc. ASME conf.*, Mar 2011.
- [78] D. M. Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Noyes Publications, EUA, 1958.
- [79] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28(2) :258–267, Feb 1958.
- [80] J. M. Soler, J. D. Gale, J. J. A. García, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14(11) :2745–2779, Mar 2000.
- [81] R. R. Chromik, W. K. Neils, and E. J. Cotts. Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the cu-si system. *J. Appl. Phys.*, 86(8) :4274–4283, Oct 1999.
- [82] H. Bracht. Copper related diffusion phenomena in germanium and silicon. *Mat. Sci. Sem. Proc.*, 7 :113–124, Jul 2004.
- [83] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, and E. Weber. Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 81(6) :1243–1246, Aug 1998.
- [84] A. M. Rutherford and D. M. Duffy. The effect of electron-ion interactions on radiation damage simulations. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 19(49) :496201–9, Dec 2007.
- [85] P. E. Hopkins and P. Norris. Substrate influence in electron-phonon coupling measurements in thin au films. *App. Sur. Sci.*, 253(15) :6289–6294, May 2007.
- [86] M. Hu, P. Keblinski, and P. Schelling. Kapitza conductance of silicon-amorphous polyethylene interfaces by molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 79(10) :104305–7, Mar 2009.
- [87] T. Luo and J. R. Lloyd. Non-equilibrium molecular dynamics study of thermal energy transport in Au-SAM-Au junctions. *Int. J. Heat and mass Transfer*, 53(1-3) :1–11, Jan 2010.
- [88] A. Sergeev. Inelastic electron boundary scattering in thin films. *Phys. B*, 263-264 :217–219, Mar 1999.

- [89] P. L. Komarov, M. G. Burzo, G. Kaytaz, and P. E. Raad. Transient thermo-reflectance measurements of the thermal conductivity and interface resistance of metallized natural and isotopically-pure silicon. *Microel. Journal*, 34(12) :1115–1118, Dec 2003.
- [90] R. J. Stevens, A. N. Smith, and P. M. Norris. Measurement of thermal boundary conductance of a series of metal-dielectric interfaces by the transient thermoreflectance technique. *J. Heat Transfer*, 127(3) :315, Mar 2005.

Annexe I

Molecular Dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires : influence of interatomic potentials and boundary conditions

En cours de publication dans *Journal of Applied Physics*. Auteurs : Carolina Abs Da Cruz, Konstantinos Termentzidis, Patrice Chantrenne and Xavier Kleber (Aug 2011)

Cette annexe est un article dans lequel sont présentés :

- 1- l'évaluation de potentiels interatomiques du Si pour les simulations de transfert de chaleur par DMNE ;
- 2- le calcul de la conductivité thermique du Si massif par DMNE ;
- 3- la conductivité thermique de nanofil de Si par DMNE.

Annexe II

Molecular Dynamics Simulations and Kapitza Conductance Prediction of Si/Au films using the new Full 2NN MEAM Si/Au cross-potential

Cette annexe contient l'évaluation des potentiels MEAM pour le Si et l'Au, le développement de la paramétrisation croisée, les résultats d'analyse interfaciale et de la conductance thermique d'interface pour les systèmes Si/Au. Ce travail a été présenté à la *ASME/JSME 8th Thermal Engineering Joint Conference* et est accepté pour publication dans le *Journal of Heat Transfer*.

Annexe III

Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures

Article publié dans *Nanoscale Research Letters*. Auteurs : Konstantinos Termentzidis, Jayalakshmi Parasuraman, Carolina Abs Da Cruz, Samy Merabia, Dan Angelescu, Frederic Marty, Tarik Bourouina, Xavier Kleber, Patrice Chantrenne and Philippe Basset (04 Apr 2011)

Ce document contient un ensemble de résultats du projet COFISIS. Il contient l'évaluation des potentiels MEAM pour l'Ag et de la conductance thermique interfaciale pour le système Si/Ag.

NANO REVIEW

Open Access

Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures

Konstantinos Termentzidis^{1,2,3*}, Jayalakshmi Parasuraman⁴, Carolina Abs Da Cruz^{1,2,3}, Samy Merabia⁵, Dan Angelescu⁴, Frédéric Marty⁴, Tarik Bourouina⁴, Xavier Kleber⁶, Patrice Chantrenne^{1,2,3} and Philippe Basset⁴

Abstract: We present a fabrication process of low-cost superlattices and simulations related with the heat dissipation on them. The influence of the interfacial roughness on the thermal conductivity of semiconductor/semiconductor superlattices was studied by equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics and on the Kapitza resistance of superlattice's interfaces by equilibrium molecular dynamics. The non-equilibrium method was the tool used for the prediction of the Kapitza resistance for a binary semiconductor/metal system. Physical explanations are provided for rationalizing the simulation results.

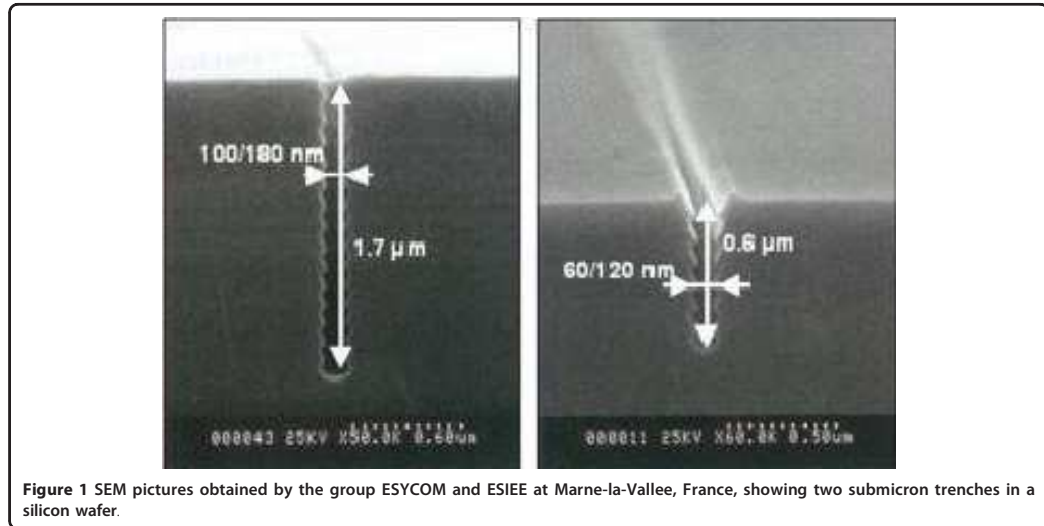
PACS: 68.65.Cd, 66.70.Df, 81.16.-c, 65.80.-g, 31.12.xv

