

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES COMPOSANTS

Présentée par :

BOUAMAMA Lemya épouse MIOUAT

**Approche multi-échelle dans la modélisation
de la gravure de silicium par plasma à base de fluor**

Soutenue le 02/06/2021

Devant le jury d'examen composé de :

M. Aziz	EL-KECHAI	Professeur	UMMTO	Président
M. Abdelhamid	ZIANE	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mme. Amel	LOUNIS	Maître de conf. B	UMMTO	Co-rapporteur
M. Hamid	BOUZAR	Professeur	UMMTO	Examineur
M. Sofiane	MAHTOUT	Professeur	U. BEJAIA	Examineur
M. Imad	BELABBAS	Professeur	U. BEJAIA	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Moloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Ce travail a pu voir le jour grâce à l'extrême bienveillance de Mme. LOUNIS Amel et M. ZIANE Abdelhamid qui ont bien voulu le diriger. Je leur exprime particulièrement ma gratitude pour leurs orientations fructueuses et parce qu'ils m'ont initié à la recherche et ont su m'orienter dans mon travail. Avec patience, ils ont guidé mes pas, m'ont prodigué des conseils judicieux. La réussite de ce travail est en partie la leur.

Je remercie Monsieur Aziz ELKECHAI pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Hamid BOUZAR, directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, d'avoir mis à notre disposition les moyens et conditions nécessaires pour la réalisation de ce travail et de m'avoir fait l'honneur d'être parmi le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Imad BELABBAS et Monsieur Sofiane MAHTOUT de l'université de Béjaia, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie particulièrement le Dr. Arezki MOKRANI pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) de l'Université de Nantes et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pendant mon séjour en France. Merci aussi à Mr Ahmed RHALLABI pour la discussion riche et fructueuse sur la gravure de silicium.

Je remercie Mr. Mourad ZEMIRLI et Mr. Said BOUARAB pour leur aide et leur collaboration durant ce travail ainsi que pour les corrections et les discussions intéressantes.

Je tiens également à remercier tous mes amis et collègues du LPCQ avec qui j'ai passé de très bons moments et beaucoup échangé aussi bien dans le domaine scientifique que dans la vie de tous les jours, particulièrement les collègues de ma promotion Katia et Omar et tous les doctorants.

Les calculs de ce travail ont été effectués sur le ordinateur ASELKAM de l'Université de Tizi-Ouzou. Mes remerciements vont à Dihia, Ghania et Sabrina secrétaire et ingénieurs de LPCQ.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille et de ma belle famille pour le soutien indéfectible qu'ils m'ont apporté. Je remercie particulièrement mes parents, ma belle mère, mes frères, mes sœurs et mes nièces Khaoula, Ines, Chaima, Soundous et Imane pour le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail.

Enfin, je voudrais témoigner ma profonde gratitude à mon mari Azzouz qui m'a toujours soutenue, et qui a partagé mes moments difficiles et ma supporté si longtemps avec patience. Merci énormément pour ton soutien moral et pour tes conseils précieux.

A mes chères :

Anes,

Razane,

Nourane,

et Layane

Résumé

Notre travail porte sur une étude *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques des agrégats $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ ($n=1-7$, $m, k=0-4$) ainsi que de l'adsorption du fluor et de la molécule SiF sur la surface reconstruite de silicium Si(001)-p(2×2). Nos calculs ont montré que dans les agrégats Si_nF_m , les liaisons atomiques Si-F sont plus courtes et plus énergétiques que les liaisons Si-Si et que la présence excessive de F affaiblit la liaison Si-Si en augmentant sa longueur, ce qui favorise la formation des molécules volatiles SiF_m ($m=1-4$) dans le processus de la gravure. Nous avons également montré que la présence de l'oxygène dans ces agrégats freine la formation des composés fluorés par la formation des composés SiF_xO_y qui représentent une couche de passivation lors de la gravure chimique. Les résultats obtenus pour l'adsorption de l'atome de fluor et de la molécule SiF sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2) ont montré que le fluor s'adsorbe sur un site "top" en occupant une liaison pendante de la surface, et que la molécule SiF interagit avec la surface Si(001)-p(2×2) par deux mécanismes d'adsorption : dissociative et non-dissociative. Les chemins réactionnels à énergie minimum (MEP : Minimum Energy Path) de diffusion de F et de la décomposition de SiF sur la surface du silicium sont effectués en utilisant la méthode de la bande élastique étirée dite NEB (Nudged Elastic Band method). Nos résultats ont montré qu'il est énergétiquement plus facile pour l'atome de fluor de diffuser de la molécule vers la surface que d'une liaison de la surface vers une autre. Par ailleurs, les faibles valeurs des énergies d'activation calculées (de l'ordre de 0.6 eV) impliquent une dissociation facile de la molécule SiF sur la surface de Si(001) à température ambiante. Ce résultat peut expliquer les observations expérimentales qui montrent que la molécule SiF est identifiée comme un produit de réaction en phase gazeuse mineur lors de la gravure du silicium par plasma fluoré.

Mot-clés : DFT, Gravure, Silicium, Fluor, Adsorption, Diffusion, NEB, SIESTA, VASP

Abstract

Our work focuses on the *ab-initio* study of structural and electronic properties of $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ ($n=1-7, m, k=0-4$) clusters as well as the adsorption of fluorine and the SiF molecule on $p(2 \times 2)$ reconstructed Si(001) surface. Our calculations have shown that in the Si_nF_m clusters, the Si-F bond are shorter and more energetic than Si-Si bonds and that the excessive presence of F atoms weakens the Si-Si bonds by increasing its length, which favors the formation of the volatile molecules SiF_m ($m=1-4$) in the silicon etching process. We have also shown that the presence of oxygen slows down the formation of the volatile molecule SiF_m ($m=1-4$) by the formation of the SiF_xO_y compounds which represent a passivation layer during chemical etching. The results obtained for the adsorption of the fluorine atom and the SiF molecule on $p(2 \times 2)$ reconstructed Si(001) surface showed that the fluorine atom saturates the dangling bond of a surface atom and that the SiF molecule interacts with the Si(001)- $p(2 \times 2)$ surface by two adsorption mechanisms : dissociative and non-dissociative. The minimum energy paths for F diffusion and SiF decomposition on the silicon surface are performed using the nudged elastic band (NEB) method. Our study reveals that it is energetically more favorable for the fluorine atom to diffuse from the SiF molecule to a surface site than from surface site to another one. Otherwise, the low values of the calculated activation energies(close to 0.6 eV) imply an easy dissociation of the molecule on the Si (001) surface at room temperature. These results can also explain the experimental observations showing that the SiF is identified as minor gas phase reaction product during the silicon etching by fluorinated plasma.

Keywords : DFT, Etching, Silicon, Fluorine, Adsorption, Diffusion, NEB, SIESTA, VASP

Table des matières

Introduction générale	1
1 Cadre théorique des calculs ab-initio et méthodologie	4
1.1 Introduction	4
1.2 Problème de N corps	5
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	5
1.4 Approximations mono-électroniques	6
1.4.1 Approximation de Hartree	6
1.4.2 Approximation de Hartree-Fock	7
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	7
1.5.1 Approximation de Thomas-Fermi	7
1.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
1.5.2.1 Premier théorème	8
1.5.2.2 Deuxième théorème	8
1.5.2.3 Équations de Kohn-Sham	9
1.5.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	10
1.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	10
1.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	11
1.5.3.3 Au delà de l'approximation GGA	12
1.6 Méthode des pseudo-potentiels	12
1.7 Calcul de la structure électronique	14
1.7.1 le code de calcul SIESTA	14
1.7.2 le code de calcul VASP	16
1.8 Méthode "Nudged Elastic Band" (NEB)	17
2 Propriétés structurales et électroniques des agrégats à base de silicium, de fluor et d'oxygène $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$	20
2.1 Introduction	20
2.2 Paramètres de calculs	21

2.3	Phase préliminaire : étude des dimères Si_2 , SiF et SiO	22
2.4	Agrégats à base de silicium et de fluor Si_nF_m (Si_nF ($n=2-7$), SiF_m ($m=1-4$), Si_2F_m ($m=2-7$))	23
2.4.1	Agrégats Si_nF ($n=2-7$)	23
2.4.2	Agrégats Si_2F_m ($m=2-4$)	29
2.4.3	Agrégats SiF_m ($m=1-4$)	32
2.5	Agrégats à base de silicium et d'oxygène Si_nO_k	35
2.5.1	Agrégats Si_2O_k ($k=1-4$)	35
2.5.2	Agrégats SiO_k ($k=1-4$)	37
2.6	Les agrégats à base de silicium, fluor et d'oxygène SiF_mO_k	40
2.6.1	Énergie de formation	40
2.6.2	Conclusion	43
3	Etude du silicium en volume et en surface	44
3.1	Introduction	44
3.2	Structure cristalline de silicium	44
3.3	Structure des surfaces (100), (110) et (111)	45
3.4	Silicium en volume	47
3.4.1	Paramètre de maille	47
3.4.2	Propriétés électroniques	48
3.5	Modélisation de la surface $\text{Si}(001)$	49
3.5.1	Simulation d'une surface dans le cadre de la DFT	49
3.5.2	Relaxation de la surface parfaite $\text{Si}(001)$	50
3.5.3	Propriétés électroniques de la surface parfaite $\text{Si}(001)$	51
3.6	Reconstruction de la surface (001) de silicium	51
3.7	Conclusion	55
4	Adsorption des atomes F et Si sur la surface $\text{Si}(001)$	56
4.1	Introduction	56
4.2	Adsorption de F sur une surface parfaite de silicium $\text{Si}(001)$	57
4.2.1	Sites de haute symétrie	57
4.2.2	L'énergie d'adsorption	57
4.2.3	Stabilité de F sur la surface parfaite $\text{Si}(001)$	58
4.2.4	Analyse des structures électroniques	60
4.3	Adsorption de F sur la surface reconstruite $\text{Si}(001)$ -p(2×2)	63
4.3.1	Configurations géométriques d'adsorption	64
4.3.2	Propriétés électroniques du système F/ $\text{Si}(001)$ -p(2×2)	68
4.4	Adsorption de Si sur la surface $\text{Si}(001)$ -p(2×2)	69

4.4.1	Configurations géométriques d'adsorption	69
4.4.2	Propriétés électroniques du système Si*/Si(001)-p(2 × 2)	71
4.5	Conclusion	72
5	Étude de l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)	73
5.1	Introduction	73
5.2	Adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)	74
5.2.1	Adsorption dissociative	75
5.2.1.1	Structures électroniques	77
5.2.2	Adsorption non dissociative	78
5.2.2.1	Structures électroniques	81
5.2.3	Transfert de charge	81
5.3	Conclusion	82
6	Réactions de F et de SiF adsorbés sur la surface Si(001)-p(2×2)	83
6.1	Introduction	83
6.2	Détails de calcul	84
6.3	Migration de F sur la surface Si(001)-p(2×2)	85
6.4	Dissociation de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)	87
6.4.1	Co-adsorption de F et Si sur la surface Si(001)-p(2×2)	88
6.4.2	Chemin réactionnel de la dissociation de la molécule SiF	89
6.4.2.1	Décomposition dans le canal	89
6.4.2.2	Décomposition dans la rangée de dimères	90
6.5	Discussion et conclusion	92
	Conclusion générale	94

Table des figures

1.1	<i>Représentation schématique d'une fonction d'onde tout-électron Ψ et la pseudo-fonction d'onde Ψ_{pseudo} correspondante, avec le potentiel Coulombien externe V et le pseudo-potentiel V_{pseudo}.</i>	13
1.2	<i>Deux éléments constituent la force de la méthode NEB, F^{NEB} : la force du ressort F^s, le long de la tangente $\hat{\tau}_i$, et la force perpendiculaire en raison du potentiel F^\perp [51].</i>	18
2.1	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_2F. Pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_2 est aussi donné.</i>	23
2.2	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_3F, pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_3 est aussi donné.</i>	24
2.3	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_4F, pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_4 est aussi donné.</i>	25
2.4	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_5F, pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_5 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij}, entre deux atomes i et j sont notées par $ij=r_{ij}$.</i>	26
2.5	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_6F, pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_6 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij}, entre deux atomes i et j sont notées par $ij=r_{ij}$.</i>	26
2.6	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_7F, pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_7 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij}, entre deux atomes i et j de silicium sont notées par $ij=r_{ij}$.</i>	27

2.7	<i>Variations des distances moyennes Si-Si dans les agrégats Si_n et Si_nF en fonction de leurs tailles $n=2-7$.</i>	28
2.8	<i>Variation de l'énergie de liaison d'un atome de fluor et de silicium pour former les agrégats Si_{n+1} et Si_nF, respectivement en fonction de leurs tailles $n=1-6$. Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Theo.) sont représentés.</i>	29
2.9	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères des agrégats Si_2F_m ($m=2-4$).</i>	30
2.10	<i>Variation de la distance interatomique Si-Si dans les agrégats Si_2F_m ($m=1-4$) en fonction de nombre m d'atomes de fluor.</i>	32
2.11	<i>Structures géométriques des molécules SiF_m ($m=1-4$) et symétrie du groupe ponctuel. Les atomes Si sont en bleu et les atomes F sont en magenta.</i>	33
2.12	<i>Variations de la distance F-Si dans les molécules SiF_m en fonction de leurs tailles m ($m=1-4$).</i>	34
2.13	<i>Variation de l'énergie de liaison d'un atome F dans les molécules SiF_m ($m=1-4$) avec le nombre d'atomes de fluor m.</i>	35
2.14	<i>Structures géométriques des agrégats Si_2O_k ($k=1-4$), distances interatomiques en Å, le group ponctuel de symétrie et énergies relatives. Les atomes Si sont en bleu et les atomes O sont en rouge.</i>	36
2.15	<i>Variation de la distance interatomique Si-Si dans les agrégats Si_2O_k ($k=1-4$) avec l'augmentation du nombre k d'atomes d'Oxygène.</i>	37
2.16	<i>Énergie relative ΔE, groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des agrégats SiO_k ($k=1-4$). L'atome Si sont en bleu et les atomes O sont en rouge.</i>	38
2.17	<i>Variations de la distance Si-O dans les molécules SiO_k en fonction de leurs tailles k ($k=1-4$).</i>	39
2.18	<i>L'énergie de liaison d'un atome O par les agrégats SiO_k ($k=1-4$).</i>	39
2.19	<i>Structures géométriques des molécules SiF_mO_k ($m,k=1-2$) et groupes ponctuels de symétrie. Les distances interatomiques sont en Å. Les sphères bleu, magenta et rouge représentent Si, F et O, respectivement.</i>	41
3.1	<i>La structure diamant du silicium.</i>	45
3.2	<i>Principales surfaces issues de la structure cristalline de type diamant : (a) surface (100); (b) surface (111); (c) surface (110). Les atomes de chaque plan sont repérés par leur numéro.</i>	46
3.3	<i>Les directions de clivage pour une tranche de silicium (100) et (111) [72]</i>	46
3.4	<i>Variation de l'énergie totale du silicium diamant en fonction du paramètre de maille pour les deux approximations LDA et GGA.</i>	47

3.5	<i>Structure de bands du silicium calculée par les deux approximations LDA (en noire) et GGA (pointillé en bleu).</i>	48
3.6	<i>Densités d'états s,p, d et totale du silicium calculées avec l'approximation LDA. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi (E_F)</i>	49
3.7	<i>Vue schématique du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter la surface Si(001).</i>	50
3.8	<i>(a) Densités d'états partielles s, p et d d'un plan de surface. (b) Densités d'états totales d'un atome de surface et un atome du volume. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi (E_F).</i>	51
3.9	<i>Vue de dessus des différentes reconstructions les plus fréquemment rencontrées de la surface Si(001). Les cercles blancs et gris indiquent les atomes du plan de surface et les cercles noirs ceux des atomes du plan de sub-surface. Les grands cercles blancs et gris sont aussi utilisés pour montrer les atomes ondulés (buckling) vers le haut et vers le bas de la surface, respectivement. Surface non reconstruite (a), surface reconstruite (2×1) avec dimères symétriques (b), surface reconstruite avec dimères asymétriques $p(2 \times 1)$ (c), surface reconstruite $p(2 \times 2)$ avec alternance de dimères ondulés (d), surface reconstruite $c(4 \times 2)$ avec alternance de dimères ondulés dans et entre les rangées (e).</i>	53
3.10	<i>Panneaux A et B : Vues de côté et de dessus, respectivement des dimères de surface (sphères vertes) et des atomes de la deuxième et la troisième couches (sphères bleues) pour les quatre reconstructions discutées ci-dessus. Toutes les distances interatomiques sont en Å. Panneau C : Stabilité énergétique des surfaces de silicium, les chiffres entre parenthèses sont les différences d'énergies citées dans la référence [92].</i>	54
4.1	<i>Représentation des sites de haute symétrie pour l'adsorption de F sur la surface parfaite Si(001) : T ("top"), H ("hollow"), B1 ("bridge1"), B2 ("bridge2").</i>	58
4.2	<i>Configurations finales de l'adsorption d'un atome de fluor sur la surface parfaite Si(001), les atomes sont représentés en bleu pour le silicium et en magenta pour le fluor. ΔE est la différence d'énergie par rapport à la configuration la plus stable (B1).</i>	59
4.3	<i>Densités d'états électroniques de l'atome de fluor dans le cas du système de référence (ref) ainsi qu'après son adsorption sur les différents sites de haute symétrie. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.</i>	61
4.4	<i>Densités d'états électroniques d'un atome Si de surface pure ainsi qu'après adsorption de F sur les différents sites de haute symétrie. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.</i>	61

4.5	<i>(a), (b), (c), et (d) Densité d'états partielles projetées (LPDOS) sur l'atome de fluor ainsi que sur celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour les quatre sites d'adsorption B1, T, H, et B2 respectivement. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.</i>	62
4.6	<i>(a) Vues de dessus et de côté de la surface Si(001)-p(2×2), l'axe x (y) est perpendiculaire (parallèle) aux rangées de dimères, tandis que l'axe z est selon de la direction [001]. Pour distinction, les atomes des dimères relaxés sont représentés par sphères vertes. (b) Vue schématique de la cellule périodique utilisée dans l'étude de l'adsorption de F sur la surface Si(001)-p(2 × 2).</i>	63
4.7	<i>Densité d'états locale projetée sur les deux atomes "up" et "down" de la surface, le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi E_F.</i>	64
4.8	<i>(a) Les sept sites de départ de l'adsorption de l'atome F sur la surface de Si(001)-p(2 × 2) avec vue de côté (panneau du haut) et de dessus (panneau du bas). (b) Distribution spatiale bidimensionnelle de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface du système de référence.</i>	65
4.9	<i>(a), (b) and (c) configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome F sur la surface Si(001). Les sphères bleues et magenta représentent les atomes de Si et de F, respectivement. Panneau du bas : distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome F.</i>	67
4.10	<i>(a), (b) et (c) Densités d'états partielles projetées sur l'atome F et l'atome Si plus proche voisin de la surface pour les trois configurations a, b et c de l'adsorption F sur la surface Si(001)-p(2×2) [figure 4.9], respectivement. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.</i>	68
4.11	<i>Panneau A : configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome Si* sur la surface Si(001)-p(2×2). Les sphères bleues et jaunes représentent les atomes de Si et Si*, respectivement. Panneau B : distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de Si*. Panneau C : densités d'états locales projetées sur l'atome Si* ainsi que sur les atomes de surface les plus proches voisins pour les trois configurations d'adsorption obtenues. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.</i>	70
5.1	<i>(a) Vues de dessus (en haut) et de côté (en bas) de la surface Si(001)-p(2×2). (b) Les différentes orientations de la molécule SiF dans les configurations de départ. (c) La supercellule utilisée dans cette étude.</i>	75

5.2	<i>(a) et (b) : Représentation des deux configurations de départ (en haut : vue de profil. En bas : vue de dessus) qui conduit à l'adsorption dissociative de la molécule SiF sur la surface Si(001).</i>	77
5.3	<i>(a) Configuration d'adsorption dissociative obtenue après l'optimisation des deux sites d'adsorption de la figure 5.2. Les sphères bleue, magenta et jaune représentent les atomes du substrat, de fluor et l'atome Si* de la molécule SiF, respectivement. (b et c) Distributions spatiales 2D de la densité de charge électronique dans un plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et Si*, respectivement. (d) Densités d'états (LDOS) projetées sur les atomes de la molécule F et Si* ainsi que ses plus proches voisins de la surface. Pour tous les LDOS tracées, l'énergie de Fermi E_F est mise à zéro.</i>	78
5.4	<i>Panneau A : les configurations de l'adsorption non-dissociative de la molécule SiF sur la surface Si(001). Les sphères bleue, magenta et jaune représentent les atomes du substrat, le fluor et l'atome Si de la molécule SiF, respectivement. Panneau B : Distributions spatiales 2D de la densité de charge électronique dans un plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et Si*, respectivement. Panneau C : Densités d'états (LDOS) projetées sur les atomes de la molécule F et Si* ainsi que ses plus proches voisins de la surface. Pour toutes les LDOS tracées, le niveau de Fermi se trouve à zéro.</i>	80
6.1	<i>Profil énergétique du chemin de migration de l'atome de fluor initialement en position "top-up" sur la surface Si(100)-p(2 × 2). (a) migration intra-dimères. (b) migration inter-dimères. L'énergie du système dans lequel l'atome F est adsorbé sur le site "top-up" est fixée à 0 eV. Les positions subséquentes de l'adatome F le long du chemin de migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.</i>	86
6.2	<i>Profil énergétique du chemin de migration de l'atome de fluor initialement en position "top-up" sur la surface Si(100)-p(2 × 2). (a) Migration "up-down". (b) Migration "up-up" . L'énergie du système dans lequel l'atome F est adsorbé sur le site "top-up" est fixée à 0 eV. Les positions subséquentes de l'adatome F le long du chemin de migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.</i>	88

6.3	<i>Configurations optimisées de la coadsorption de deux atomes Si et F sur la surface Si(001). L'atome de fluor est en magenta, l'adatome Si est dessiné avec une sphère jaune, les sphères bleues représentant les atomes du substrat. Pour chaque configuration nous avons représenté une vue côté (panneau du haut) et une vue de dessus (panneau du bas).</i>	90
6.4	<i>Profil énergétique de décomposition de la molécule SiF de la configuration A-1 vers : (a) le site "top-down" (FS1) [b] le site "top-up" de la rangées adjacente (FS2). Les positions subséquentes de l'atome F durant la migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). Les sphères bleues, jaune et roses représentent respectivement les atomes Si, Si* et F. IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.</i>	91
6.5	<i>Profil énergétique de décomposition de la molécule SiF à partir de : (a) la configuration A-3. (b) la configuration A-5. Les sphères bleues, jaune et roses représentent respectivement les atomes Si, Si* et F. IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.</i>	92

Liste des tableaux

2.1	<i>Distances interatomiques (r_e) et énergies de liaisons (E_l) des dimères Si_2, SiF et SiO. Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Théo.) disponibles sont indiqués.</i>	22
2.2	<i>Transfert de charge en électron du fluor et des atomes de Si les plus proches voisins dans les agrégats Si_nF ($n=1-7$).</i>	29
2.3	<i>Distances interatomiques (d_{Si-F}), énergies de liaison (E_l) et angle Si-F-Si des molécules SiF_m ($m=1-4$). Les résultats expérimentaux et théoriques disponibles sont indiqués pour comparaison.</i>	33
2.4	<i>Energie de liaison et de formation normalisée pour une cible de silicium.</i>	42
2.5	<i>Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si et F.</i>	42
2.6	<i>Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si et O.</i>	43
2.7	<i>Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si, F et O.</i>	43
4.1	<i>Energie d'adsorption (E_{ads}) et distance interatomique (d_{Si-F}) entre l'atome F adsorbé et ses plus proches voisins de la surface pour les quatre sites de haute symétrie. Les résultats théoriques (Théo.) d'études faites par ailleurs sont également indiqués.</i>	59
4.2	<i>Energie d'adsorption (E_{ads}), longueur de liaison Si-F (d_{Si-F}), longueurs des liaisons des dimères (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulations (θ) des différentes configurations d'adsorption de F sur la surface $Si(001)$-p(2×2). D'autres résultats théoriques (Théo.) sont indiqués.</i>	67
4.3	<i>Energie d'adsorption (E_{ads}), distance interatomique entre l'adatome (Si^*) et les atomes de surface plus proches voisins de F (d_{Si^*-Si}), liaison dimère (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulation des deux dimères (θ) des différentes configurations d'adsorption de Si^* sur la surface $Si(001)$-p(2×2). D'autres résultats théoriques (Théo.) sont indiqués.</i>	71

5.1	<i>Energie d'adsorption (E_{ads}), longueur des liaisons Si-F (d_{Si-F}), distances interatomiques entre l'atome Si^* de la molécule et les atomes de surface (d_{Si^*-Si}), longueurs de liaisons des deux dimères (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulation θ des différentes configurations d'adsorption et celle du système sans interaction. Les notations "ref" et "diss" désignent respectivement le système sans interaction (référence) et la configuration de l'adsorption dissociative.</i>	76
5.2	<i>Transfert de charge en électron sur les deux atomes Si^* et F de la molécule ainsi que sur la molécule SiF dans les différentes configurations de l'adsorption et celui du système sans interaction. Les notations "ref" et "diss" désignent respectivement la configurations de référence et la configuration de l'adsorption dissociative. Si^* est l'atome de silicium de la molécule SiF.</i>	82

Introduction générale

Le développement de l'industrie des semi-conducteurs est associé à la loi de Moore qui a été proposée par le cofondateur de Intel, Gordon Moore, en 1965 [1], dans laquelle il prédisait que le nombre de transistors par puce double tous les 18 mois. Cette loi a été vérifiée grâce aux innovations technologiques qui ont permis une miniaturisation des circuits et d'accroître le nombre de composants par puce.

Parmi les étapes élémentaires de fabrication des circuits intégrés, la gravure par plasma constitue l'une des clefs de leurs miniaturisation car, lorsque la dimension des motifs décroît vers des échelles nanométrique, la gravure plasma doit relever de nombreux défis. En effet, pour certaines applications de la microélectronique, il est nécessaire de former par gravure des tranchées étroites et profondes. Comme par exemple, la création des vias servant à relier les transistors, des ratios profondeur sur largeur des motifs de l'ordre de 70 :1 sont requis [2]. Ceci rend le processus de gravure de plus en plus difficile, et, exige bien entendu une connaissance très approfondie des mécanismes impliqués dans ces processus.

De nos jours, le silicium reste le semi-conducteur le plus utilisé dans la fabrication des composants de la microélectronique. Plus de 90 % de composants électroniques sont à base de silicium ou de ses composés (Si-Ge, Si-C,..). Le choix du silicium par l'industrie de la microélectronique est dû à deux facteurs : d'une part pour ses caractéristiques et d'autre part, on le trouve abondamment dans la nature et il est facilement exploitable.

La gravure par plasma s'appuie sur l'utilisation d'un gaz qui, lorsqu'il est à l'état plasma, produit des espèces neutres et ioniques qui ont tendance à réagir avec la surface pour désorber de la matière. Les particules neutres qui s'adsorbent sur la surface créent des liaisons chimiques avec les atomes du substrat et peuvent par conséquent créer des espèces volatiles qui désorbent de la surface, c'est ce qu'on appelle la gravure chimique. Quant aux ions énergétiques accélérés, ils peuvent soit pulvériser les atomes non adsorbés du substrat en leur communiquant leurs énergies, c'est la pulvérisation physique, soit provoquer la désorption des sites occupés dont l'énergie de liaison avec les autres atomes de substrat est affaiblie, c'est ce qu'on appelle la gravure assistée par les ions. Cette synergie de gravure associant des éléments neutres chimiquement actifs et des ions énergétiques a été bien illustrée à travers l'expérience de Coburn et Winters [3] dans laquelle ils ont trouvé une vitesse de gravure considérablement améliorée en

combinant les deux procédés.

La gravure profonde du silicium est généralement réalisée à partir d'un plasma fluoré (SF_6 par exemple) conduisant à la formation des produits de réaction volatiles SiF_x ($x=1-4$). Cependant, les réactions de surface étant limitées, la vitesse de gravure diminue grandement, rendant ainsi le procédé trop lent pour la gravure efficace sur plusieurs centaines de micromètres de profondeur. Pour pallier ces limitations, des études expérimentales ont examiné la possibilité de passiver les parois pour prévenir la gravure latérale.

Cette passivation peut avoir lieu soit simultanément à la gravure dans des plasmas SF_6/O_2 (procédé cryogénique) ou en alternance dans des plasmas de SF_6 et de C_4F_8 (procédé Bosch). En pratique, la protection latérale des parois simultanément à la gravure n'est pas parfaite, il faut tout de même refroidir le substrat pour «geler» l'activité chimique de la surface, d'où l'appellation procédé cryogénique [4].

La gravure avec passivation des parois consiste à avoir recours à un seul plasma dans lequel le silicium est gravé par le fluor et une couche protectrice se dépose sur les parois par formation d'un oxyde. Ceci peut être réalisé dans un mélange de SF_6 et de O_2 , ce qui permet la présence de F pour la gravure et la formation d'une couche de SiO_xF_y (10 à 20nm) sur les parois [5], [6–8].

Toutefois, les procédés de gravure utilisés aujourd'hui en microélectronique, déjà anciens, présentent des difficultés à faire face aux exigences croissantes liées à la diminution des dimensions des motifs, d'où la nécessité de développer de nouveaux procédés basés sur une meilleure connaissance de la physico-chimie des mécanismes réactionnels de gravure. Le développement de modèles de gravure plus élaborés nécessite la compréhension de manière plus fine les mécanismes réactionnels de surface en prenant en compte aussi bien les aspects physiques (cristallographie, interaction ion-matière, diffusion des espèces) que chimiques.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail entre dans un cadre général de développement d'un simulateur multi-échelle de la gravure profonde du silicium par plasma fluoré. Cette approche se divise en deux parties différentes :

1. Une étude à l'échelle atomique, avec les deux codes de calcul : SIESTA (de l'anglais "Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms") et VASP (de l'anglais "Vienna Ab-initio Simulation Package") qui va permettre d'évaluer les énergies dans les processus d'adsorption et de désorption des espèces neutres qui interagissent avec les atomes de la cible (les résultats présentés dans notre thèse).

2. Une étude avec le modèle de surface à l'échelle micrométrique basée sur la méthode Monte-Carlo cellulaire. Dans ce modèle, les paramètres de sortie du modèle *ab-initio* (énergie d'adsorption, énergie de désorption et l'énergie d'activation) seront utilisés comme paramètres d'entrée dans le modèle de surface développé au sein de l'institut des Matériaux Jean Rouxel

de l'université de Nantes.

Dans notre travail, nous présenterons l'étude des propriétés structurales et électroniques des différentes interactions entre le fluor, l'oxygène et le silicium à l'échelle atomique. Dans la première partie, nous étudierons les interactions entre les trois éléments (F, O et Si) sous forme d'agrégats $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ ($n=1-7$; $m=1$ et $n=1,2$; $m, k=1-4$). La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption des atomes F, Si et de la molécule SiF sur la surface du silicium Si(001).

Cette thèse est divisée en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous ferons une revue plus ou moins globale du cadre théorique sur lequel reposent nos calculs *ab-initio*.

Le second chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques des agrégats à base de silicium, fluor et d'oxygène $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ ($n=1-7$; $m=1$ et $n=1,2$; $m, k=1-4$).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude préliminaire concernant le silicium en volume et en surface afin de valider les pseudopotentiels utilisés.

Le quatrième et le cinquième chapitre présentent une étude détaillée de l'adsorption du fluor et du silicium atomique ainsi que de la molécule SiF sur la surface Si(001). L'objectif principal de ces deux chapitres est de pouvoir établir une cartographie des sites atomiques actifs présents en surface et de déterminer les structures stables dans ces réactions. Ceci permet d'évaluer l'énergie d'adsorption associée en fonction des différentes configurations d'équilibre obtenues pour chaque espèce sur la surface Si(001).

Dans le chapitre six, nous présenterons les résultats du calcul NEB (Nudged Elastic Band) concernant les barrières de migration de l'atome de fluor d'un site d'adsorption à un autre, ainsi que la dissociation de la molécule SiF sur la surface Si(001).

Enfin, dans la conclusion générale, nous rappellerons brièvement les résultats les plus marquants de ce travail, ainsi que les perspectives pour poursuivre cette étude à moyen terme.

Chapitre 1

Cadre théorique des calculs *ab-initio* et méthodologie

1.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. L'étude de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger. L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de part sa simplicité, a marqué une étape importante dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des solides. La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne, dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

De nombreuses méthodes de calculs de structures électroniques ont été développées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi-empiriques et les méthodes de premiers principes ou *ab-initio* basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres. Avec l'important progrès de l'outil informatique, les méthodes *ab-initio* permettent, en des temps raisonnables, de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes.

Dans ce présent travail, afin d'étudier les propriétés physiques du silicium en présence du fluor et de l'oxygène, nous avons utilisé les deux codes de calcul *ab-initio*, SIESTA et VASP. Dans ce qui suit, nous rapporterons les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

1.2 Problème de N corps

Le problème général dans l'étude des solides est de déterminer toutes les propriétés de ses particules (noyaux + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1.1)$$

où $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde et H l'hamiltonien moléculaire qui est défini comme étant la somme de deux opérateurs à savoir T et V , qui représentent respectivement la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes.

L'Hamiltonien peut être décomposé sous la forme :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (1.2)$$

Où T_N décrit l'énergie cinétique des noyaux composants le système, T_e l'énergie cinétique des électrons du système, V_{NN} , V_{eN} et V_{ee} présentent les interactions coulombienne noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron respectivement.

Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement et ceci rendant extrêmement difficile la résolution de l'équation de Schrödinger, d'où le recours à quelques approximations que nous exposerons dans ce qui suit.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation à faire est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [9]. Elle consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, sachant que les électrons répondent instantanément au changement de la position des noyaux suite à la grande différence entre leurs masses respectives.

Ceci nous permet d'écrire H de la manière suivante :

$$H = H_e + H_N \quad (1.3)$$

Ces deux termes représentent dans l'ordre, l'Hamiltonien électronique et nucléaire.

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_N} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.4)$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{j=1}^{N_N} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^{N_N} \sum_{j>i}^{N_N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.5)$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations ; l'équation de Schrödinger nucléaire et électronique. Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires comme celles de Hartree [10] et de Hartree-Fock [11].

1.4 Approximations mono-électroniques

1.4.1 Approximation de Hartree

L'idée fondamentale de cette approximation (Hartree 1928 [10]) consiste à associer une fonction d'onde spécifique à chaque électron et à substituer le système de n électrons en interaction par le système de n électrons indépendants en mouvement dans un potentiel moyen. La fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r})$ sera alors donnée par le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\Psi(\vec{r}_i)$.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.6)$$

Dans cette approximation l'hamiltonien électronique global H_e s'écrit alors comme la somme directe des hamiltoniens monoélectroniques. L'équation de Schrödinger à une particule s'écrit alors sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Le potentiel V_{eff} est donné par la somme de l'interaction électron-noyaux V_{e-n} et d'un potentiel V_{e-e} dit de Hartree (ou du champ moyen), qui doit tenir compte des interactions électron-électron.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [11] a fait remarquer que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli, ce qui a comme conséquence de négliger un terme important : le terme d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [12] qui est antisymétrique dans l'échange de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree, un terme dit d'échange. Ce dernier a une forme intégrodifférentielle, il est non-linéaire et possède un caractère non local. Il s'ensuit que, même à ce stade, ces équations sont difficiles à résoudre numériquement surtout lorsque le système étudié comprend un grand nombre d'électrons, comme dans le cas des solides.

L'approximation de Hartree-Fock constitue tout de même une étape très importante pour une théorie plus élaborée et plus prometteuse, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), capable de fournir une description plus réaliste des interactions électrons-électrons.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [13] et Fermi [14, 15]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être d'écrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [16] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la DFT.

1.5.1 Approximation de Thomas-Fermi

Dans le modèle de Thomas et Fermi, un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz électronique homogène de densité constante $\rho(\vec{r})$ et sans interaction évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.8)$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.9)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus, dans sa version originale, il ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation. Cependant il a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [16] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique. Donc, le modèle de Thomas-Fermi a pu établir les bases nécessaires pour la formulation des théorèmes d'Hohenberg et Kohn, qui sont les piliers de la DFT.

1.5.2.1 Premier théorème

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} . A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (1.10)$$

avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.11)$$

où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

1.5.2.2 Deuxième théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental. Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité

électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (1.12)$$

où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (1.13)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.14)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$.

1.5.2.3 Équations de Kohn-Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [17] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.15)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$.