Introduction

Understanding and controlling the thermal properties of nanostructures and nanostructured materials are of great interest in a broad scope of contexts and applications. Indeed, nanostructures and nanomaterials are getting more and more commonly used in various industrial sectors like cosmetics, aerospace, communication and computer electronics. In addition to the associated technological problems, there are plenty of unresolved scientific issues that need to be properly addressed. As a matter of fact, the behaviour and reliability of these devices strongly depend on the way the system evacuates heat, as excessive temperatures or temperature gradients result in the failure of the system. This issue is crucial for thermoelectric energy-harvesting devices. Energy transport in micro and nanostructures generally differs significantly from the one in macrostructures, because the energy carriers are subjected to ballistic heat transfer instead of the classical Fourier's law, and quantum effects have to be taken into account. In particular, the correlation between grain boundaries, interfaces and surfaces and the thermal transport properties is a key point to design materials with preferred thermal properties and systems with a controlled behaviour.

In this article, the prediction tools used for studying heat transfer in low-cost superlattices for thermoelectric conversion are presented. The technology used in the fabrication of these superlattices is based on the method developed by Marty et al. [1,2] to manufacture deep silicon trenches with submicron feature sizes (Figure 1). The height and periodicity of the wavelike shape of the surfaces can be monitored. When the trenches are filled in with another material, they give rise to superlattices with rough interfaces. This was the motivation for studying both the thermal conductivity and the Kapitza resistance [3] of superlattices with rough interfaces. We focus mostly at the influence of interfacial width of the superlattices made of two semiconductor-like materials, with simple Lennard-Jones potential for the description of interatomic forces. Simulations of the Kapitza resistance for binary system of silicon with metal are also presented. These interfaces are difficult to be modelled, first of all because of the phonon-electron coupling that occurs at these interfaces and secondly because of the plethora of potentials which can be used. The choice of potential is based in a comparison of their performance to predict in a correct manner, the harmonic and anharmonic properties of the material. Results on the Kapitza resistance of a silver/silicon interfaces are also presented.

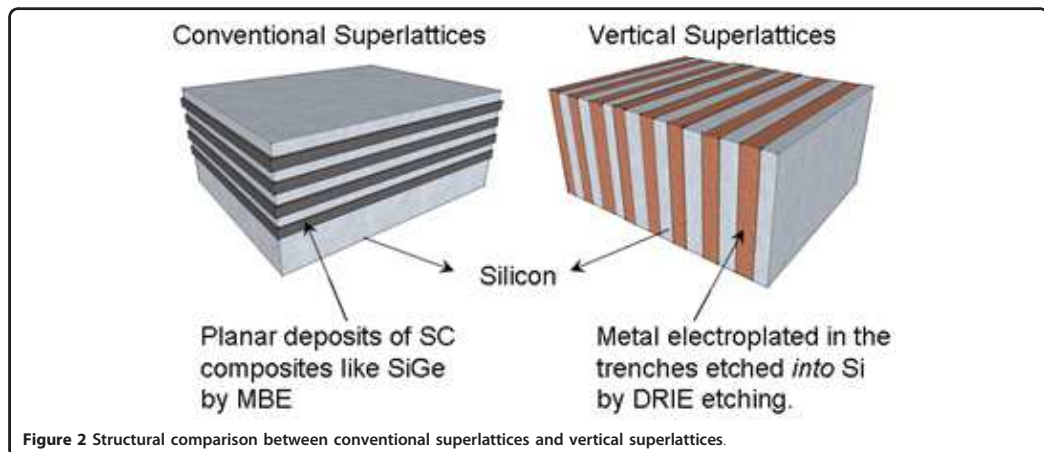
* Correspondence: konstantinos.termentzidis@gmail.com
¹INSA Lyon, CETHIL UMR5008, F-69621 Villeurbanne, France
Full list of author information is available at the end of the article

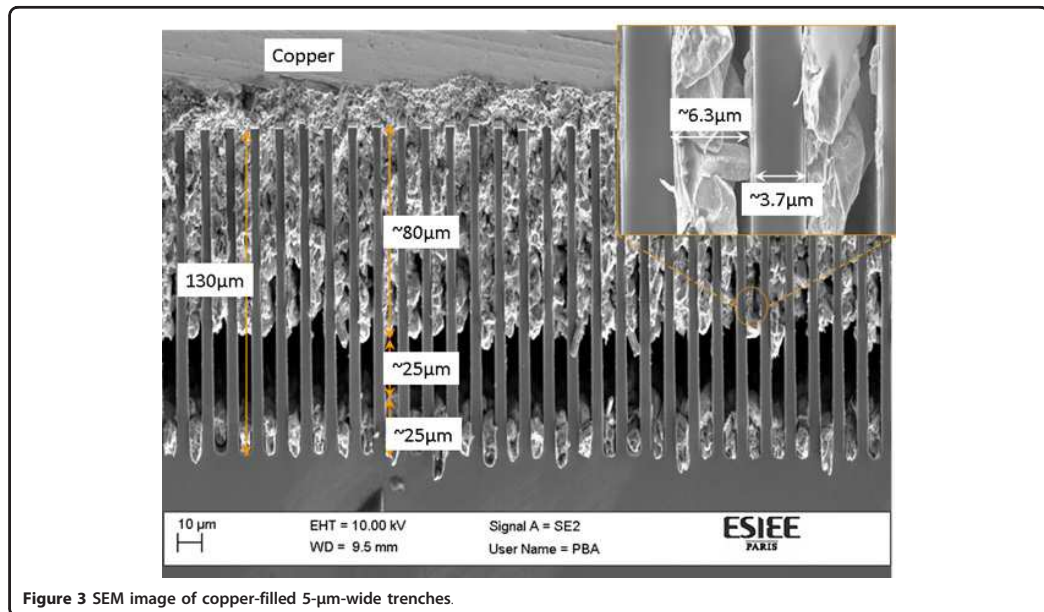


Fabrication process of superlattices

To reduce the processing time and the manufacturing costs, vertical build superlattices are proposed as opposed to conventional planar superlattices. In Figure 2, a schematic representation of the two types of superlattices is given comparing their geometries. With this process, silicon/metal superlattices can be fabricated. Although final device will have material layers in the tens of nanometre range, 5- and 15- μm width superlattices are fabricated using typical UV lithography. These thick layer superlattices are necessary to develop an accurate model of thermal resistance at the metal/semiconductor interfaces.