Le principe variationnel appliqué à l'équation (1.15) donne :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.16)$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.17)$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (1.18) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.18)$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham suivant :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.19)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.20)$$

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

1.5.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

1.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham [17] ont proposé la méthode LDA (Local Density Approximation) en vue d'approximer la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Le cheminement vers la densité locale est établi sur le modèle du gaz d'électrons uniforme, et représente l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Pour un système non polarisé, celle-ci s'écrit comme :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.21)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule du gaz homogène. Cette dernière est la somme de deux contributions : La première concerne l'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$, quant à la deuxième, elle est relative à la corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.22)$$

L'apport de l'échange électronique est donné par la fonctionnelle d'échange établie par Dirac [18] :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Il faut signaler qu'il existe une formulation semblable pour les corps magnétiques (polarisés), en prenant en compte la densité de spin pour chaque direction de spin, on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

Il existe une multitude de formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation en LDA. Parmi elles on trouve : celle de Hedin et Lundqvist [19], von Barth et Hedin [20], Janak [21], Ceperley et Alder [22] paramétrisée par Perdew et Zunger [23], Vosko, Wilk et Nusair [24], Lee, Yang et Parr [25] et Perdew-Wang [26]. A noter que ces fonctionnelles ont été obtenues sans avoir eu recours à des paramètres empiriques.

Malgré le fait que la LDA soit de conception très simple, elle permet néanmoins d'obtenir en général des résultats plus ou moins satisfaisants. Cependant, cette approche atteint ses limites quand il s'agit de l'étude des métaux de transition, notamment dans le cas de la série "3d".

1.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA pose un certain nombre de problèmes qui incombent certainement au fait que cette approche est fondée sur l'homogénéité de la densité électronique, et les systèmes atomiques ou moléculaires ne présentent pas vraiment de similitudes avec un gaz d'électrons uniforme, le plus souvent la densité électronique pour ces systèmes présente une dépendance spatiale. C'est pourquoi il faut changer de conception et tenir compte de l'inhomogénéité de la répartition des électrons. C'est la vocation de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette méthode, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.24)$$

où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est aussi une fonctionnelle de la densité locale et de son gradient.

Comme dans le cas de la LDA, il existe également une généralisation de la GGA aux systèmes polarisés, où le spin introduit un degré de liberté supplémentaire. Le terme E_{xc} se réécrit donc comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.25)$$

De nombreuses paramétrisations existent pour construire une forme analytique de la fonctionnelle f_{xc} . A titre indicatif, on peut en citer celles mises en avant par Perdew [27], Becke [28], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [29], et par Perdew, Burke et Ernzerhof [30, 31].

1.5.3.3 Au delà de l'approximation GGA

L'approche GGA n'est toujours pas suffisante, dans certain cas, pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développés : i) Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) [32–34] font ainsi intervenir dans les équations, le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires. ii) Les fonctionnelles dites "hybrides" ont été mises au point. La démarche consiste à combiner l'échange et de corrélation obtenu dans le contexte des méthodes GGA ou m-GGA, et l'échange exacte du modèle de Hartree-Fock. Les fonctionnelles ainsi construites sont notées H-GGA ou H-m-GGA, par référence à Hybrid GGA fonctional et Hybrid meta-GGA fonctional respectivement. C'est Becke [35] qui a introduit et adopté cette approche en 1993 pour définir cette nouvelle classe de fonctionnelles. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP (Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr) dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (1.26)$$

dans laquelle E_x^{B88} représente la fonctionnelle de Becke [28] qui est de type GGA, et E_c^{LYP} est celle de Lee, Yang et Parr [25]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [29] peut être aussi utilisée, et la fonctionnelle hybride qui lui correspond est B3PW91.

Les paramètres a,b et c qui valent respectivement 0.20, 0.72 et 0.81 sont ajustés sur les énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, et les affinités protoniques.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation constitue la seule approximation dans le cadre de la DFT, mais pour des soucis d'optimisation des temps de calcul et de l'espace mémoire, d'autres approximations sont nécessaires. Dans la partie suivante, nous exposerons par conséquent une approche présentant un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, et qui est fondée sur le concept de pseudo-potentiel.

1.6 Méthode des pseudo-potentiels

L'approximation pseudo-potentiel est basée sur le fait que les électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement chimique de l'atome auquel ils appartiennent, on considère alors que leur contribution à l'énergie de liaison reste inchangée et ceci que l'on forme, à partir

d'atomes isolés, une molécule ou un cristal. Ainsi pour le calcul de l'énergie totale d'un système, seuls les électrons de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham. Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hellmann en 1934 [36].

Le terme coulombien de l'équation de Schrödinger est remplacé par un potentiel effectif (pseudo-potentiel), afin de rendre pratique l'usage des ondes planes. La génération d'un pseudo-potentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudo-potentiel soient égales aux énergies atomiques réelles ou "tous-électrons" à partir d'un certain rayon de coupure de cœur r_c (voir figure 1.1).

L'hypothèse principale est alors d'admettre que le pseudo-potentiel construit pour un atome donné est transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus restent corrects si l'atome est placé dans un certain environnement chimique. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car il faut estimer un rayon de coupure convenable et choisir les électrons pouvant être considérés comme chimiquement inertes (cœur et semi-cœur). En général, il est préférable et même recommandé de tester le pseudo-potentiel dans des environnements bien connus pour vérifier s'il reproduit bien les résultats auxquels on s'attend. Il y a plusieurs types des méthodes

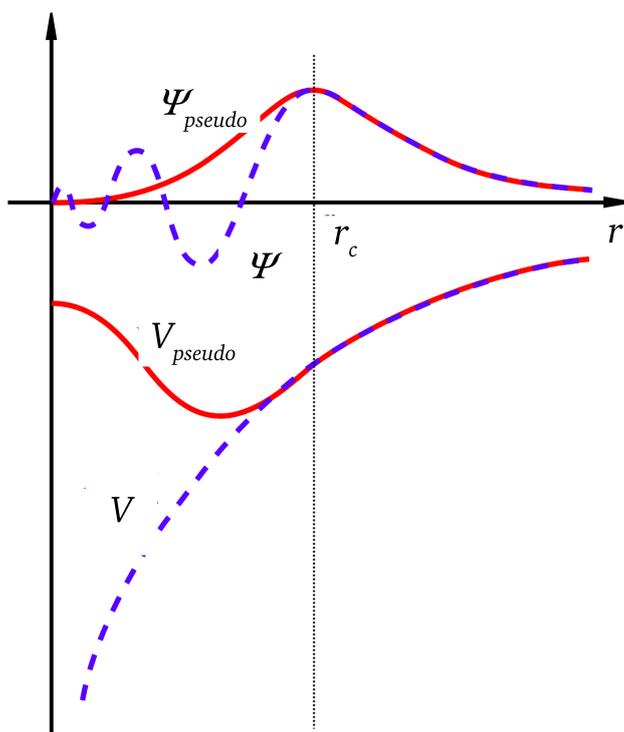


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une fonction d'onde tout-électron Ψ et la pseudo-fonction d'onde Ψ_{pseudo} correspondante, avec le potentiel Coulombien externe V et le pseudo-potentiel V_{pseudo} .

des pseudo-potentiels qui sont mises en oeuvre numériquement, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires comme par exemple les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [37], puis utilisés par la méthode de Troullier et Martins [38, 39], les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [40] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves en anglais) [41].

1.7 Calcul de la structure électronique

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn-Sham numériquement, il est indispensable de choisir une base, pour décrire les fonctions d'ondes mono-électroniques $\psi_i(\vec{r})$, comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de cette base.

En général, les différents codes de simulation utilisent deux types de bases : une base d'ondes planes et une base d'orbitales localisées. Pour les codes utilisant la base les ondes planes, on peut citer les logiciels PW, SCF, ABINIT et VASP, et pour ceux qui utilisent une base d'orbitales localisées, on citera le code GAUSSIAN et le code SIESTA.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux codes de calculs ab-initio basés sur l'approximation de pseudo-potentiel : SIESTA [18, 42, 43] et VASP [44, 45]. La différence entre ces deux codes réside dans le choix des fonctions de base utilisées pour développer l'équation de Kohn-Sham ainsi que le type des pseudo-potentiels utilisés.

Le code SIESTA utilise des bases d'orbitales atomiques ainsi que le pseudopotentiel développé par Troullier-Martins [39], tandis que le second code, VASP, utilise trois types de pseudopotentiels différents, les pseudopotentiels à conservation de norme, les pseudopotentiels ultra-doux et les combinaisons de pseudopotentiels et d'ondes augmentées linéarisées.

1.7.1 le code de calcul SIESTA

Le code SIESTA est basé sur la DFT et fait usage des pseudo-potentiels à norme conservée. Il permet des calculs statiques et/ou dynamiques. La base utilisée pour la projection des orbitales de Kohn-Sham est une base localisée, construite à partir d'une combinaison d'orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les atomes. Cette caractéristique permet une description rapide et efficace de la représentation matricielle de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. La résolution des équations de Kohn-Sham est rendue possible, soit par la méthode de diagonalisation de l'Hamiltonien, soit par une approche plus locale dite méthode d'ordre N. Le code SIESTA utilise une base composée d'orbitales atomiques numériques. Celles-ci sont formées par le produit d'une fonction radiale numérique et d'une harmonique sphérique. Pour un atome I, situé à la position \vec{R}_I ,

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = \phi_{lm}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (1.27)$$

où $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}$, $r = |\vec{r}|$ et $\hat{r}_I = \vec{r}_I/r$, $Y_{lm}(r)$ désigne une harmonique sphérique et n , l et m , sont respectivement, les nombres quantiques, principal, orbital et magnétique. L'avantage est que les bases sont complètement flexibles, l'utilisateur est libre d'introduire les bases atomiques qu'il souhaite, les seuls facteurs limitant étant : i) que les fonctions doivent être de type atomique et ii) que chaque orbitale devient strictement nulle à partir d'un certain rayon de coupure r_c . En effet, les fonctions d'ondes localisées sont construites dans une sphère de rayon r_c où elles s'expriment seulement en termes des orbitales atomiques contenues dans cette sphère. Le choix de ce rayon de coupure de la sphère de localisation est primordial et il convient d'être extrêmement prudent quant à la fiabilité du résultat obtenu.

Les orbitales atomiques sont construites sur un principe de localité, c'est-à-dire que les propriétés d'une région du cristal ne sont pas perturbées par les régions situées loin de celle-ci. Dans ces conditions, les bases localisées doivent être suffisantes pour développer les fonctions d'ondes électroniques d'un système. L'avantage des bases localisées est de permettre une résolution rapide des équations de Kohn-Sham. En effet, comme la base est localisée, le taux de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est relativement faible et de nombreux éléments de matrices d'Hamiltonien sont nuls, ce qui permet d'utiliser des algorithmes de diagonalisation efficaces. Pour respecter ces conditions de localité, les PAO (Pseudo Atomic orbitals) sont calculées pour un atome isolé et dont les électrons sont confinés dans une sphère dure centrée sur le noyau. Cette contrainte entraîne un décalage en énergie par rapport au système libre, appelé ΔE_{PAO} . La localisation des différents PAO est imposée à l'aide de ΔE_{PAO} qui définit le rayon de confinement (plus ΔE_{PAO} est petit, plus le rayon de localisation des orbitales est grand et les calculs sont rigoureux).

Junquera et al [42] ont exploré les performances de différentes bases d'orbitales atomiques numériques sur différents systèmes condensés. Les bases ont été optimisées par rapport à la précision des résultats et à l'efficacité des calculs. Ces auteurs ont adopté la nomenclature de la chimie quantique et ont établi une hiérarchie entre les bases allant de fonction simple ζ (SZ) à des fonctions multiples ζ . Une base simple ζ (SZ) possède une seule fonction radiale par canal de moment angulaire l . Elle est réservée uniquement aux états de valence qui sont effectivement occupés. Concernant la flexibilité radiale de la SZ, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction radiale par canal : double ζ (DZ). La flexibilité angulaire est obtenue en générant des orbitales de polarisation (polarization orbitals) pour avoir des canaux (shells) de moments angulaires plus élevés. Ce comportement est décrit par un polynôme qui tend doucement vers zéro à l'origine tel que :

$$\phi_l^{2\zeta} = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l(r) & \text{si } r > r_l^s \end{cases} \quad (1.28)$$

a_l et b_l sont fixés en imposant la continuité de la fonction et de la pente en r_l^s . Les orbitales de polarisation proviennent de la résolution d'une équation de Kohn-Sham en présence d'un champ électrique extérieur (qui déforme la symétrie sphérique) en utilisant la théorie des perturbations. La configuration standard de SIESTA est une base de type (DZP), car elle représente souvent un bon compromis, entre des résultats bien convergés et un coût de calcul raisonnable.

1.7.2 le code de calcul VASP

Une partie de mon travail est élaboré avec le code VASP. Dans cette section nous donnerons une description succincte et concise du mode de fonctionnement du VASP. Un aperçu concernant tous les algorithmes implémentés peut être trouver dans la référence [46].

En générale, VASP minimise l'énergie totale d'un système en résolvant de manière itérative les équations de Kohn-Sham. Comme première étape, le code fait appel aux positions atomiques à partir desquelles une densité de charge initiale est générée sur la base des orbitales atomiques. Les fonctions d'onde sont initialisées aléatoirement, et ainsi pendant les premières phases du cycle auto-cohérent (self-consistency cycle), la densité de charge est maintenue fixe en attendant que les fonctions d'onde deviennent cohérentes. À partir de cette densité de charge initiale, un potentiel qui permet d'obtenir les valeurs propres et les fonctions d'onde raffinées par un schéma de minimisation résiduel (residual minimization scheme with direct-inversion-in-iterative-subspace(RMM-DIIS)), est construit. De ces fonctions d'onde, l'énergie totale et une nouvelle densité de charge seront calculées et serviront d'entrée pour l'itération suivante. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante sur l'énergie soit obtenue. Une fois le cycle auto-cohérent achevé, les forces de Hellmann-Feynman s'appliquant sur les atomes peuvent être évaluées et utilisées pour mettre à jour les positions atomiques. Nos calculs de relaxation atomique ont été faits en imposant un critère de convergence sur les forces qui est de l'ordre de 0.01 eV/Å. Ce qui signifie que le calcul ne s'arrêtera qu'une fois toutes les forces inférieures aux critères en question.

Les fonctions d'onde de Kohn-Sham $\psi_{i,\mathbf{k}}(\vec{r})$ sont projetées sur une base d'ondes planes associée à des conditions aux limites périodiques :

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{k} + \vec{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\vec{r}}, \quad (1.29)$$

où \vec{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin (ZB) et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque. Ceci permet de traiter efficacement le système à l'aide de la méthode des super-cellules. Les positions des atomes ainsi que les vecteurs de base de la super-cellule qui est répétée périodiquement dans les trois directions spatiales, doivent être spécifiés comme entrée (input). La densité de charge peut être alors obtenue par la transformée de Fourier des fonctions d'onde et

l'intégration à travers la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. L'échantillonnage de la première ZB (densité de points \vec{k}) se fait suivant le schéma de Monkhorst et Pack [47]. Nos calculs ont été faits avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ dans le cas du volume, et $8 \times 8 \times 1$ concernant les calculs de surface. Pour les agrégats, nous avons considéré uniquement le point Γ ($\vec{k}=0$). Ce choix de points \vec{k} répond à un compromis entre précision et temps de calcul. De manière à décrire correctement les électrons de cœur, de grandes valeurs de $(\vec{k} + \vec{G})$ sont nécessaires. Par conséquent, une base large d'ondes planes doit être considérée. Comme nous sommes dans le cadre de la méthode des pseudo-potentiels qui ne considère explicitement que les électrons de valence, alors l'énergie de coupure (cut-off energy) E_{cut} qui satisfait à la relation suivante :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}, \quad (1.30)$$

et qui détermine le nombre d'ondes planes essentielles pour décrire convenablement le système, peut être réduite. Au même titre que la densité de points \vec{k} , l'énergie de coupure E_{cut} est un paramètre important qu'il faudra manipuler prudemment afin d'obtenir une bonne précision des calculs. Ce paramètre n'affecte pas seulement la structure électronique mais il a aussi un impacte sur la précision des forces de Hellmann-Feynman.

1.8 Méthode "Nudged Elastic Band" (NEB)

La méthode "Nudged Elastic Band" (NEB) [48, 49] prévoit de déterminer le chemin réactionnel à énergie minimum (MEP : Minimum Energy Path) entre deux minima locaux. Cette méthode s'est révélée très efficace pour estimer les taux de transition, tels que les taux de réactions chimiques ou de diffusion d'un atome ou d'une molécule sur des surfaces métalliques [50]. L'idée consiste à interpoler un ensemble d'images, typiquement de l'ordre de 4 à 20, entre l'état initial et l'état final. Pour trouver le chemin réactionnel à énergie minimum, une interaction de ressort entre les images voisines est ajoutée, afin d'assurer la continuité de la trajectoire, imitant ainsi une bande élastique. On considère une bande élastique à $N+1$ images, dénotées $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$, dont les points d'extrémité, \mathbf{R}_0 et \mathbf{R}_N sont fixes, correspondant aux deux minima d'énergie, l'état initial et l'état final. Les $N-1$ images intermédiaires sont déterminées par une interpolation linéaire entre l'état initial et l'état final. La relaxation de ces images, afin de trouver la MEP, par la méthode NEB, s'effectue à travers un système de projection de forces ; la force de potentiel qui agit perpendiculairement à la bande, et la force du ressort qui agit le long de la bande. Pour effectuer cette projection, il est nécessaire d'estimer la tangente à la trajectoire au niveau de chaque image et à chaque itération au cours de la minimisation. Cette méthode se distingue des autres méthodes de bandes élastiques, qui assurent que les forces de ressort n'interfèrent pas avec la convergence de la bande élastique au MEP, et que la force réelle n'affecte pas la distribution des images le long de la MEP. La force totale NEB sur

chaque image i est définie par deux composantes indépendantes (figure 1.1) :

$$F_i^{NEB} = F_i^{s\parallel} - F_i^\perp \quad (1.31)$$

La première composante représente la force du ressort, qui est donnée par :

$$F_i^{s\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\tau}_i \quad (1.32)$$

où k est la constante de raideur du ressort, et τ_i la tangente locale normalisée à l'image i .

La deuxième composante la force réelle F_i^\perp donnée par :

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_\perp = \nabla E(\mathbf{R}_i) - \nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad (1.33)$$

où E_i est l'énergie de l'image i , $E(\mathbf{R}_i)$.

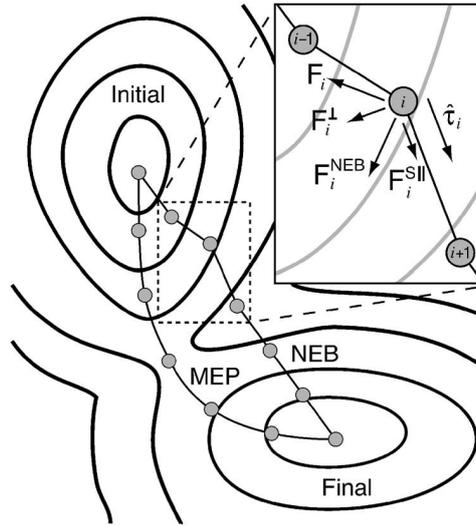


FIGURE 1.2 – Deux éléments constituent la force de la méthode NEB, F^{NEB} : la force du ressort F^s , le long de la tangente $\hat{\tau}_i$, et la force perpendiculaire en raison du potentiel F^\perp [51].

La tangente τ_i dans la méthode NEB, détermine la direction du déplacement de chaque image i pour trouver sa position d'équilibre. La tangente pour chaque image i est estimée à partir d'une des deux images adjacentes, ayant la plus haute énergie, \mathbf{R}_{i+1} ou \mathbf{R}_{i-1} . Le vecteur tangente τ_i est défini par [50] :

$$\tau_i = \begin{cases} \tau^+ & si & E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \\ \tau^- & si & E_{i+1} < E_i < E_{i-1} \end{cases} \quad (1.34)$$

où $\tau^+ = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ et $\tau^- = \mathbf{R}_{i-1} - \mathbf{R}_i$. Cette estimation est valable quand l'image i a une énergie plus faible que l'énergie d'une des deux images voisines ($i+1$ ou $i-1$). Dans le cas où l'image i se trouve dans un minimum ou dans un maximum, $E_{i+1} > E_i < E_{i-1}$ ou $E_{i+1} < E_i > E_{i-1}$, la tangente est estimée de la façon suivante :

$$\tau_i = \begin{cases} \tau^+ \Delta E_i^{max} + \tau^- \Delta E_i^{min} & si \quad E_{i+1} > E_i < E_{i-1} \\ \tau^+ \Delta E_i^{min} + \tau^- \Delta E_i^{max} & si \quad E_{i+1} < E_i > E_{i-1} \end{cases} \quad (1.35)$$

où

$$\Delta E_i^{max} = \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|) \quad (1.36)$$

et

$$\Delta E_i^{min} = \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|) \quad (1.37)$$

Le calcul NEB commence à partir d'une trajectoire initiale typiquement linéaire qui connecte l'état initial et l'état final. La convergence est atteinte lorsque la grandeur de la force sur l'ensemble des images est inférieure à la force maximale spécifiée (critère de convergence). La trajectoire d'énergie minimale peut passer par un ou plusieurs minima, en plus des deux minima à l'état initial et à l'état final. Ces derniers correspondent à des configurations intermédiaires stables. Cette trajectoire peut également passer par un ou plusieurs maxima, chacun correspondant à un point selle.

Chapitre 2

Propriétés structurales et électroniques des agrégats à base de silicium, de fluor et d'oxygène $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$

2.1 Introduction

Les interactions chimiques entre le silicium et le fluor jouent un rôle clé dans la fabrication des dispositifs électroniques. En général, les gaz fluorés sont les principaux gaz utilisés dans les procédés de gravure des matériaux semi-conducteurs. A ce jour, d'innombrables études expérimentales et théoriques de ces interactions ont été effectuées, principalement centrées sur les interactions qui ont lieu en surface ou à l'interface comme, par exemple, l'adsorption des halogènes sur les différentes surfaces du silicium [52–57].

Dans le but de comprendre les phénomènes d'interaction entre les atomes de fluor et d'oxygène avec les surfaces de silicium, nous nous sommes intéressés initialement à l'étude des petits agrégats à base de silicium, de fluor et d'oxygène. Une de nos motivations est de comparer ces agrégats mixtes aux agrégats purs du silicium déjà étudiés dans la littérature. Dans les systèmes mixtes, on s'attend à un transfert de charge électronique des atomes de silicium vers les atomes de fluor et d'oxygène ce qui devrait aboutir à des propriétés électroniques différentes de celles des agrégats purs de silicium.

Durant le processus de gravure, la formation des molécules SiF_m ($m=1-4$) joue un rôle très important. Un silicium entouré de quatre atomes de fluor, forme la molécule volatile SiF_4 , qui se détache de la matrice de la surface. Par ailleurs, la présence de l'oxygène conduit à la formation d'une couche de passivation SiF_mO_k qui protège les flancs du motif durant le processus de la gravure. Il est donc intéressant d'étudier les énergies de liaison et les relaxations des distances interatomiques Si-Si en présence du fluor et d'oxygène.

En pratique, peu d'études expérimentales et théoriques ont abordé les propriétés physiques

des agrégats à base de silicium et de fluor. Kaya *et al.* [52], ont étudié avec la spectroscopie photo-électronique PES (PhotoElectron Spectra) les agrégats de silicium dopés par un atome de fluor. Ils ont trouvé que l'atome F se lie au sommet avec un atome de silicium sans changer la forme de l'agrégat Si_n , et que l'électron migre de l'amas de silicium vers l'atome de fluor pour former la liaison Si-F. Les mêmes résultats ont été obtenus théoriquement par Kishi *et al.* [54] dans leur étude des agrégats Si_nF^- et Si_nF ($n=1 - 7$). Ils ont montré aussi que l'adsorption d'un atome F sur les agrégats Si_n conduit à un transfert de charge localisé sur la liaison Si-F.

2.2 Paramètres de calculs

L'étude des agrégats $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ est réalisée dans le cadre de la DFT en utilisant le code de calcul SIESTA. Ce code permet de réaliser des calculs périodiques, avec des orbitales développées sur une base localisée de type LCAO et des pseudopotentiels. Les énergies d'échange et de corrélation sont traitées dans le cadre de la LDA avec la fonctionnelle proposée par les deux auteurs Ceperley-Alder [22]. Les agrégats sont relaxés dans une supercellule cubique de côté 20 Å, assez large pour éviter toute interaction entre l'agrégat et son image. L'intégration numérique est réalisée avec une énergie de coupure optimale de 250 Ry. L'énergie totale a convergé à une tolérance de 10^{-4} eV. L'agrégat est ensuite relaxé en utilisant la méthode des gradients conjugués avec une tolérance sur les forces interatomiques de 10^{-3} eV/Å.

Durant ce travail, l'énergie de liaison d'un atome A dans la formation du composé $A_{n+1}B_mC_k$ (A, B et C pouvant être des atomes Si, F où bien O) est calculée conformément à la relation :

$$E_l(A \rightarrow A_nB_mC_k) = E(A_nB_mC_k + A) - E[A_{n+1}B_mC_k] \quad (2.1)$$

où $E(A_nB_mC_k + A)$ désigne l'énergie totale du système sans interaction formé par l'agrégat $A_nB_mC_k$ et l'atome A. $E[A_{n+1}B_mC_k]$ est l'énergie totale du composé final obtenu après association de l'atome A à l'agrégat $A_nB_mC_k$. Ainsi, une valeur positive de E_l apporte une stabilité au système ($A_nB_mC_k + A$) pour former l'agrégat $A_{n+1}B_mC_k$.

2.3 Phase préliminaire : étude des dimères Si_2 , SiF et SiO

Afin de valider les pseudo-potentiels utilisés, nous avons commencé par l'étude des propriétés physiques des dimères Si_2 , SiF et SiO . Les résultats de calcul des distances interatomiques et des énergies de liaison sont présentés dans le tableau 2.1. Dans le cas des dimères, la relation (2.1) de l'énergie de liaison peut s'écrire sur la forme suivante :

$$E_l = E_{ref} - E_{dimère}, \quad (2.2)$$

où E_{ref} est l'énergie d'un système formé par les deux atomes du dimère sans aucune interaction et $E_{dimère}$ est l'énergie totale de la structure d'équilibre du dimère.

Dimère	Distance interatomique $r_e(\text{Å})$			Energie de liaison $E_l(\text{eV})$		
	Ce travail	Théo.	Expt.	Ce travail	Théo.	Expt.
Si_2	2.27	2.25-2.32 [58]	2.25 [59, 60]	3.84	3.23 [61]	3.21 [59]
SiF	1.69	1.63 [54]	1.60 [62]	5.68	5.81 [63]	5.73 [64]
SiO	1.55	1.53 [65]	1.51 [66]	8.76	7.74-7.89 [67]	8.24 [62]

TABLE 2.1 – Distances interatomiques (r_e) et énergies de liaisons (E_l) des dimères Si_2 , SiF et SiO . Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Théo.) disponibles sont indiqués.

D'après les résultats du tableau 2.1, nous constatons que le calcul des distances interatomiques et des énergies des liaisons sont relativement en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques cités, ce qui justifie le choix des pseudopotentiels et les paramètres optimisés pour ce du travail.

2.4 Agrégats à base de silicium et de fluor Si_nF_m (Si_nF ($n=2-7$), SiF_m ($m=1-4$), Si_2F_m ($m=2-7$))

2.4.1 Agrégats Si_nF ($n=2-7$)

Afin d'étudier l'effet de l'atome de fluor sur la géométrie et la stabilité énergétique des agrégats purs de silicium, nous avons initialement étudié les agrégats Si_nF ($n=2-7$). Les géométries de ces agrégats sont obtenues à partir des différents isomères optimisés des agrégats purs de silicium Si_n ($n=2-7$), en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome de fluor. Pour chaque taille n , nous discuterons uniquement deux à trois géométries optimisées (les plus stables) et nous les comparerons à celles de l'état fondamental obtenues pour les agrégats purs de silicium Si_n .

Si_2F : La géométrie la plus stable pour l'agrégat Si_2F (Fig 2.1) est un triangle isocèle de symétrie C_{2v} et de longueurs de liaisons Si-F et Si-Si de 1.95 Å et 2.34 Å, respectivement. La même structure a été obtenue par Kishi *et al.* [54] comme état fondamental de cet agrégat, avec des distances interatomiques Si-F et Si-Si de 1.92 Å et 2.29 Å, respectivement. L'isomère de structure linéaire Si-Si-F de symétrie $C_{\infty v}$ a une énergie de 0.20 eV plus élevée que celle de l'état fondamental. Nous avons obtenu un autre isomère de la forme d'un triangle irrégulier de symétrie C_s qui est 0.34 eV supérieure en énergie par rapport à l'état fondamental. Notons que le dimère Si_2 a une longueur de liaison Si-Si de 2.27 Å et que l'adsorption de F sur l'agrégat Si_2 fait augmenter sa liaison Si-Si de 0.07 Å.

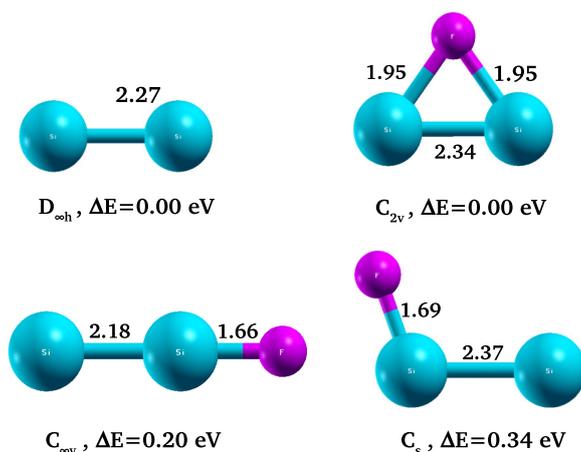


FIGURE 2.1 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_2F . Pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_2 est aussi donné.

Si₃F : L'agrégat Si₃ possède deux configurations géométriques quasiment dégénérées ($\Delta E=0.01$ eV) : un triangle isocèle de symétrie C_{2v} et un triangle équilatéral de symétrie D_{3h} (les distances interatomiques sont présentées sur la figure 2.2). Par ailleurs, l'adsorption de F sur Si₃ montre que l'isomère le plus stable de l'agrégat Si₃F a une structure plane de symétrie C_s et qu'il est formé par une liaison Si-F de longueur 1.66 Å proche à la liaison obtenue pour le dimère Si-F (1.69 Å) et un triangle irrégulier de côtés 2.21, 2.28, 2.42 Å. L'isomère sous forme de losange de symétrie C_{2v} est 0.32 eV plus élevé en énergie que la structure la plus stable. Dans cette structure, l'atome de fluor forme une liaison pontée de longueur 1.96 Å avec deux atomes de silicium.

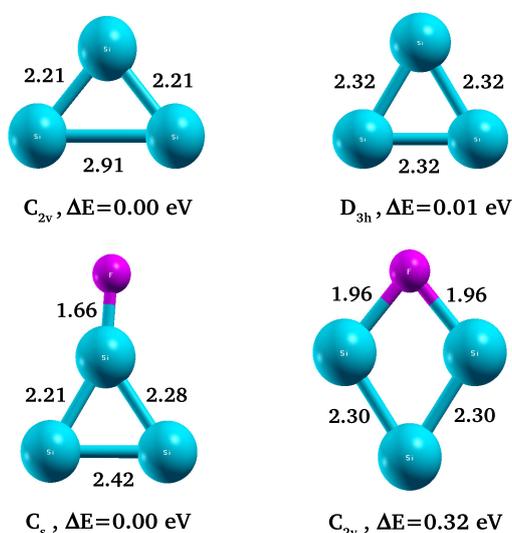


FIGURE 2.2 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_3F , pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_3 est aussi donné.

Si₄F : La géométrie la plus stable pour l'agrégat pur Si₄ est un losange de symétrie D_{2h} de côté 2.34 Å. Pour l'agrégat Si₄F, la structure est tridimensionnelle (3D) de symétrie C_s où l'atome F s'adsorbe en formant une seule liaison de longueur 1.68 Å avec un atome Si. La comparaison entre cette structure et celle de Si₄, montre que l'adsorption de F abaisse la symétrie de l'agrégat hôte tout en préservant sa structure losange avec une légère relaxation des distances interatomiques. La même structure a été obtenue comme état fondamental par Kishi et al. [54] avec des longueurs de liaisons de 2.26, 2.34 Å pour Si-Si et de 1.63 Å pour la liaison Si-F. Les deux autres isomères de forme papillon et de symétrie C_s et C_{2v} sont de 0.34 eV et de 1.13 eV plus élevés en énergie que l'état fondamental. Dans l'isomère de symétrie C_s , l'atome de fluor établit une mono-coordination avec un atome de silicium de longueur 1.66 Å, alors que dans l'autre isomère de symétrie C_{2v} il forme une double coordination de longueur de 1.96 Å.

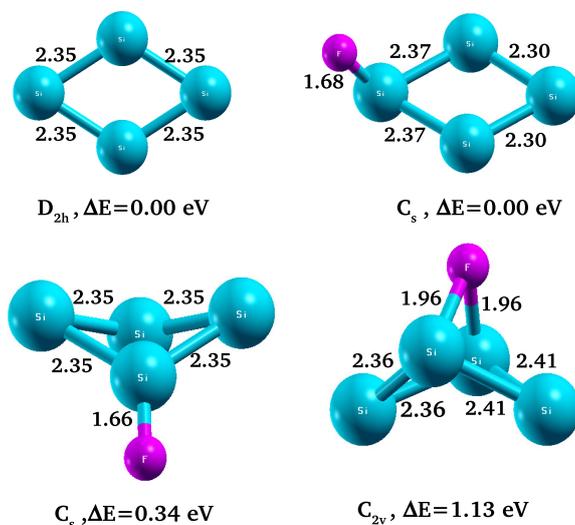


FIGURE 2.3 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_4F , pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_4 est aussi donné.

Si_5F : L'agrégat pur de silicium Si_5 (Fig 2.4) possède une structure bipyramidale de symétrie D_{3h} . L'adsorption de F sur Si_5 conduit à la formation de l'agrégat Si_5F qui possède deux structures dégénérées de forme bipyramides trigonales de symétrie C_{2v} et C_s . Dans la première structure, l'atome de fluor est lié avec un atome de la base du bipyramide par une liaison de longueur 1.65 Å, alors que dans la deuxième géométrie le fluor est lié au sommet de la bipyramide avec une longueur de liaison de 1.66 Å. Dans une autre géométrie bipyramidale de symétrie C_{2v} qui se trouve à une énergie relative de 1.03 eV, l'atome fluor est adsorbé sur un site ponté en reliant deux atomes de la base de la bipyramide par une liaison Si-F-Si de longueur 1.97 Å. Il est aussi important de noter que comme dans les agrégats Si_nF ($n=2-4$), l'adsorption de F abaisse la symétrie de l'agrégat Si_5 en préservant sa structure initiale.

Si_6F : La structure d'équilibre obtenue pour l'agrégat Si_6F (Fig 2.5) est une bipyramide tétragonale de symétrie C_{2v} . L'état fondamental de Si_6F est obtenu lorsque l'atome F s'adsorbe sur un site top de la structure bipyramide tétragonale de Si_6 . Deux autres isomères de symétrie C_{4v} et C_s sont obtenus avec des énergies relatives de 0.17 et 0.46 eV, respectivement.

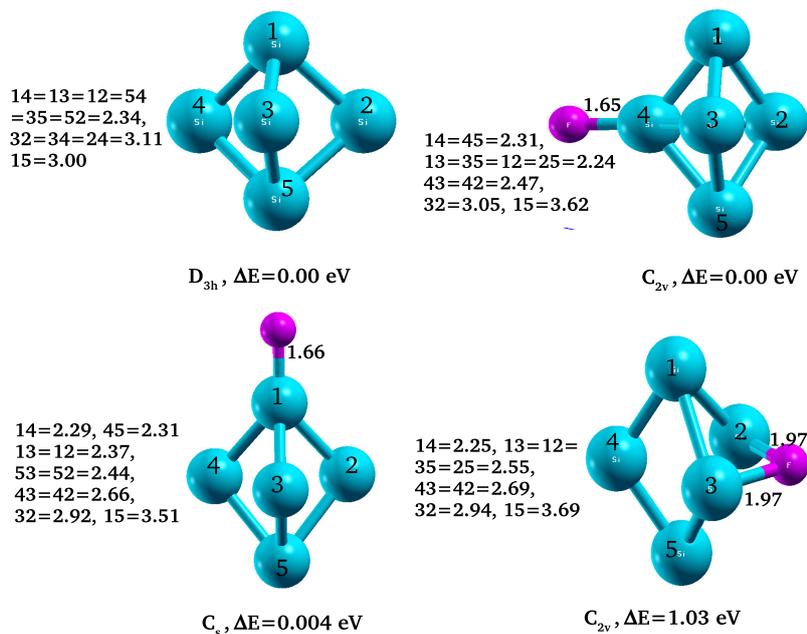


FIGURE 2.4 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_5F , pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_5 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij} , entre deux atomes i et j sont notées par $ij=r_{ij}$.