Vertical superlattices were obtained by patterning and then etching the silicon by deep reactive ion etching (DRIE). The trenches were filled using electrodeposition on a thin metallic seed layer. In Figure 3, a scanning electron microscope (SEM) image of a processed silicon wafer with micro-superlattices is given. There are voids at the bottom of the trenches which are explained by the absence of the seed layer at the bottom, and the fact that they prevent any copper growth. These voids were successfully eliminated by increasing the amount of seed layer sputtered in subsequent trials. The excess copper on top, resulting from the trenches being shorted to facilitate electroplating, was polished away using





chemical-mechanical polishing. This is done to electrically isolate the trenches from one another so as to allow thermo-electrical conversion.

We aim to fabricate optimized vertical nano-superlattices (with layers ranging <100 nm each) with high thermoelectric efficiency. High thermoelectric efficiency occurs for high electrical conductivity and low thermal conductivity. The electronic conductivity will be controlled through the Si doping and the use of metal to fill in the trenches. The film thickness needs to be decreased, to decrease the individual layer thermal conductivity and increase the influence of the interfacial thermal resistance.

To obtain such dimension on a large area at low cost, we are developing a process based on the transfer by DRIE of 30-nm line patterns made of di-block copolymers [4]. For this purpose, it is required to characterize them to the best possible degree of accuracy. Measurements at this scale will possibly be plagued by quantum effects [5,6]. That is the reason why we fabricated first micro-scale superlattices, to make thermoelectric measurements free from quantum effects and then applied the method to characterize the final nano-superlattice thermoelectric devices.

Simulations: thermal conductivity of superlattices

When the layer thickness of the superlattices is comparable to the phonon mean free path (PMFP), the heat

transport remains no longer diffusive, but ballistic within the layers. Furthermore, decreasing the dimensions of a structure increases the effects of strong inhomogeneity of the interfaces. Interfaces, atomically flat or rough, impact the selection rules, the phonon density of states and consequently the hierarchy or relative strengths of their interactions with phonons and electrons. Thus, it is important to study and predict the heat transfer and especially the influence of the height of superlattice's interfaces on the cross and in-plane thermal conductivities. This is a formidable task, from a theoretical point of view, as one needs to account for the ballistic motion of the phonons and their scattering at interfaces. Molecular dynamics is a relatively simple tool which accounts for these phenomena, and it has been applied successfully to predict heat-transfer properties of superlattices.

Two routes can be adopted to compute the thermal conductivity, namely, the non-equilibrium (NEMD) [7] and the equilibrium molecular dynamics (EMD) [8]. In this article, we have considered both methods to characterize the thermal anisotropy of the superlattices. In the widely used direct method (NEMD), the structure is coupled to a heat source and a heat sink, and the resulting heat flux is measured to obtain the thermal conductivity of the material [9,10]. Simulations are held for several systems of increasing size and finally thermal conductivity is extrapolated for a system of infinite size

[11,12]. The NEMD method is often the method of choice for studies of nanomaterials, while for bulk thermal conductivity, particularly that of high conductivity materials, the equilibrium method is typically preferred because of less severe size effects. Comparisons between the two methods have been done previously, concluding that the two methods can give consistent results [13,14]. Green-Kubo method for nanostructures is proven to have greater uncertainties than those of NEMD, but a correct description of thermal conductivity with EMD is achieved by establishing statistics from several results, starting from different initial conditions.

The superlattice system under study is made of superposition of Lennard-Jones crystals and fcc structures, oriented along the [001] direction. The molecular dynamics code LAMMPS [15-17] is used in all the NEMD and EMD simulations. The mass ratio of the two materials of the superlattice is taken as equal to 2, and this ratio reproduces approximately the same acoustic impedance difference as that between Si and Ge. Periodic boundary conditions are used in all the three directions. Superlattices with period of $40a_0$ are discussed, where a_0 is the lattice constant. The shape of the roughness is chosen as a right isosceles triangle. The roughness height was varied from one atomic layer ($1\text{ ML} = 1/2a_0$) to $24a_0$. For each roughness, heat transfer simulations with NEMD were performed for several system sizes in the heat flux direction to extrapolate the thermal conductivity for a system of infinite size [11]. For EMD simulations, the size of the system is smaller than with NEMD simulations and only one size is considered $20a_0 \times 10a_0 \times 40a_0$, where the last dimension is perpendicular to interfaces.