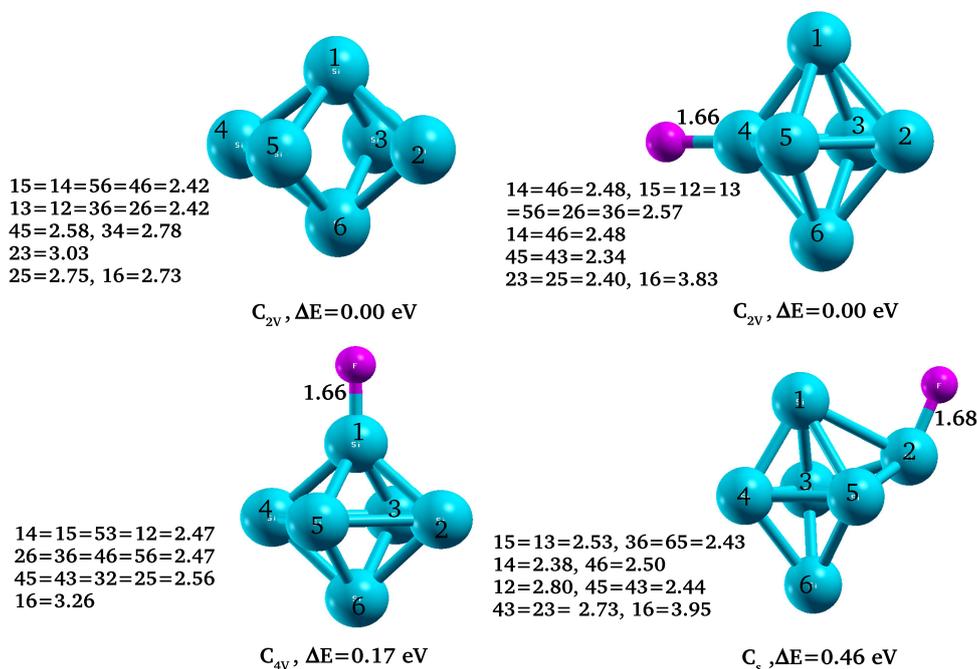


FIGURE 2.5 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (\AA) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_6F , pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_6 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij} , entre deux atomes i et j sont notées par $ij=r_{ij}$.

Si_7F : Dans la structure d'équilibre obtenue pour l'agrégat Si_7F (Fig 2.6) qui est une bipyramide pentagonale de symétrie C_{5v} , l'atome F est adsorbé sur le sommet de la bipyramide par une liaison de longueur de 1.66 Å. Deux isomères de symétrie C_s et C_1 sont également obtenus avec des énergies relatives de 0.05 et 0.46 eV, respectivement.

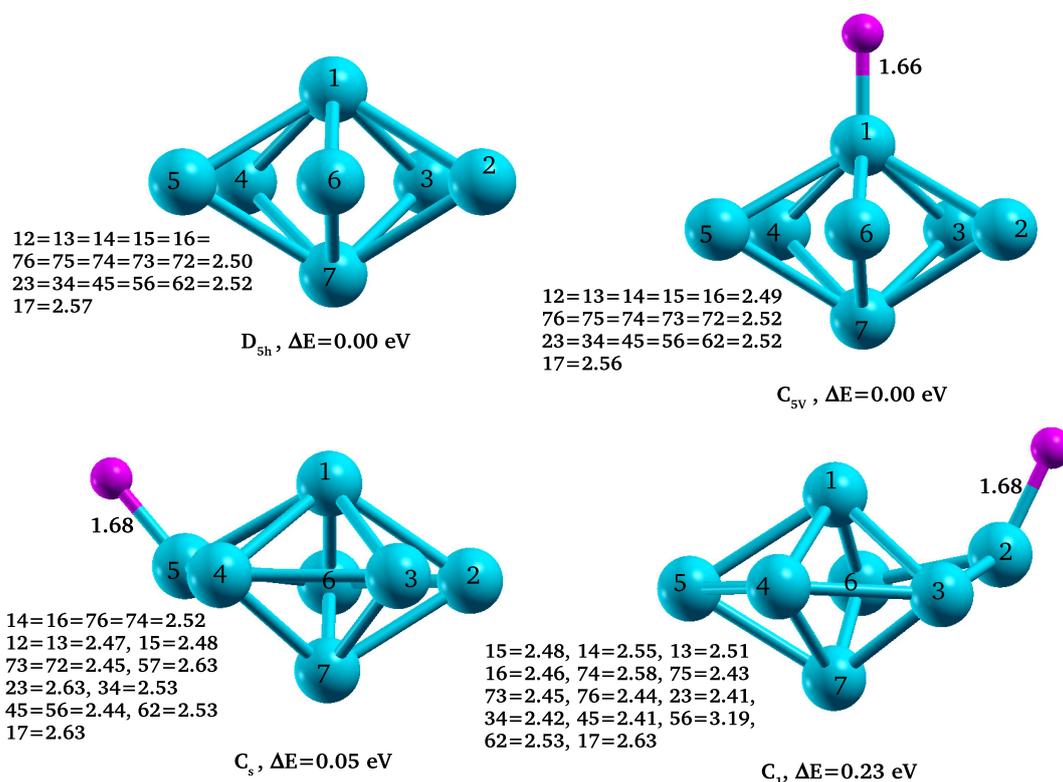


FIGURE 2.6 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Si_7F , pour comparaison l'état fondamental de l'agrégat Si_7 est aussi donné. Les longueurs de liaisons r_{ij} , entre deux atomes i et j de silicium sont notées par $ij=r_{ij}$.

Discussion : L'analyse des différents isomères des agrégats Si_nF , montre que l'atome de fluor est adsorbé sur un site "top" par la création d'une mono coordination d'une longueur de l'ordre de 1.7 Å. Par ailleurs, la présence d'une double liaison Si-F-Si est obtenue dans certaines structures, où l'atome de fluor préfère établir deux liaisons de l'ordre de 1.96 Å avec deux atomes de silicium .

En comparant les géométries des agrégats de silicium avant et après adsorption, nous constatons que l'adsorption de F n'a pas d'effet important sur la géométrie des agrégats Si_n et n'induit que de faibles relaxations dans les distances inter-atomiques Si-Si (Figure 2.7). En revanche, elle abaisse la symétrie des agrégats Si_n . Notons que ces résultats sont en très bon accord avec les observations expérimentales de Kaya *et al.* [52].

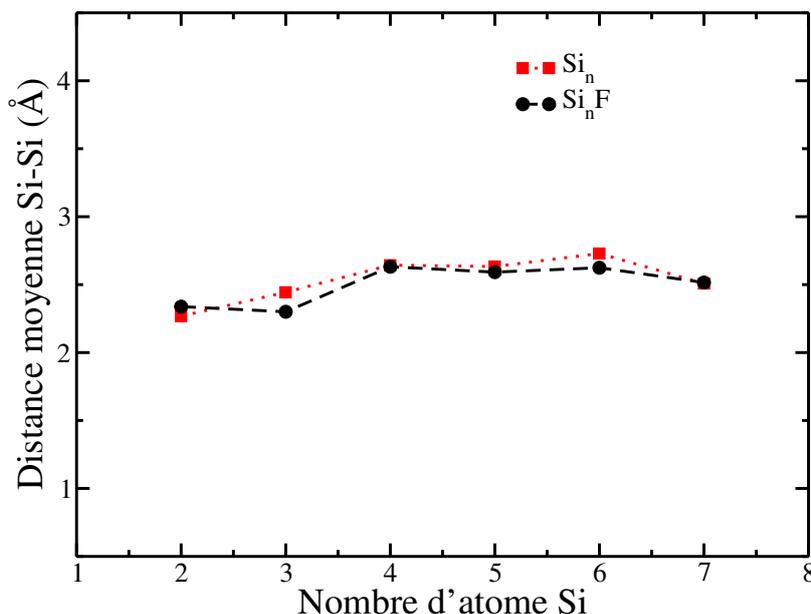


FIGURE 2.7 – Variations des distances moyennes Si-Si dans les agrégats Si_n et Si_nF en fonction de leurs tailles $n=2-7$.

Energie de liaison

Afin d'étudier l'évolution de la stabilité des agrégats purs de silicium Si_n et dopés Si_nF , en fonction de leurs tailles n , nous avons calculé les énergies de liaisons E_l d'un atome de fluor et de silicium dans les agrégats Si_nF et Si_{n+1} , respectivement. Ces énergies sont calculées à partir de la relation 2.1 et ils sont représentées dans la figure 2.8. D'après cette courbe, il est clair que les énergies de liaison calculées sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [54, 59, 61].

Remarquons que l'énergie de liaison de F diminue avec l'augmentation de la taille de l'agrégat. Par contre, l'énergie de liaison d'un atome Si croît rapidement jusqu'à $n=3$ ensuite elle se stabilise autour de 5 eV pour les tailles supérieures.

En comparant ces deux énergies, nous constatons que la liaison de l'atome F est plus forte que celle de l'atome Si pour $n=1$ et 2. Pour $n > 2$, l'énergie de liaison d'un atome de silicium devient légèrement plus élevée. Cela est expliqué par le fait que dans les agrégats de taille $n=1$ et 2, le fluor a tendance à former la liaison Si-F qui est plus forte que la liaison Si-Si. En revanche, pour $n > 2$, l'effet de l'atome de fluor est, en quelque sorte, atténué par l'augmentation du nombre d'atomes de Si, où chaque atome de silicium peut former plus d'une liaison avec les autres atomes. Par conséquent, ajouter un atome Si pour les agrégats Si_n est plus favorable que d'ajouter un atome de fluor pour $n > 2$.

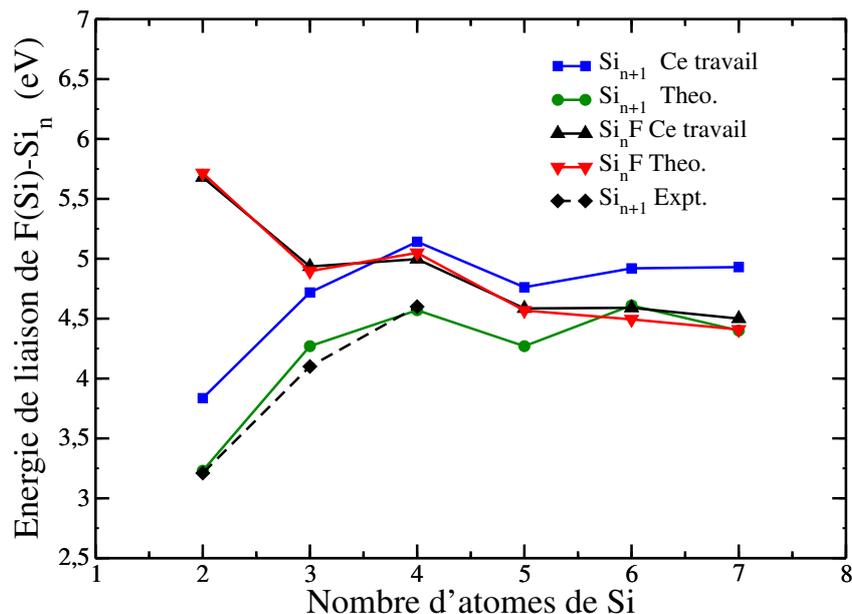


FIGURE 2.8 – Variation de l'énergie de liaison d'un atome de fluor et de silicium pour former les agrégats Si_{n+1} et Si_nF , respectivement en fonction de leurs tailles $n=1-6$. Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Theo.) sont représentés.

b - Transfert de charge :

L'analyse des populations atomiques de Mulliken montre un transfert de charge de $0.32 e^-$ à $0.38 e^-$ de l'atome de silicium le plus proche vers l'atome de fluor (F gagne une charge). Dans le cas d'une monocoordination Si-F, le transfert de charge est important de l'atome Si lié au fluor, alors que dans le cas de double coordinations (pont) Si-F-Si, chaque atome de silicium partage la même quantité de charge avec l'atome de fluor.

L'agrégat	SiF	Si ₂ F	Si ₃ F	Si ₄ F	Si ₅ F	Si ₆ F	Si ₇ F
F	-0.35	-0.37	-0.34	-0.37	-0.35	-0.34	-0.35
Si	+0.35	+0.19	+0.32	+0.27	+0.33	+0.32	+0.33

TABLE 2.2 – Transfert de charge en électron du fluor et des atomes de Si les plus proches voisins dans les agrégats Si_nF ($n=1-7$).

2.4.2 Agrégats Si_2F_m ($m=2-4$)

Afin de voir le comportement de silicium dans un environnement riche en fluor et de montrer l'évolution de la distance interatomique entre deux atomes de silicium Si-Si en fonction du nombre d'atomes de fluor adsorbés, nous étudions, dans ce paragraphe, les agrégats Si_2F_m

($m=1-4$). Les différentes géométries optimisées des ces agrégats sont représentées dans la figure 2.9.

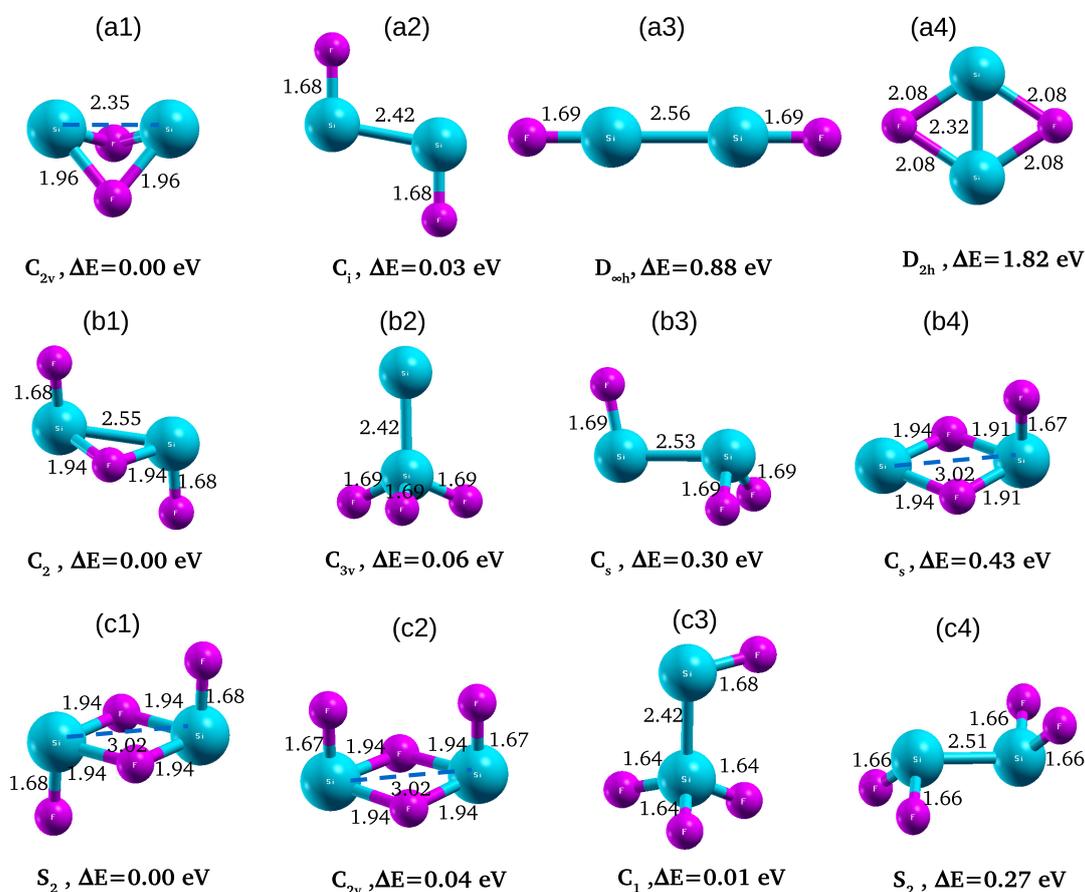


FIGURE 2.9 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères des agrégats Si_2F_m ($m=2-4$).

Si_2F_2 : Pour modéliser la formation de la molécule Si_2F_2 , nous avons ajouté un atome F sur les différentes positions possibles de l'agrégat Si_2F . L'agrégat Si_2F_2 possède deux géométries quasiment dégénérées (figure 2.9-a1 et a2). La plus stable est une structure 3D de symétrie C_{2v} où chaque atome F forme deux liaisons de longueur 1.96 Å avec les deux atomes de silicium. La distance interatomique Si-Si qui est de 2.35 Å est légèrement plus longue que celle de Si_2F (2.34 Å). Le deuxième isomère a une géométrie plane de symétrie C_i avec une distance interatomique Si-Si de l'ordre de 2.4 Å et deux liaisons Si-F de longueur 1.68 Å. L'arrangement linéaire de symétrie $D_{\infty h}$ a une énergie de 0.88 eV plus élevée que l'état fondamental. La forme losange plane est nettement défavorisée avec une énergie relative de 1.82 eV.

Si_2F_3 : Nous avons procédé de la même manière pour modéliser l'agrégat Si_2F_3 , en ajoutant un atome F à l'agrégat Si_2F_2 donnant lieu à différentes formes géométriques et en relaxant

l'ensemble des atomes jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre. La structure la plus stable est tridimensionnelle de symétrie C_2 . Elle correspond à celle du deuxième isomère le plus stable de l'agrégat Si_2F_2 avec un troisième atome de fluor lié à deux atomes de silicium par une liaison pontée de longueur de 1.94 Å. Il est important de noter que l'ajout du troisième atome de fluor fait croître la distance interatomique entre les deux atomes de silicium de 0.20 Å par rapport à celle de Si_2F_2 . Dans le deuxième isomère, les trois atomes de fluor sont liés au même atome de silicium en formant une pyramide trigonale de distances interatomiques Si-Si de 2.42 Å. Les deux autres isomères de symétrie C_s ont des énergies relatives de 0.30 et 0.43 eV par rapport à l'état fondamental.

Si_2F_4 : Pour former cet agrégat, nous avons ajouté le quatrième atome de fluor sur les différents isomères de l'agrégat Si_2F_3 en considérant plusieurs positions de l'atome F. Les deux premiers isomères les plus stables sont quasiment dégénérés. Ils sont formés par un losange Si-F-Si-F constitué de deux atomes de fluor liés par des liaisons pontées de longueurs 1.94 Å et les deux autres atomes de fluor qui forment une mono-coordination avec les atomes de silicium. La différence entre ces deux configurations est dans l'orientation de deux mono-coordinations Si-F, dans le deuxième isomère, les deux liaisons sont dans le même côté par rapport au plan du losange SiFSiF, par contre, elles sont dans deux côtés différents pour le premier isomère. Le troisième isomère relativement stable représenté dans la figure 2.9-c3, avec une énergie de 0.1 eV de plus l'état fondamentale. Cette géométrie correspond à la deuxième configuration la plus stable pour l'agrégat Si_2F_3 (Fig 2.9-b2) avec un quatrième atome de fluor lié à l'autre atome de silicium par une mono-coordination de 1.68 Å.

Dans toutes les configurations obtenues des agrégats Si_2F_m ($m=1-4$), l'atome de fluor a tendance à former des liaisons avec les atomes de silicium, et que la liaison F-F est complètement défavorisée.

La figure 2.10 qui présente la variation de la distance interatomique Si-Si en fonction du nombre m d'atomes de fluor adsorbés, montre que la distance Si-Si augmente en fonction de m et que le fluor a tendance à éloigner les atomes de silicium pour former des molécules volatiles SiF_m ($m=1-4$).

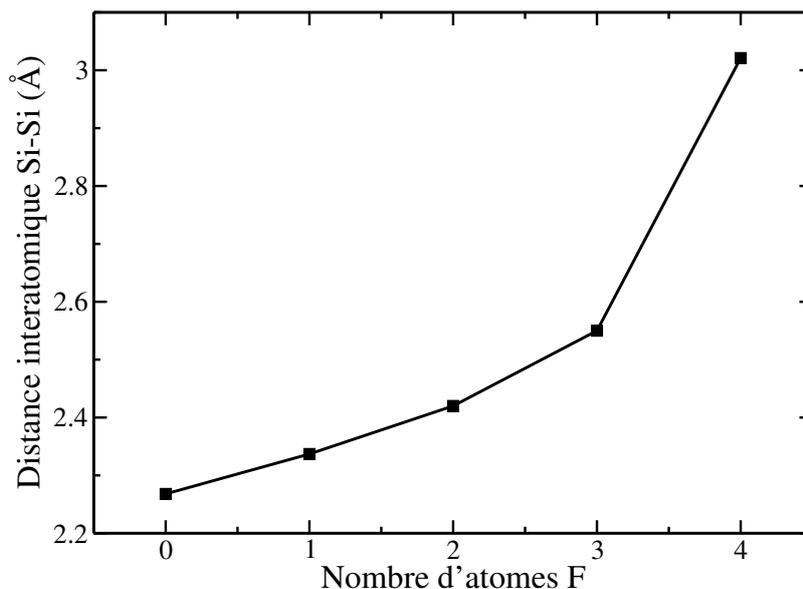


FIGURE 2.10 – Variation de la distance interatomique Si-Si dans les agrégats Si_2F_m ($m=1-4$) en fonction de nombre m d'atomes de fluor.

2.4.3 Agrégats SiF_m ($m=1-4$)

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques des molécules de type SiF_m ($m=1-4$) à l'état gazeux où plusieurs configurations ont été optimisées. Bien que nous avons commencé le calcul avec une variété de configurations initiales, elles ont toutes convergé vers les géométries représentées sur la figure 2.11. Les propriétés géométriques et l'énergie de liaison de l'atome de fluor dans les agrégats SiF_m sont représentés dans le tableau 2.3.

Concernant la molécule diatomique SiF , la distance inter-atomique entre l'atome Si et F est de 1.69 Å. Avec un atome de fluor en plus, la géométrie la plus stable de la molécule SiF_2 est triangulaire de symétrie C_{2v} avec un angle F-Si-F de 85.15° et des distances interatomiques Si-F de 1.67 Å et F-F de 2.53 Å. La molécule SiF_3 possède une structure pyramide trigonale de symétrie C_{3v} avec des distances interatomiques Si-F et F-F de 1.64 Å et 2.68 Å, respectivement. Les différentes géométries possibles de la molécule SiF_4 ont convergé vers une seule géométrie stable qui est tétraédrique de symétrie T_d dont les liaisons interatomiques Si-F et F-F sont de longueurs 1.61 Å et 2.70 Å, respectivement.

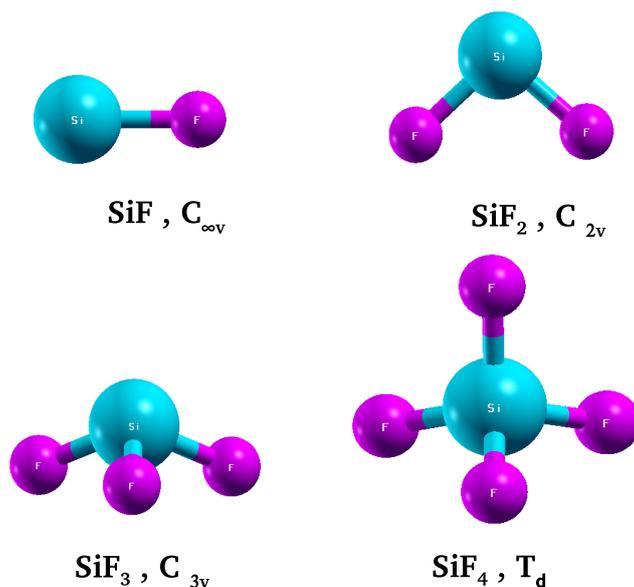


FIGURE 2.11 – Structures géométriques des molécules SiF_m ($m=1-4$) et symétrie du groupe ponctuel. Les atomes Si sont en bleu et les atomes F sont en magenta.

	SiF	SiF ₂	SiF ₃	SiF ₄
$d_{\text{Si-F}}$ (Å) Ce travail	1.69	1.67	1.64	1.61
Expt.	1.60 [68]	1.59 [69]	1.56 [62]	1.55 [70]
Theo. [71]	1.63	1.62	1.60	1.58
E_l (eV) Ce travail	5.68	6.18	4.54	7.13
Expt. [64]	5.72	6.72	5.33	6.94
Theo. [63]	5.81	6.21	4.08	6.34
Angle Si-F-Si (°) Ce travail	/	98.15	106.42	109.45
Expt. [62]	/	101.0	109.5	109.47
Theo. [71]	/	101.1	111.0	109.5

TABLE 2.3 – Distances interatomiques ($d_{\text{Si-F}}$), énergies de liaison (E_l) et angle Si-F-Si des molécules SiF_m ($m=1-4$). Les résultats expérimentaux et théoriques disponibles sont indiqués pour comparaison.

L'étude de la variation de la distance inter-atomique Si-F dans les molécules SiF_m en fonction de m (figure 2.12) montre que cette dernière diminue avec l'augmentation du nombre

d'atomes de fluor. La contraction de cette distance dans un environnement riche en fluor explique la volatilité de ces molécules lors de la gravure du silicium par plasma fluoré observée expérimentalement [72]. La figure 2.13 montre que la molécule SiF_4 (qui présente le produit de gravure le plus prolifique) est énergétiquement la plus stable et présente une forte énergie de liaison l'ordre de 7 eV. Par ailleurs, la molécule SiF_2 est pratiquement plus stable que les deux autres molécules SiF et SiF_3 avec une énergie de liaison de 6.18 eV, ce qui explique bien sa forte présence dans le processus de gravure du silicium par le fluor [73, 74].

Enfin, il faut signaler que nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux cités dans le tableau 2.3 et représentés sur les deux figures ci-dessous.

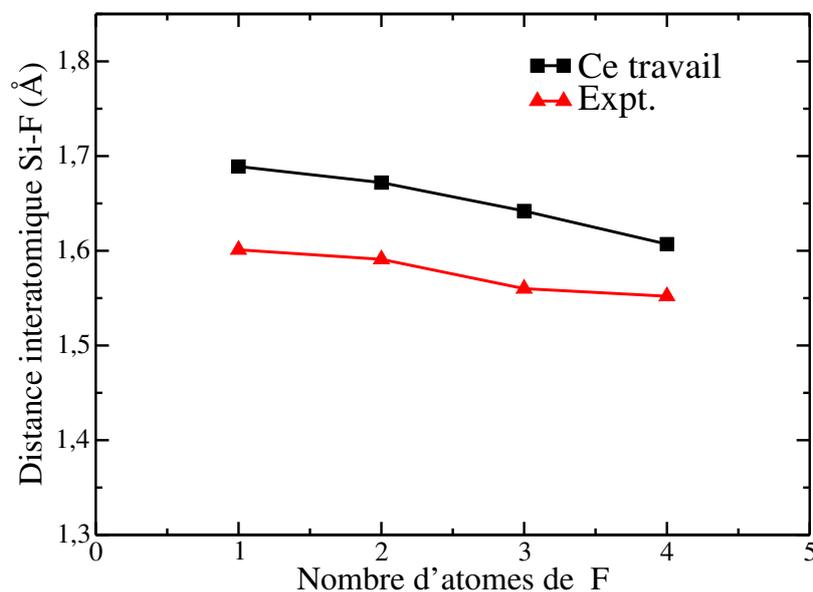


FIGURE 2.12 – Variations de la distance F - Si dans les molécules SiF_m en fonction de leurs tailles m ($m=1-4$).

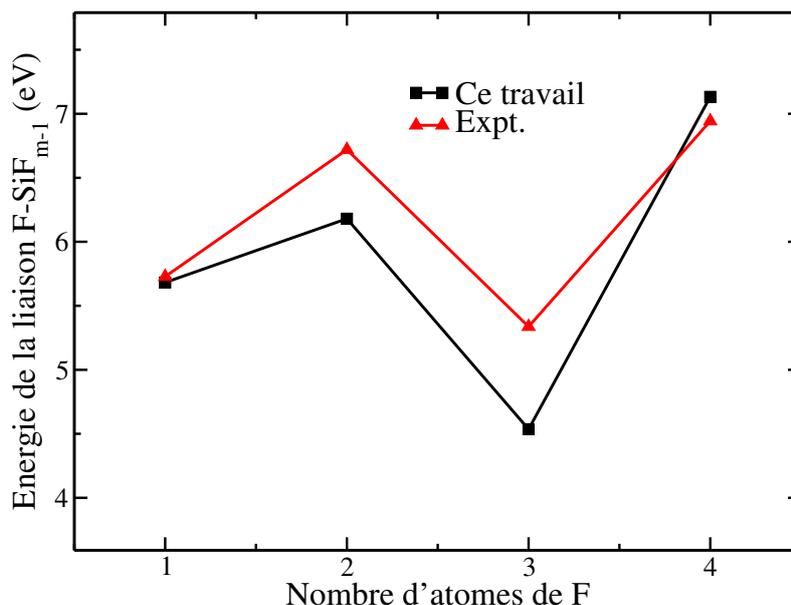


FIGURE 2.13 – Variation de l'énergie de liaison d'un atome F dans les molécules SiF_m ($m=1-4$) avec le nombre d'atomes de fluor m .

2.5 Agrégats à base de silicium et d'oxygène Si_nO_k

Nous avons expliqué dans la section précédente le rôle joué par le fluor dans le processus de la gravure chimique de silicium, en se liant avec les atomes du silicium pour former les molécules volatiles SiF_m . Cependant, les observations expérimentales ont montré que la présence de l'oxygène mène à la formation d'une couche de passivation de type SiF_mO_k sur les flancs des motifs qui les préservait d'une gravure latérale [72]. Dans ce contexte et dans le but de comprendre les mécanismes physico-chimiques de la formation de cette couche de passivation, nous avons étudié les agrégats SiF_mO_k . Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux agrégats d'oxyde de silicium Si_nO_k afin de voir l'importance de l'oxydation de silicium dans le processus de la gravure.

2.5.1 Agrégats Si_2O_k ($k=1-4$)

Dans le but de comprendre le mécanisme de réaction de l'oxygène avec le silicium et afin de voir l'influence de l'oxygène sur la distance Si-Si, nous avons commencé notre étude par modéliser les agrégats Si_2O_k ($k=1-4$). Les différentes configurations géométriques optimales obtenues sont représentées sur la figure 2.14.

La structure la plus stable pour l'agrégat Si_2O est de symétrie C_{2v} et de forme géométrique triangulaire isocèle de côté 1.76 Å est confirmée expérimentalement comme état fondamental [75]. Les deux autres isomères linéaires Si-O-Si et O-Si-Si de symétrie $D_{\infty h}$ et $C_{\infty v}$, respectivement sont de 0.66 eV et 1.04 eV plus élevés en énergie que la configuration la plus

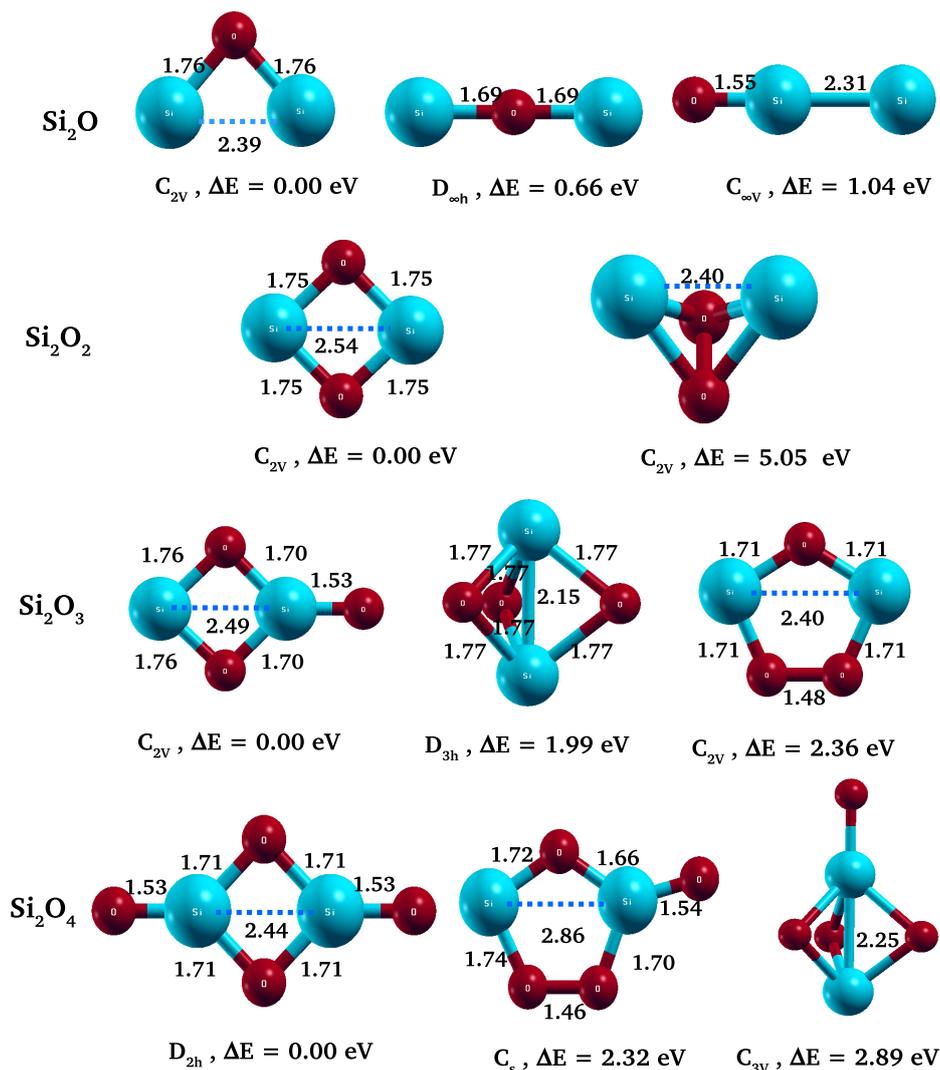


FIGURE 2.14 – Structures géométriques des agrégats Si_2O_k ($k=1-4$), distances interatomiques en Å, le group ponctuel de symétrie et énergies relatives. Les atomes Si sont en bleu et les atomes O sont en rouge.

stable. L'adsorption de l'atome d'oxygène fait augmenter la distance interatomique Si-Si de 0.12 Å par rapport à celle de Si_2 qui est de 2.27 Å. Avec un atome d'oxygène en plus, nous obtenons l'agrégat Si_2O_2 . Son état fondamental est un losange de symétrie C_{2v} de côtés Si-O de longueurs 1.75 Å. Pour l'agrégat Si_2O_3 , la structure la plus stable correspond à l'état fondamental de Si_2O_2 avec le troisième atome d'oxygène lié à un atome de silicium suivant l'axe de la liaison Si-Si. L'adsorption du troisième atome d'oxygène fait pousser l'atome de silicium vers la centre de l'agrégat conduisant à une contraction de 0.06 Å de la distance interatomique Si-Si. Le deuxième isomère a une structure pyramidale trigonale de symétrie D_{3h} avec une énergie de 1.99 eV supérieure que celle de l'état fondamental. Le troisième isomère a une géométrie plane de symétrie C_{2v} et se trouve à une énergie de 2.36 eV au dessus que de l'état fondamental. L'agrégat Si_2O_4 préfère comme état fondamental la structure de l'agrégat Si_2O_2 avec deux liai-

sons Si-O de chaque côté du losange. Remarquons aussi la diminution de la longueur de liaison Si-Si de 0.05 Å pour cet agrégat par rapport à celle de Si_2O_3 . En comparant entre les résultats obtenus dans le cas des agrégats Si_2F_m et Si_2O_k , nous constatons que comme dans le cas de la formation des liaisons F-F dans les agrégats Si_2F_m , la formation de la liaison O-O est aussi défavorable dans la formation des agrégats Si_2O_k . Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales de Wang *et al.* [76].

Nous avons tracé la variation de la distance interatomique Si-Si dans les agrégats Si_2O_k ($k=1-4$) en fonction du nombre d'atomes d'oxygène k (figure 2.15). La courbe obtenue montre que, contrairement au cas des agrégats Si_2F_m où la distance Si-Si augmente toujours en fonction du nombre d'atomes de fluor, dans le cas des agrégats Si_2O_k ($k=1-4$), la distance Si-Si augmente jusqu'à 2.54 Å pour l'agrégat Si_2O_2 et diminue ensuite jusqu'à 2.44 Å pour l'agrégat Si_2O_4 . C-à-d, dans un environnement riche en silicium, les atomes d'oxygène ont tendance à compresser les agrégats Si_2O_k .

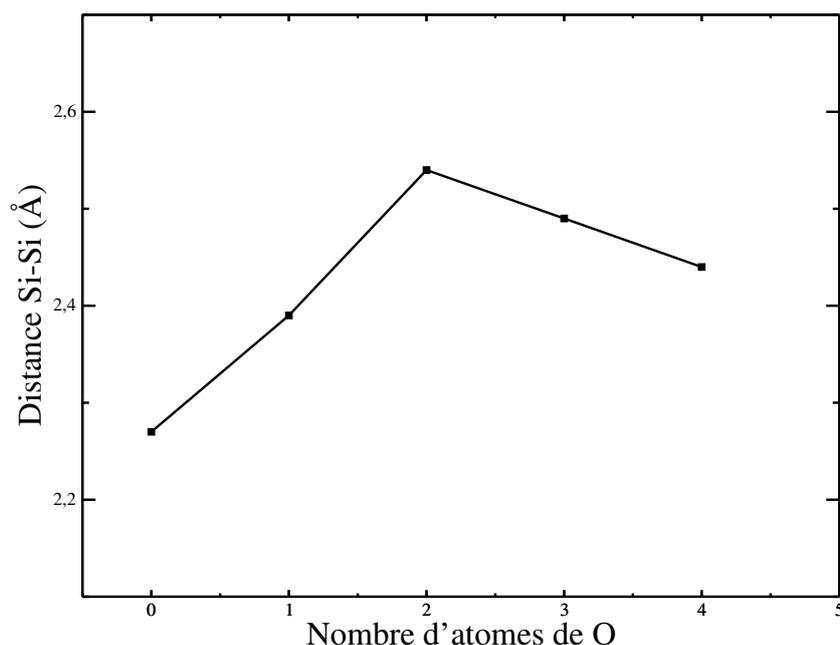


FIGURE 2.15 – Variation de la distance interatomique Si-Si dans les agrégats Si_2O_k ($k=1-4$) avec l'augmentation du nombre k d'atomes d'Oxygène.