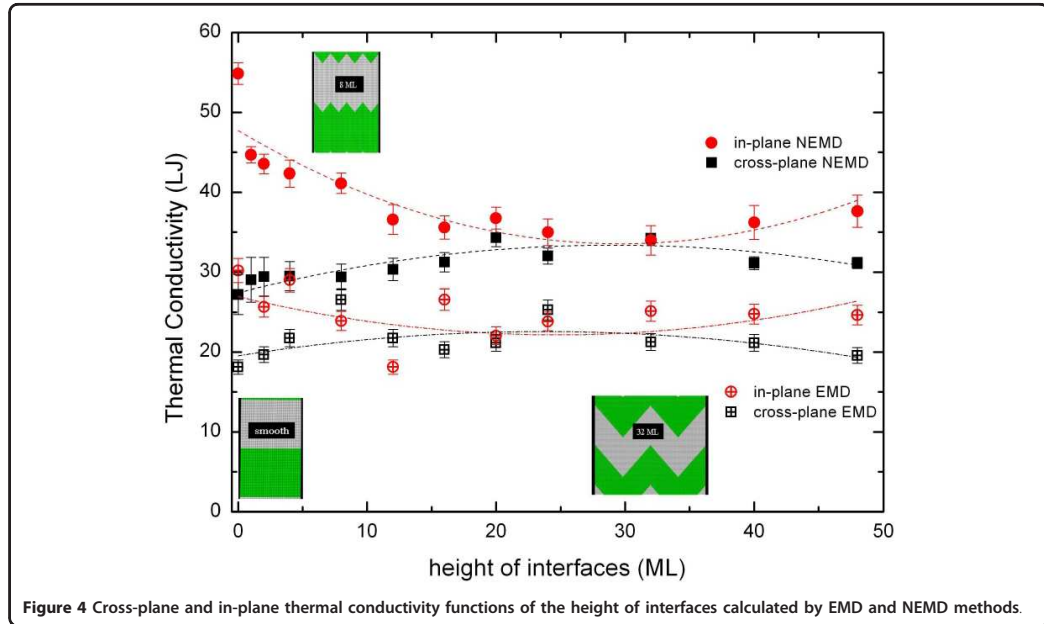
In Figure 4, we gathered the results for the in-plane and cross-plane thermal conductivities obtained by the two methods. The thermal conductivity is measured here in Lennard-Jones units (LJU), which correspond in real units typically to W/mK. At the low temperatures considered ($T = 0.15$ LJU), the period of the superlattice is comparable to that of the PMFP. The qualitative interpretation of the results shows that the thermal contact resistance of the interface has a strong influence on the superlattice thermal conductivity. The results previously obtained by NEMD method [12], and, in particular, the existence of a minimum for the in-plane thermal conductivity are now confirmed using the EMD method. The evolution of the TC as a function of the interfacial roughness is found to be non-monotonous. When the roughness of the interfaces is smaller than the superlattice's period, the in-plane thermal conductivity first decreases with increasing roughness. It reaches a minimum value which is lower by 35-40% compared to the thermal conductivity of the superlattice with smooth interfaces. For larger roughness, the thermal

conductivity increases. The initial decrease of the in-plane thermal conductivity is quite intuitive if one considers the behaviour of phonons at the interfaces, which may be described by two different models. In the acoustic mismatch model [18,19], the energy carriers are modelled as waves propagating in continuous media, and phonons at the interfaces are either transmitted or specularly reflected. For atomically smooth interfaces, it is assumed that phonons experience mainly specular scattering. The roughness enhances diffuse scattering at the interface in all space direction.

In the diffuse-mismatch model, on the other hand, phonons are diffusively scattered at interfaces, and their energy is redistributed in all the directions [20]. In practice, the acoustic model describes the physics of interfacial heat transfer at low temperatures, for phonons having large wavelengths, while the diffuse model is relevant for small wavelengths phonons. At the considered temperature in the current study, we are most probably in an intermediate situation where the physics is not captured by one single model. Nevertheless, both models predict that a moderate amount of interfacial roughness will tend to decrease the in-plane TC, because rough interfaces will increase specular reflection and diffusive scattering of phonons travelling in the in plane direction. However, if the roughness is large enough, then locally, the phonons encounter smooth-like interfaces, and the partial group of phonons that are diffusely scattered in all space direction decreases. This might explain the further increase of the thermal conductivity when the roughness is large enough.

The behaviour of the cross-plane thermal conductivity is different: it increases monotonously with the interfacial roughness. For smooth interfaces, the cross-plane thermal conductivity is 50% lower than the in-plane thermal conductivity. This anisotropy has to be taken into account for thermal behaviour of systems made of sub-micronic solid layers. Invoking again the acoustic mismatch model, we conclude that the transmission coefficient of the solid/solid interface is smaller than the reflection coefficient, which is not surprising if we consider the acoustic impedance ratio of the two materials. Roughness increases the transmission coefficient as it increases the diffused scattering at the interface [12].

The same qualitative trend regarding the influence of the roughness on the thermal conductivity of superlattices has been reported previously for materials with diffusive behaviour, without thermal contact resistance [21]. In this case, the variation of the in-plane and cross-plane conductivities with the interfacial roughness is due to the heat flux line deviation that minimizes the heat flux path in the material that has the lower thermal conductivity. This tends to increase the cross-plane thermal conductivity. On the other hand, the increase of



the roughness leads to the heat flux constrictions that decrease the in-plane thermal conductivity. The qualitative interpretation of the results shows that the thermal contact resistance of the interface has a strong influence on the superlattice thermal conductivity.

Simulations: Kapitza resistance

Superlattices with rough interfaces

The discussion above shows that obviously the phononic nature of the energy carriers has to be taken into account to understand heat transfer in superlattices, and that the evolution of the superlattice TC may be qualitatively understood in terms of interfacial or Kapitza resistance. At a more quantitative level, the Kapitza resistance is defined by

$$R_K = \frac{\Delta T}{J}$$

and thus quantifies the temperature jump ΔT across an interface subject to a constant flowing heat flux J . In general, the Kapitza resistance may be computed using NEMD simulations by measuring the temperature jump across the considered interface. For superlattices, however, the direct method can be used only to measure easily the Kapitza resistance only for smooth surfaces, because of the difficulty involved in measuring locally the temperature jump for non-planar interfaces. To compute the Kapitza resistance for superlattices with

rough interfaces, we have used EMD simulations, and the relation between R_K and the auto-correlation of the total flux $q(t)$ flowing across an interface:

$$\frac{1}{R_K} = \frac{1}{Sk_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle q(t)q(0) \rangle dt$$

where S is the interface area. The latter formula expresses the fact that the resistance is controlled by the transmission of *all* the phonons travelling across the interface.

In the situation of interest to us here, the transmission of phonons is expected to be strongly anisotropic, and thus the resistance developed by an interface should depend on the main direction of the heat flux. To measure this anisotropy, we have generalised the previous equation and introduced the concept of directional resistance, by considering the heat flux $q_\theta(t)$ in the direction θ in $(0, \pi/2)$ with the normal of the interface.

The resistance in the direction θ may be then quantified by the generalised Kapitza resistance:

$$\frac{1}{R_\theta} = \frac{1}{Sk_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle q_\theta(t)q_\theta(0) \rangle dt$$

This angular Kapitza resistance quantifies the transmission of the heat flux in the direction making an angle θ with the normal of the interface.