2.5.2 Agrégats SiO_k ($k=1-4$)

Les géométries optimisées des agrégats SiO_k ($k=1-4$) sont présentées dans la figure 2.16. Nos résultats montrent que, comme pour les agrégats Si_2O_k ($k=1-4$), toutes les configurations fondamentales des agrégats SiO_k ($k=1-4$) sont planes.

Le trimère SiO_2 favorise la géométrie linéaire O-Si-O comme état fondamental avec des distances interatomiques Si-O de 1.55 Å. L'isomère triangulaire de symétrie C_{2v} est 2.15 eV plus élevé en énergie que l'état fondamental, alors que la géométrie linéaire Si-O-O de symétrie $C_{\infty v}$ est la moins stable avec une énergie relative de $\Delta E = 3.46$ eV. La configuration la plus stable pour l'agrégat SiO_3 est un triangle équilatéral de symétrie D_{3h} avec un atome de silicium situé au centre de gravité du triangle. Les trois atomes d'oxygène forment des liaisons Si-O égales de longueurs 1.62 Å et des distances O-O de 2.80 Å. Pour l'agrégat SiO_4 , nos résultats montrent que la structure la plus stable a une géométrie plane de symétrie C_{2v} , en bon accord avec les résultats théoriques de Lu *et al.* [77] alors que la structure tétraédrique obtenue par Chu *et al.* [78] comme état fondamental est la moins stable avec une énergie relative de 2.08 eV.

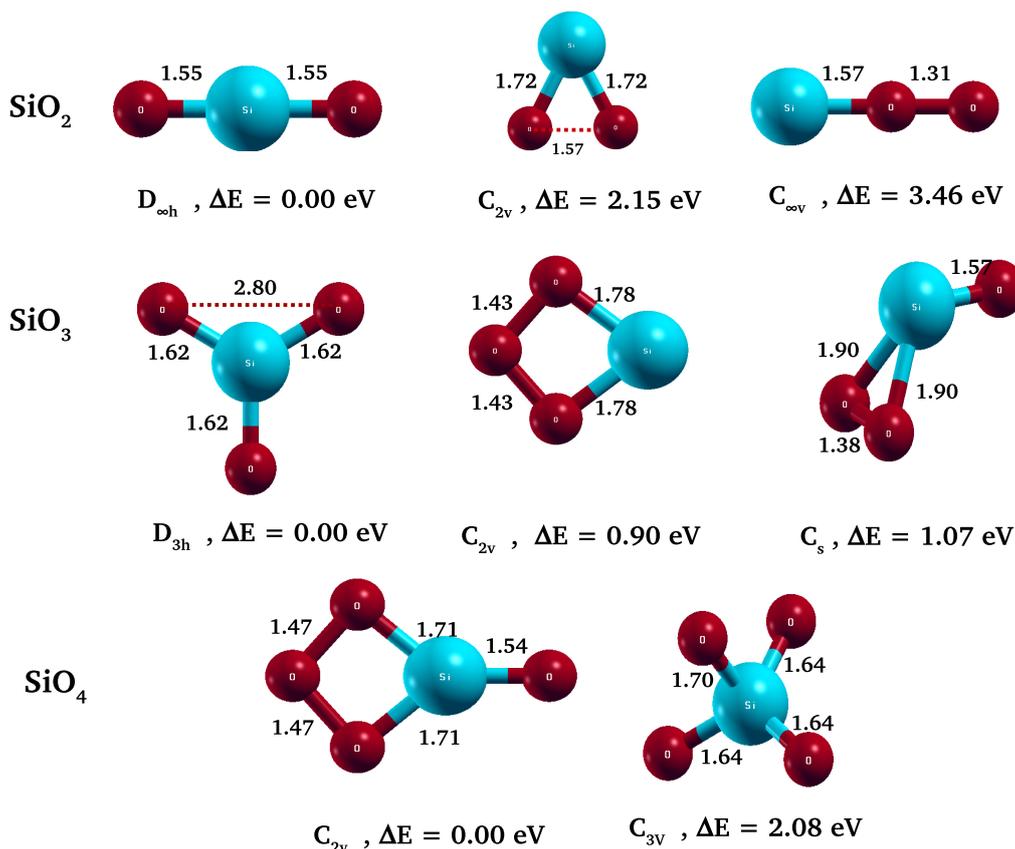


FIGURE 2.16 – Énergie relative ΔE , groupe ponctuel de symétrie et longueurs de liaison (Å) des structures géométriques des agrégats SiO_k ($k=1-4$). L'atome Si sont en bleu et les atomes O sont en rouge.

Sur la figure 2.17 nous avons représenté l'évolution de la distance Si-O en fonction de nombre d'atomes d'oxygène k . Nous remarquons que contrairement aux agrégats SiF_m , la distance Si-O augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène, ce qui signifie qu'un atome de silicium a tendance à se lier à un atome de fluor qu'à un atome d'oxygène.

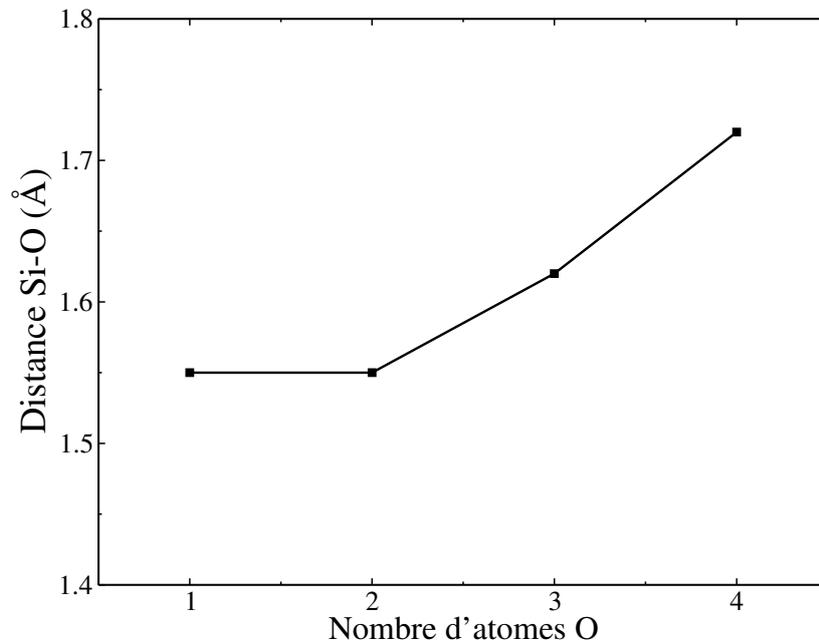


FIGURE 2.17 – Variations de la distance Si-O dans les molécules SiO_k en fonction de leurs tailles k ($k=1-4$).

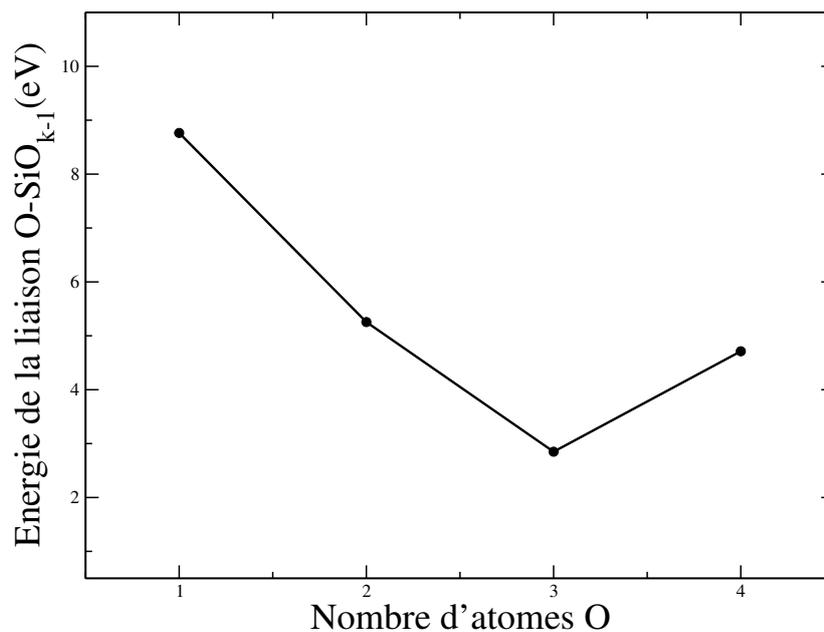


FIGURE 2.18 – L'énergie de liaison d'un atome O par les agrégats SiO_k ($k=1-4$).

La figure 2.18 représente la variation de l'énergie de la liaison Si-O en fonction du nombre

d'atomes d'oxygène dans les agrégats SiO_k . Nous remarquons que, la molécule SiO est la plus stable avec une énergie de liaison de 8.76 eV. Ce résultats est en bon accord avec la valeur expérimentale de 8.24 eV [62]. Les deux agrégats SiO_2 et SiO_4 sont plus stables que l'agrégat SiO_3 avec des énergies de 5.25 eV et 6.71 eV, respectivement. Comme dans le cas des radicaux SiF_m , la molécule SiO_3 est la moins stable avec une énergie de 2.85 eV.

A partir de ces résultats, on peut conclure que l'oxydation du silicium est une réaction favorable énergétiquement. De plus, les structures planes obtenues pour les agrégats à base de silicium et d'oxygène ne sont pas volatile à basse température et par conséquent ces agrégats ont tendance à se fixer sur les parois des motifs à gravure.

2.6 Les agrégats à base de silicium, fluor et d'oxygène SiF_mO_k

A basse température, l'ajout d'oxygène dans le plasma fluoré permet la protection des flancs par la formation d'une couche de passivation de type SiF_xO_y ($x, y = 1, 2$) sur la surface du silicium. Les ions accélérés en incidence normale à la surface, frappent majoritairement le fond de la tranchée enlèvent la couche de passivation ou empêchent sa formation, permettant ainsi aux radicaux fluoré d'attaquer le silicium non protégé par la couche. Par contre, les flancs étant très peu frappés par les ions, la couche de passivation est préservée, empêchant par conséquent la gravure chimique due aux radicaux fluorés. La gravure latérale est ainsi fortement diminuée tandis que la gravure verticale est préservée ; c'est la gravure anisotrope [72].

Dans le but de comprendre le mécanisme de formation de la couche de passivation SiO_xF_y , nous avons commencé notre étude par optimiser les structures géométriques des agrégats libres à base de silicium, d'oxygène et de fluor SiF_mO_k ($m, k = 1, 2$). Les configurations géométriques optimales de ces agrégats sont présentées sur la figure 2.19.

La géométrie la plus stable obtenue pour SiOF , est une structure triangulaire de symétrie C_s avec deux liaisons SiF et SiO de longueurs 1.66 et 1.56 Å, respectivement. Les deux agrégats SiFO_2 et SiF_2O ont des structures planes de symétrie C_{2v} et de géométrie triangulaire avec un atome de silicium au centre. Contrairement aux structures SiFO_2 et SiF_2O qui sont planes, l'agrégat SiF_2O_2 présente une géométrie 3D de symétrie C_{2v} comme état fondamental et un autre isomère de structure plane de symétrie D_{2h} et d'une énergie relative de 1.75 eV.

2.6.1 Énergie de formation

Après optimisation des agrégats SiF_mO_k , nous les faisons interagir d'une part avec un atome de fluor pour former le composé $\text{SiO}_k\text{F}_{m+1}$ et d'autre part avec un atome d'oxygène pour former le composé $\text{SiO}_{k+1}\text{F}_m$. En présence des atomes de fluor et des atomes d'oxygène,

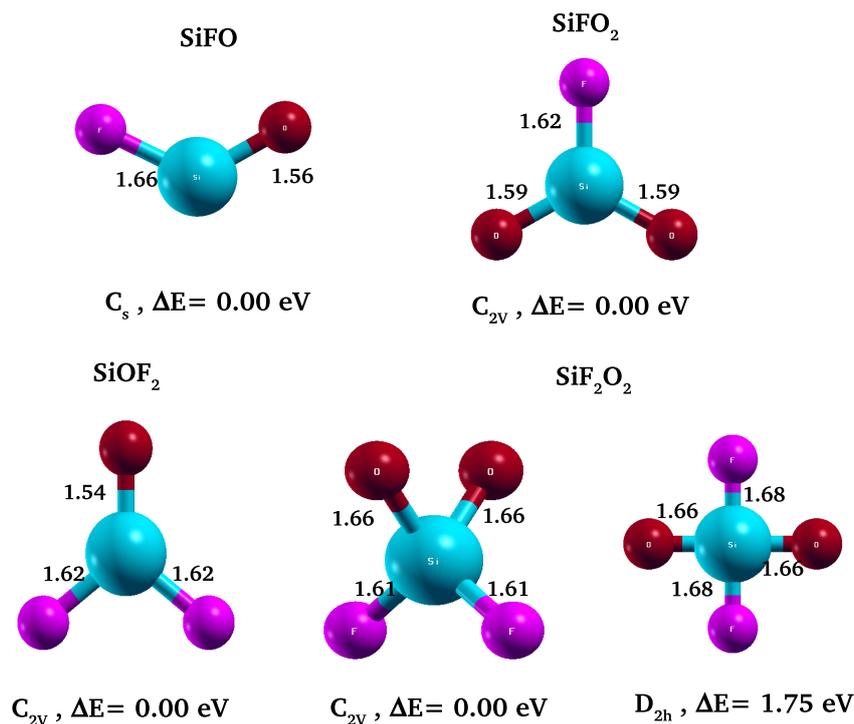
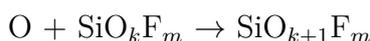
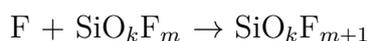


FIGURE 2.19 – Structures géométriques des molécules SiF_mO_k ($m, k=1-2$) et groupes ponctuels de symétrie. Les distances interatomiques sont en Å. Les sphères bleu, magenta et rouge représentent Si, F et O, respectivement.

nous avons donc les deux réactions possibles suivantes :



L'énergie de liaison de l'atome F ou bien de l'atome O dans le composé final de chacune de ces réactions est calculée à partir de l'équation 2.1 :

Afin de pouvoir comparer les énergies mises en jeu dans ces réactions, nous avons déterminé la variation d'énergie normalisée (δE) par la moyenne des énergies du système avant et après réaction. Pour la première réaction (le cas de l'atome de fluor) :

$$\delta E(F \rightarrow SiO_kF_m) = \frac{E_l(F \rightarrow SiO_kF_m)}{\frac{1}{2}[E(SiO_kF_m + F) + E(SiO_kF_{m+1})]} \quad (2.3)$$

et pour la deuxième réaction (dans le cas de l'atome d'oxygène), on calcule :

$$\delta E(O \rightarrow SiO_kF_m) = \frac{E_l(O \rightarrow SiO_kF_m)}{\frac{1}{2}[E(SiO_kF_m + O) + E(SiO_{k+1}F_m)]} \quad (2.4)$$

Les énergies calculées sont illustrés sur les tableaux 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 pour les différentes cibles. A partir de ces résultats, on peut conclure que l'ajout d'un atome d'oxygène est plus favorable énergétiquement que l'ajout d'un atome de fluor dans la plupart des cibles testées. D'une autre manière, la formation des composés SiO_kF_m est plus favorable que la formation des molécule volatiles SiF_m en présence de trois éléments Si, O et F, ce qui favorise la passivation pendant la gravure.

Réaction	Energie de liaison (eV)	Energie de formation (%)
$\text{Si} + \text{Si} \rightarrow \text{Si}_2$	3.84	0.18
$\text{F} + \text{Si} \rightarrow \text{SiF}$	5.88	0.75
$\text{O} + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}$	8.27	1.64

TABLE 2.4 – *Energie de liaison et de formation normalisée pour une cible de silicium.*

Réaction	Energie de liaison (eV)	Energie de formation (%)
$\text{F} + \text{SiF} \rightarrow \text{SiF}_2$	6.18	0.43
$\text{O} + \text{SiF} \rightarrow \text{SiFO}$	6.16	0.52
$\text{F} + \text{SiF}_2 \rightarrow \text{SiF}_3$	4.54	0.22
$\text{O} + \text{SiF}_2 \rightarrow \text{SiF}_2\text{O}$	5.80	0.31

TABLE 2.5 – *Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si et F.*

Réaction	Energie de liaison (eV)	Energie de formation (%)
$\text{F} + \text{SiO} \rightarrow \text{SiFO}$	3.83	0.32
$\text{O} + \text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$	5.25	0.54
$\text{F} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{F}$	4.08	0.25
$\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_3$	2.85	0.20

TABLE 2.6 – Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si et O.

Réaction	Energie de liaison (eV)	Energie de formation (%)
$\text{F} + \text{SiFO} \rightarrow \text{SiF}_2\text{O}$	6.31	0.34
$\text{O} + \text{SiFO} \rightarrow \text{SiFO}_2$	5.37	0.33

TABLE 2.7 – Energies de liaison et de formation normalisée pour une cible de Si, F et O.

2.6.2 Conclusion

Afin de comprendre les phénomènes de gravure chimique et de passivation au niveau de la surface du silicium, nous nous sommes intéressés initialement aux différentes interactions entre les trois atomes de silicium, de fluor et d'oxygène dans la formation des agrégats $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$. Nous avons montré que les atomes de fluor ont tendance à réaliser des liaisons Si-F plus fortes que les liaisons Si-Si. De plus, dans un environnement riche en fluor, nous avons remarqué une augmentation des distances Si-Si, c-à-d que la présence excessive de F a tendance à affaiblir la liaison Si-Si par l'augmentation de sa longueur, qui devient très significative lors de la formation des molécules SiF_4 . Par ailleurs, nos résultats ont montré que l'oxygène joue un rôle important dans le processus de la gravure. Comme montré dans les bilans énergétiques présentés, la formation des composés fluorés est défavorable en présence de l'oxygène, ce qui peut expliquer le phénomène de passivation par l'oxygène qui doit freiner la gravure chimique du silicium à l'aide du fluor.

Chapitre 3

Etude du silicium en volume et en surface

3.1 Introduction

Les surfaces et interfaces des semi-conducteurs jouent un rôle important dans les applications technologiques. Leurs caractéristiques physiques et chimiques sont responsables des propriétés intéressantes et en font un domaine actif dans la recherche sur les semi-conducteurs. Avant de présenter le travail accompli sur l'étude de l'adsorption sur la surface (001) de silicium, nous donnerons des généralités sur le silicium en volume et en surface ainsi que les paramètres qui conditionnent toutes les simulations ab-initio dans le formalisme de la DFT et les pseudopotentiels.