Figure 5 displays the generalised Kapitza resistances measured with MD for superlattices with rough interfaces having variable roughnesses. Again, the results are displayed in LJU, which correspond to a resistance of $10 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$ in SI units. The period of the superlattice considered is larger than the PMFP, which here is estimated to be around $20a_0$. We have focused on two peculiar orientations $\theta = 0$ and $\theta = \pi/2$ which correspond, respectively, to the cross-plane and in-plane directions of the superlattices. It is striking that, for a given interfacial roughness, the computed resistance depends on the orientation θ . We have found that for almost all the systems analysed, the Kapitza resistance is larger in the cross-plane direction than in the direction parallel to the interfaces. This is consistent with the observation that the thermal conductivity is the largest in the in-plane direction (Figure 4). Again, this reinforces the message that the heat transfer properties of superlattices are explained by the phononic nature of the energy carriers, and that these energy carriers feel less friction in the in-plane direction than that in the direction normal to the interfaces. Measuring the directional Kapitza resistance is a first step towards a quantitative measurement of the transmission factor of phonons depending on their direction of propagation across an interface.

Silver/silicon interfaces

The Cu and Ag films on Si-oriented substrates are the principal combinations in large-scale integrate circuits. Furthermore, with the fabrication process of vertical-

built superlattices described in previous section, we are interested in the heat transfer phenomena related to the metal/semiconductor interfaces. The prediction of heat transfer in these systems becomes challenging when the thickness of the layers reaches the same order of magnitude as the PMFP. For heat transfer studies, MD is well suited for dielectrics since only phonons carry heat. For metals, coupling between phonons and electrons can be modelled with the two-temperature model [22]. For the above systems, it has been proven that the Kapitza resistance is mainly due to phonon energy transmission through the interfaces [23,24]. The interfacial thermal resistance, known as the Kapitza resistance [25,26] is important to be studied as it might become of the same order of magnitude than the film thermal resistance. In this section, interatomic potentials for Ag and Si are discussed. Using NEMD simulations, for an average temperature of 300 K, the Kapitza resistance of Si/Ag systems is determined.

Modified embedded-atom method (MEAM) is the only appropriate potential that can be used for metal/semiconductor systems. The first nearest-neighbour MEAM (1NN MEAM) potential by Baskes et al. [27] and the second nearest-neighbour MEAM (2NN MEAM) by Lee [28] are examined in the current study. The general MEAM potential is a good candidate for simulating the dynamics of a binary system with a single type of potential. For example, it can be applied for both fcc and bcc structures. Furthermore, this potential includes directional bonding, and thus can be applied for Si systems.

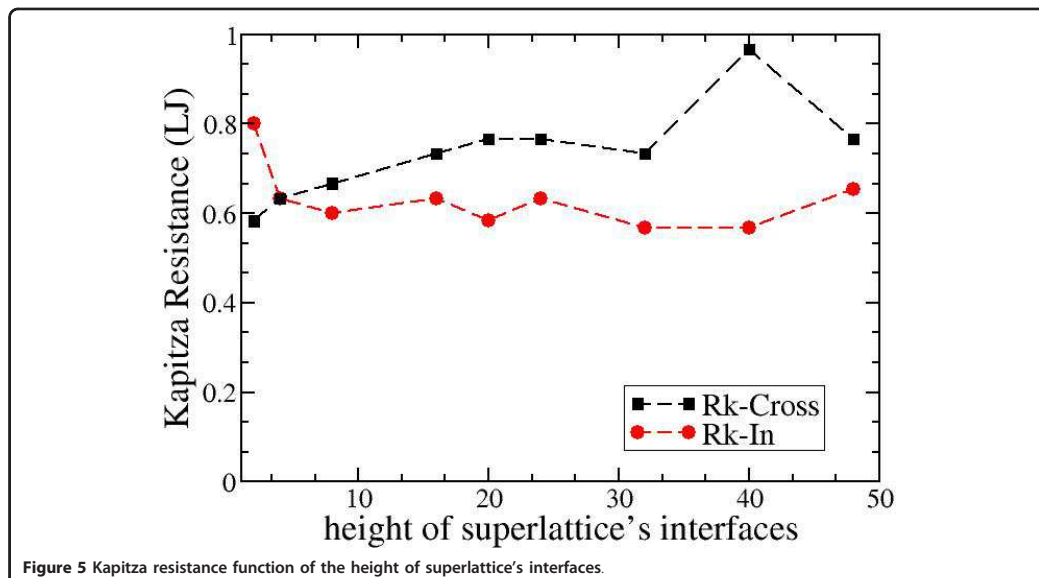


Figure 5 Kapitza resistance function of the height of superlattice's interfaces.

In dielectric materials heat transfer depends mainly on phonons' propagation and their interactions. To make the best choice among a great number of potentials for calculating thermal conductivity, the dispersion curves and the lattice expansion coefficient were studied. Electron transport predominates at the heat transfer in metals. MD cannot simulate electron movement, although some models are suggested in the literature to include the interactions between electron and phonons but without yet a satisfying results for investigating heat transfer. As it is not possible to test the quality of electronic interactions, only the lattice properties are commented to determine the correct potential for simulating Ag. The dispersion curves in the $[\xi, 0, 0]$, $[\xi, \xi, 0]$ and $[\xi, \xi, \xi]$ directions are determined and compared with the experimental dispersion curves of Ag [29] for the 1NN MEAM and 2NN MEAM (Figure 6).

To compare the anharmonic properties of Ag, the equilibrium lattice parameter is simulated for different temperatures using the 1NN MEAM, and 2NN MEAM potentials. This is modelled with an fcc slab consisting

of 108 atoms of silver with periodic boundary conditions in all the directions. Initially, the temperature of the crystal was 0 K. For each temperature the simulations are performed with a 20 ps constant-pressure simulation (NPT) during which the volume of the box occupied by the atoms for each temperature is stored. The mean value of the volumes of the equilibrated energy is used to calculate the linear expansion coefficient. For each constant temperature, the volume of the simulation box is divided by the volume at 0 K. This ratio is directly proportional to the expansion coefficient. The expansion coefficients of Ag, obtained for the two potentials are compared to the experimental values [30] in Figure 7. The uncertainties on the linear expansion coefficient variation are less than 5% compared with the experimental values.

The 2NN MEAM potential allows recovering the expansion coefficient for Ag quite accurately while the 1NN MEAM potential significantly underestimates it. For Ag, the two potentials provide a good description for the more basic properties, such as cohesive energy,

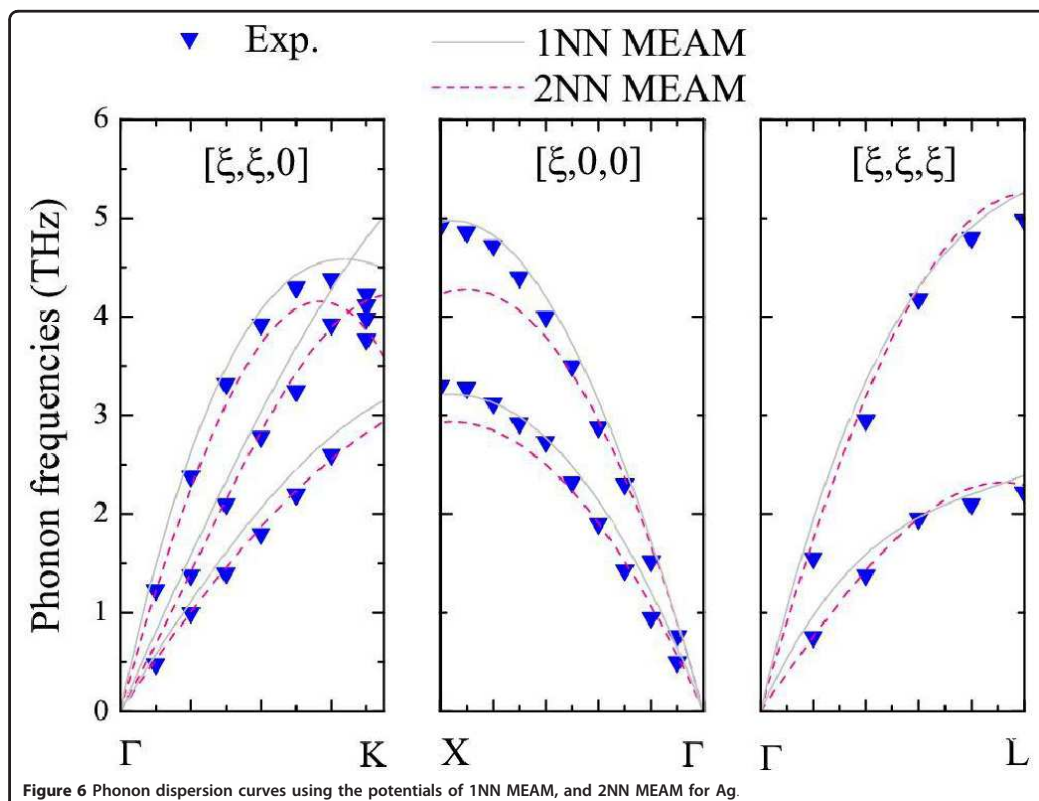
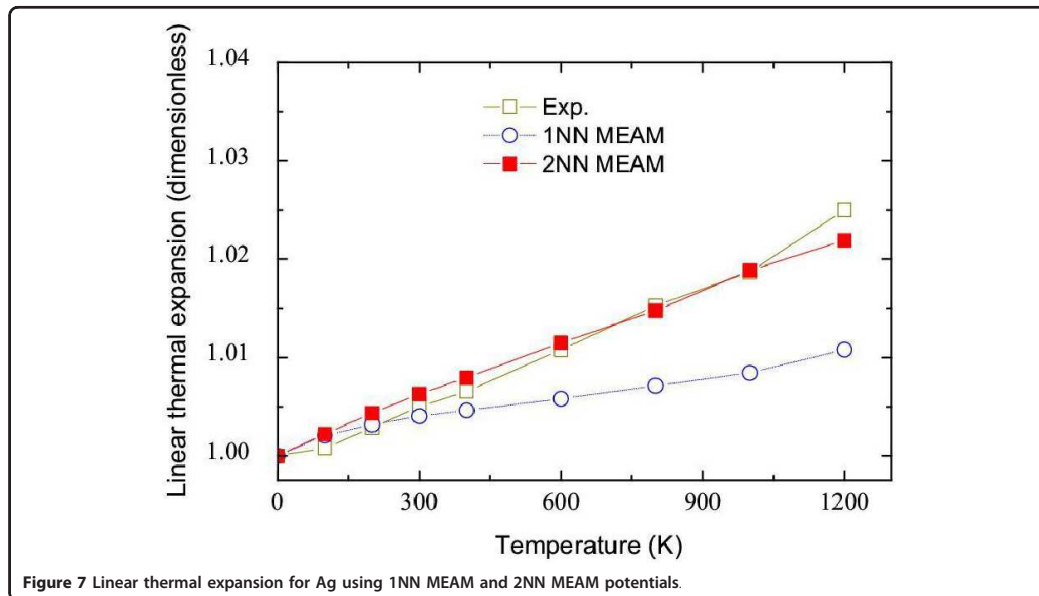


Figure 6 Phonon dispersion curves using the potentials of 1NN MEAM, and 2NN MEAM for Ag.



lattice parameters and bulk modulus [31]. Even if the 1NN MEAM potential gives results closer to the experimental values for dispersion curves, the values obtained for the linear thermal expansion are not reasonable. Therefore, the 1NN MEAM potential cannot be considered appropriate for simulating heat transfer for silver. Regarding the investigation of heat-transfer temperature, the 2NN MEAM gives the best results for harmonic and anharmonic properties for silver and for silicon using the previous results of the literature [32]. Kapitza resistance is predicted for the 2NN MEAM Si/Ag potential. The interface thermal resistance, also known as Kapitza resistance, R_K , creates a barrier to heat flux and leads to a discontinuous temperature, ΔT , drop across the interfaces.

The interactions between silicon and silver are described thanks to the 2NN MEAM potential in which the set of parameters has been determined to produce a realistic atomic configuration of interfaces. The model structure consists of two slabs in contact: one of Si with a diamond structure, and one of Ag. The periodic boundary conditions are used in all the directions and the Si crystal is composed of 7200 atoms, while the Ag crystal is composed of 2560 atoms. In the first stage of MD simulation, the system is equilibrated at a constant temperature of 300 K for 20 ps using an integration time step of 5 fs. The heat sources are placed in the extremes of the structure, and one layer of Si and Ag is frozen to block the movement of Si atoms in the z-

direction. The temperature gradient is formed in the z-direction, imposing hot and cold temperatures above and below the fixed atoms in z-direction. Using an integration time step of 5 fs, the simulation is run for 5.0 ns, with an average system temperature of 300 K. In Figure 8, the temperature profile for the Si/Ag system is shown.

The Kapitza resistance obtained with NEMD is $4.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$. The temperature profile for Si is almost flat due its high thermal conductivity. With MD simulations, it is not possible to simulate heat transfer due to the electrons, and thus the steep slope of Ag is due to its low lattice thermal conductivity. The value R_{KT} is in the range $1.4\text{-}125 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$ which also includes the Kapitza conductance for dielectric/metal systems [33,34].

Conclusions - Discussion

A new fabrication method for superlattices is used, reducing the time and fabrication costs. With the fabrication of vertical superlattices, several questions arose for the influence of the roughness' height of the superlattices and the quality of interface on the thermal transport. When the length of the superlattice's period is comparable to the phonon-free mean path, the heat transfer becomes ballistic.

The cross-plane and in-plane thermal conductivities of a dielectric/dielectric (representing Si-Ge systems) superlattice are predicted using EMD and NEMD

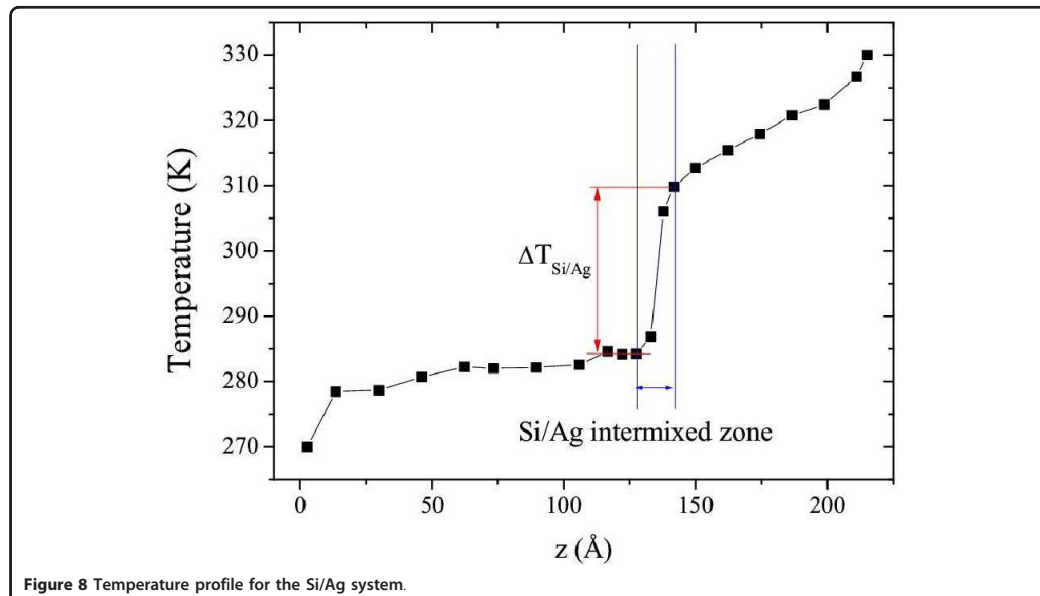


Figure 8 Temperature profile for the Si/Ag system.

simulations. Both methods give the same tendencies for the anisotropic heat transfer at superlattices with rough interfaces. The in-plane thermal conductivity exhibits a minimum for a certain interfacial width, while the cross-plane thermal conductivity increases modestly in increasing the width of the interfaces. The Kapitza resistance of these interfaces is also studied, with a proposed methodology in this article, introducing the concept of directional thermal resistance. Values presented here are coherent with the difference between the in-plane and cross-plane thermal conductivities.

Molecular dynamics simulations are also used to study the metal/semiconductor interfaces. Among all the interatomic potentials that are available, the MEAM potential is a good alternative to work with since it can be used for different materials. At 300 K, the 2NN MEAM potential gives the best results for the fundamental properties associated with the heat transfer of silicon and silver. Previous results [23,24,32] suggest that interfacial thermal conductance depends predominantly on the phonon coupling between silicon and metal lattices so that Si/Ag can be simulated without considering the contribution of electron heat transfer. The value of magnitude of the Kapitza resistance for a Si/Ag system is within the range of Kapitza resistance proposed in the literature.

This study proves that making rough instead of smooth interfaces in superlattices is a useful way to decrease the thermal conductivity and finally to design

materials with desired thermal properties. Furthermore, when more interfaces are added (rough or smooth), i.e. when the superlattice's period decreases, the interfacial thermal resistance becomes comparable to the superlattice's layers thermal conductivity. With these two parameters, namely, the introduction of rough interfaces and the decrease of the superlattice's period, we can create systems with controlled values of the thermal conductivity.

Abbreviations

DRIE: deep reactive ion etching; SEM: scanning electron microscope; PMFP: phonon mean free path; NEMD: non-equilibrium molecular dynamics; EMD: equilibrium molecular dynamics; LJU: Lennard-Jones units;

Acknowledgements

This study has been conducted within the framework of the projects ANR-COFISIS (ANR-07-NANO-047-03). COFISIS (Collective Fabrication of Inexpensive Superlattices in Silicon) is a project with collaboration between theoretical and experimental groups in ESIEE Paris, CETHIL and MATEIS at INSA of Lyon. The project COFISIS intends to develop integrated silicon-based and low-cost superlattices.

Author details

¹INSA Lyon, CETHIL UMR5008, F-69621 Villeurbanne, France ²Université de Lyon, CNRS, F-69621 Villeurbanne, France ³Université Lyon 1, F-69621 Villeurbanne, France ⁴Université Paris-Est, ESYCOM, ESIEE Paris, BP 99, 2 bd Blaise Pascal, F-93162 Noisy Le Grand, France ⁵Université de Lyon 1 - LPMC CNRS UMR5586, CNRS, F-69621 Villeurbanne, France ⁶Université de Lyon - MATEIS UMR5510, CNRS, INSA Lyon, Université Lyon 1, F-69621 Villeurbanne, France

Authors' contributions

KT: Calculated the theoretical values for the thermal conductivity of superlattices with NEMD and participated for the calculations of Kapitza resistance

of the semiconductor superlattices with EMD method and drafted and revised the manuscript. JP: Participated in the design and fabrication (all steps) of the superlattices with micro- and nano-scale layers. CC: Calculated the Kapitza resistance of metal/semiconductor interfaces. SM: Calculated the Kapitza resistance of the semiconductor superlattices with EMD method and drafted the manuscript. DA: Participated in the development of the patterning of the "nano" superlattices using di-block copolymer. FM: Participated in the development of the high aspect ratio plasma etching of silicon for the "micro" and "nano" superlattices. TB: Participated in the development of the high aspect ratio plasma etching of silicon for the "micro" and "nano" superlattices. XK: Participated in the coordination. PC: Participated in the coordination and drafted and revised the manuscript. PB: Conceived and coordinated the COFISIS project, and also participated in the design of the superlattices and drafted and revised the manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Received: 9 December 2010 Accepted: 4 April 2011

Published: 4 April 2011

References

- Marty F, Rousseau L, Saadany B, Mercier B, Francois O, Mita Y, Bourouina T: **Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures.** *Microelectronics Journal* 2005, **36**(Issue 7):673-677.
- Mita I, Kubota M, Sugiyama M, Marty F, Bourouina T, Shibata T: **Aspect Ratio Dependent Scalloping Attenuation in DRIE and an Application to Low-Loss Fiber-Optical Switch.** *Proc. of IEEE International Conference on MicroElectroMechanical Systems (MEMS 2006)* Istanbul, Turkey, 2006, 114-117.
- Kapitza PL: In *J Phys. Volume 4*. (Moscow); 1941:181.
- Register RA, Angelescu D, Pelletier V, Asakawa K, Wu MW, Adamson DH, Chaikin PM: **Shear-Aligned Block Copolymer Thin Films as Nanofabrication Templates.** *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2007, **20**:493.
- Hannay NB: *Semiconductors* Reinhold: New York; 1959.
- Radkowski P III, Sands PD: **Quantum Effects in Nanoscale Transport: Simulating Coupled Electron and Phonon Systems in Quantum Wires and Superlattices.** *Thermoelectrics* 1999.
- Kotake S, Wakuri S: **Molecular dynamics study of heat conduction in solid materials.** *JSMI International Journal, Series B* 1994, **37**:103.
- Frenkel D, Smit B: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* San Diego: Academic Press Inc; 1996.
- Chantrenne P, Barrat JL: **Analytical model for the thermal conductivity of nanostructures.** *Superlattices and Microstructures* 2004, **35**:173.
- Chantrenne P, Barrat JL: **Finite size effects in determination of thermal conductivities: Comparing molecular dynamics results with simple models.** *J Heat Transfer - Transactions ASME* 2004, **126**:577.
- Schelling PK, Phillpot SR, Keblinski P: **Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity.** *Physical Review B* 2002, **65**:144306.
- Termentzidis K, Chantrenne P, Keblinski P: **Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces.** *Physical Review B* 2009, **79**:214307.
- Poetzsch R, Böttger H: **Interplay of disorder and anharmonicity in heat conduction: Molecular-dynamics study.** *Physical Review B* 1994, **50**:15757.
- Landy ES, McGaughey AJH, Hussein MI: **Molecular dynamics prediction of the thermal conductivity of Si/Ge superlattices.** *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering summer Heat Transfer Conf* 2007, **2**:779, 2007.
- LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. [http://lammps.sandia.gov].
- Plimpton S: **Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics.** *J Computational Physics* 1995, **117**:1.
- Plimpton S, Pollock P, Stevens M: **Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations.** *Proc. 8th SIAM Conf. on Parallel Processing for Scientific Computing* Minneapolis, MN; 1997.
- Khalitnikov IM: *Zh Eksp Teor Fiz* 1952, **22**:687.
- Swartz ET, Pohl RO: **Thermal boundary resistance.** *Reviews of Modern Physics* 1989, **61**:605.
- Reddy P, Castellino K, Majumdar A: **Diffuse mismatch model of thermal boundary conductance using exact phonon dispersion.** *Applied Physics Letters* 2005, **87**:211908.
- Ladd AJC, Moran B, Hoover WG: **Lattice thermal conductivity - a comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics.** *Physical Review B* 1986, **34**:5058.
- Rutherford AM, Duffy DM: **The effect of electron-ion interactions on radiation damage simulations.** *Journal of Physics - Condensed Matter* 2007, **19**:496201.
- Mahan GD: **Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal.** *Physical Review B* 2009, **79**:075408.
- Lyeo HK, Cahill DG: **Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials.** *Physical Review B* 2006, **73**:144301.
- Hu M, Keblinski P, Schelling PK: **Kapitza conductance of silicon-amorphous polyethylene interfaces by molecular dynamics simulations.** *Physical Review B* 2009, **79**:104305.
- Luo TF, Lloyd JR: **Non-equilibrium molecular dynamics study of thermal energy transport in Au-SAM-Au junctions.** *J Heat and Mass Transfer* 2010, **53**:1.
- Baskes MJ, Nelson JS, Wright AF: **Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium.** *Physical Review B* 1989, **40**:6085.
- Lee BJ, Baskes MJ: **Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential.** *Physical Review B* 2000, **62**:8564.
- Lynn JW, Smith HG, Nicklow RM: **Lattice Dynamics of Gold.** *Physical Review B* 1973, **8**:3493.
- Touloukian YS, Taylor RE, Desai PD: In *Thermal Expansion-Metallic Elements and Alloys. Volume 12*. New York: Plenum; 1975.
- Lee BJ, Shim JH, Baskes MJ: **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* 2003, **68**:144112.
- Da Cruz CA, Chantrenne P, Kleber X: **Molecular Dynamics simulations and Kapitza conductance prediction of Si/Au systems using the new full 2NN MEAM Si/Au cross-potential.** *Proc ASME/JSME Honolulu, Hawaii, USA; 2011, 8th Thermal Engineering Joint Conference AJTEC2011, March 13-17, 2011.*
- Smith AN, Hostetler JL, Norris PM: **Thermal boundary resistance measurements using a transient thermoreflectance technique.** *Microscale Thermophysical Engineering* 2000, **4**:51.
- Stoner RJ, Maris HJ: **Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K.** *Physical Review B* 1993, **48**:16373.

doi:10.1186/1556-276X-6-288

Cite this article as: Termentzidis et al: Thermal conductivity and thermal boundary resistance of nanostructures. *Nanoscale Research Letters* 2011 **6**:288.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com