3.2 Structure cristalline de silicium

Le silicium cristallin présente une structure de type diamant, composée de deux structures cubiques à faces centrées, décalée l'une par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale. Expérimentalement, cet élément présente un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ [79]. Dans cette structure, tous les sites atomiques sont équivalents, chaque atome de silicium occupe un site tétraédrique et possède quatre premiers voisins à une distance $d_{Si-Si} = 2.35 \text{ \AA}$ et douze atomes seconds plus proches voisins à une distance de 4.53 \AA . Le réseau du silicium est relativement vide : la proportion maximale de l'espace qui peut être remplie par des sphères dures est de 34% tandis que pour une structure compacte, elle est de 74%. La structure de silicium résulte des liaisons covalentes de type sp^3 que l'on trouve dans la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn).

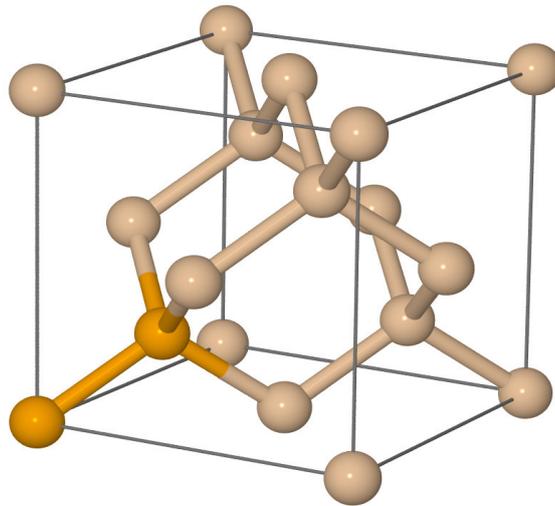


FIGURE 3.1 – *La structure diamant du silicium.*

3.3 Structure des surfaces (100), (110) et (111)

Si l'on souhaite s'intéresser aux mécanismes réactionnels qui se déroulent sur les surfaces, par exemple lors d'un procédé de gravure, il est important de pouvoir préciser la configuration spatiale et chimique de la surface. En effet, en tronquant un cristal parfait selon certains plans cristallographiques, différents types de surfaces apparaissent. La figure 3.2 présente les trois principales surfaces obtenues à partir d'une structure cristalline de type diamant : les surfaces (100), (110) et (111). La surface (100) étant, de loin, la plus utilisée dans l'industrie de la microélectronique.

En raison de la nature covalente des liaisons dans une structure cristalline de type diamant, les liaisons de surface, en terminaison du volume, sont des liaisons vacantes, dite liaisons pendantes. Dans une structure de type diamant, chaque atome de la surface (111) et (110) possède trois liaisons avec trois atomes de la couche sous-jacente et chaque atome de la surface possède donc une seule liaison pendante. En revanche, tous les atomes de la surface (100) appartiennent à une même couche du réseau cristallin et chaque atome de la surface ne possède que deux liaisons avec les atomes de la couche sous-jacente et deux liaisons pendantes, ce qui rend cette surface plus active que les deux autres. L'industrie de la microélectronique utilise majoritairement le plus simple des plans cristallins du silicium : le plan (100). En effet, la direction de clivage la plus simple est le plan (100) par rapport au plan (111) (voir la figure 3.3). Les puces ont ainsi une forme carrée ou rectangulaire au lieu d'une forme triangulaire comme dans le cas du silicium (111). Ainsi une majorité des puces électroniques sont fabriquées à partir d'un "wafer" d'orientation cristalline (100). Avant d'aborder le fond de la thématique, nous commencerons d'abord par exposer une phase préliminaire contenant certains calculs tests, indispensables et préalables à tout autre calcul qui doit être entrepris.

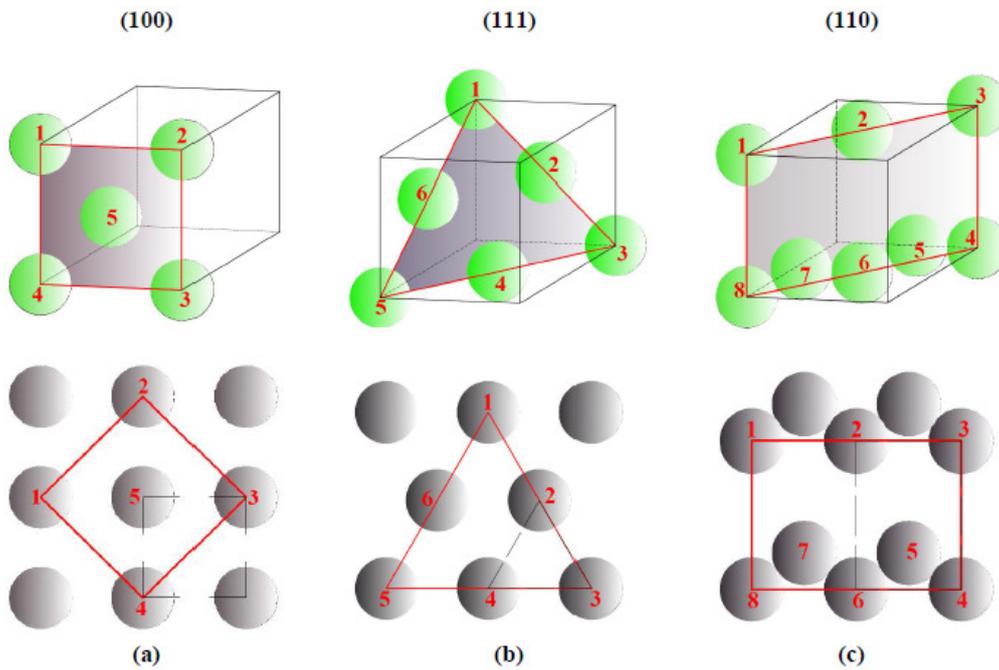


FIGURE 3.2 – Principales surfaces issues de la structure cristalline de type diamant : (a) surface (100); (b) surface (111); (c) surface (110). Les atomes de chaque plan sont repérés par leur numéro.

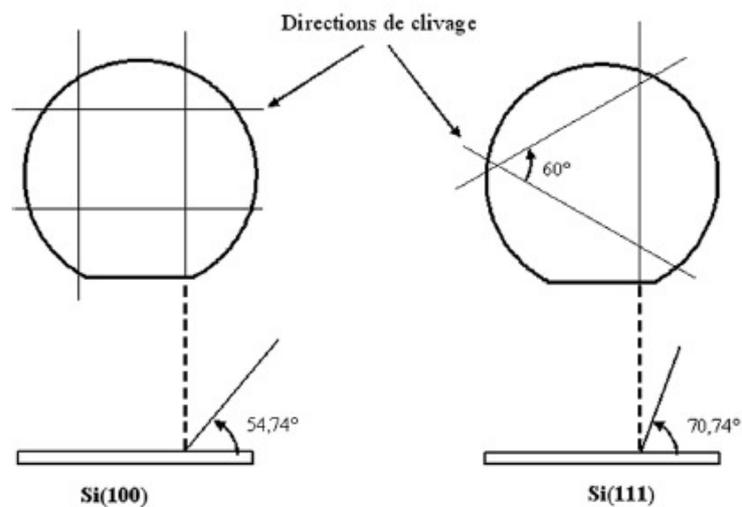


FIGURE 3.3 – Les directions de clivage pour une tranche de silicium (100) et (111) [72]

3.4 Silicium en volume

3.4.1 Paramètre de maille

Afin de pouvoir comparer nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux, nous avons effectué une étude du silicium monocristallin en utilisant le code de calcul SIESTA, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode du pseudopotentiel.

L'optimisation structurale de la structure diamant du Si s'effectue, en faisant varier l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau dans le cadre des deux approximations LDA et GGA. Les deux courbes obtenues sont représentées sur la figure 3.4. Le paramètre de maille d'équilibre correspondant à l'énergie minimale du système est de 5.51 et 5.47 Å pour la GGA et la LDA, respectivement. A partir de ces résultats, on peut conclure que c'est la LDA qui décrit le mieux les propriétés structurales du silicium. Pour confirmer ce résultat, nous avons également comparé les propriétés électroniques du silicium calculées avec ces deux approximations aux résultats expérimentaux.

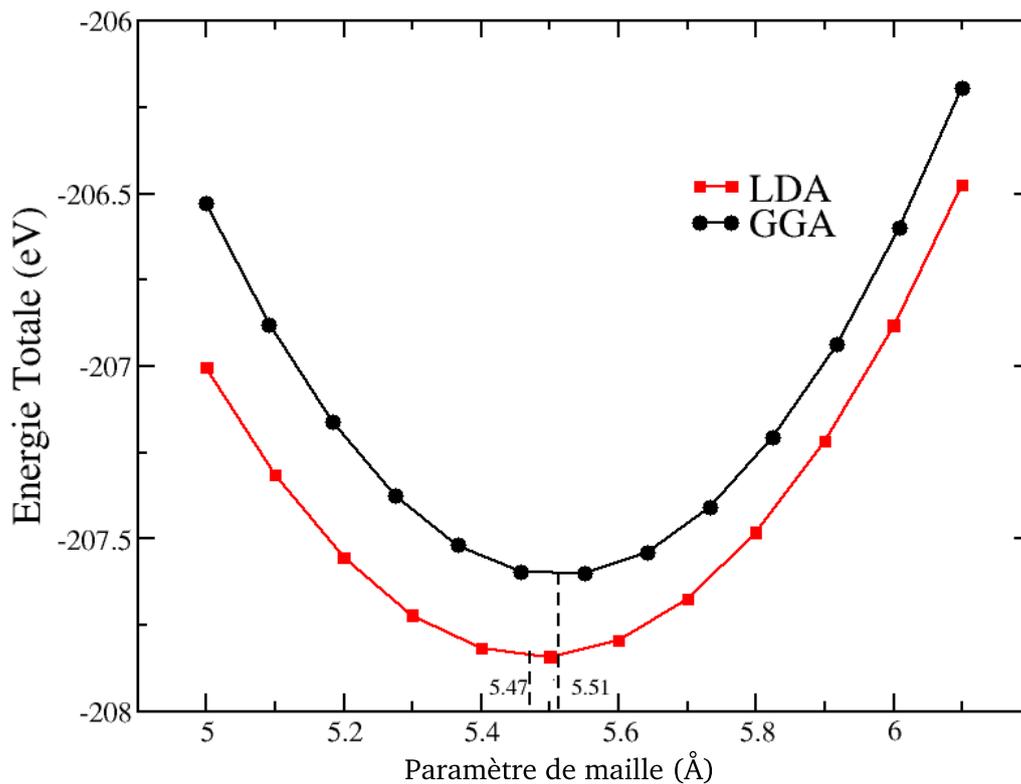


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie totale du silicium diamant en fonction du paramètre de maille pour les deux approximations LDA et GGA.

3.4.2 Propriétés électroniques

La structure de bande calculée par les deux fonctionnelles LDA et GGA avec le paramètre de maille optimisé est illustrée sur la figure 3.5. Les résultats obtenus sont en concordance avec les observations expérimentales de Grover *et al.* [80], néanmoins nos calculs sous-estiment le gap d'énergie observé expérimentalement (50%). Cependant, l'allure des bandes et la position du gap sont mieux décrites. Cette sous estimation de la valeur du gap est due essentiellement à l'approche DFT, qui peut être corrigée par une méthode plus appropriée tel que l'approximation GW [81], pour mieux caractériser le gap et de se rapprocher plus des valeurs expérimentales. La comparaison entre les deux structures de bande obtenues et les résultats expérimentaux montre que l'approche LDA décrit mieux les observations expérimentales effectuées par Grover *et al.* [80]. Ce qui confirme notre choix de l'utilisation de la LDA pour la suite de nos calculs.

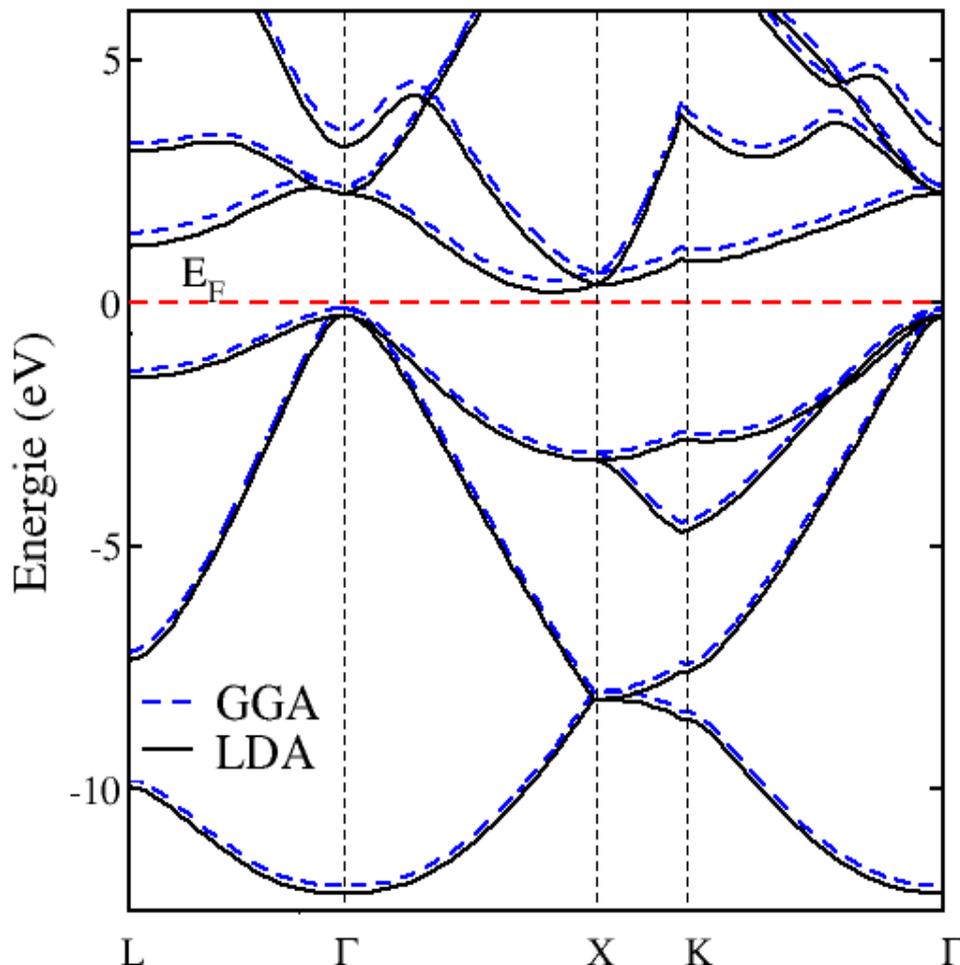


FIGURE 3.5 – Structure de bands du silicium calculée par les deux approximations LDA (en noire) et GGA (pointillé en bleu).

La densité d'état électronique partiel (PDOS) illustrée sur la figure 3.6 présente trois régions énergétiques pour les bandes de valence : la contribution de la bande s se situe entre -12 eV et -8 eV en dessous du niveau de Fermi ; une hybridation des bandes s et p se trouve entre -8 eV et -5 eV en dessous du niveau de Fermi ; tandis que les bandes p sont observées entre -5 eV et 0 eV en dessous du niveau de Fermi ; les orbitales d sont surtout présentes dans la bande de conduction. Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales.

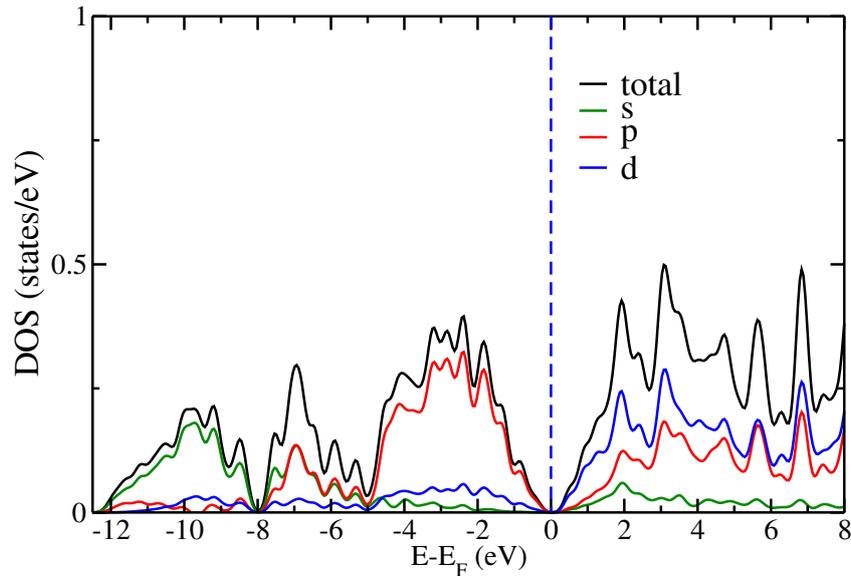


FIGURE 3.6 – Densités d'états s, p, d et totale du silicium calculées avec l'approximation LDA. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi (E_F)

3.5 Modélisation de la surface Si(001)

3.5.1 Simulation d'une surface dans le cadre de la DFT

Les systèmes massifs ainsi que les surfaces sont modélisés en utilisant une cellule élémentaire tridimensionnelle répétée périodiquement suivant les trois directions de l'espace. Dans le cas des surfaces, la périodicité dans la direction perpendiculaire à la surface est brisée. La modélisation d'une surface passe par la construction d'une supercellule, dans laquelle on introduit une épaisseur de vide entre deux "slab" (voir figure 3.7). Les slabs, construits à partir d'empilements de plans atomiques, peuvent avoir deux types de géométrie : une configuration symétrique ou une configuration asymétrique. Le premier cas implique deux surfaces identiques de part et d'autre du slab. Toute la structure atomique à l'exception des plans atomiques centraux est relaxée. Dans le cas asymétrique, les deux surfaces de chaque côté du slab sont différentes et seuls les trois premiers plans atomiques correspondant à la surface étudiée sont relaxés. Dans les deux cas, pour modéliser correctement une surface on doit prendre en compte les considérations

suivantes :

- Le nombre de plans atomiques doit être suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif au centre du slab.
- L'épaisseur de la région du vide séparant les slabs doit être suffisante pour éviter toute interaction éventuelle entre les états de surfaces voisines.

Nos calculs ont montré que, à partir d'une épaisseur du vide supérieure ou égale à 10 Å, l'énergie du système ne varie plus. De plus, pour fixer le nombre de plans atomiques dans notre slab, nous avons étudié un substrat de 3, 5, 7 et 9 plans atomiques de silicium. Nos résultats montrent qu'une épaisseur de sept plans atomiques de silicium est suffisante pour reproduire les propriétés électroniques du silicium en volume au centre du slab.

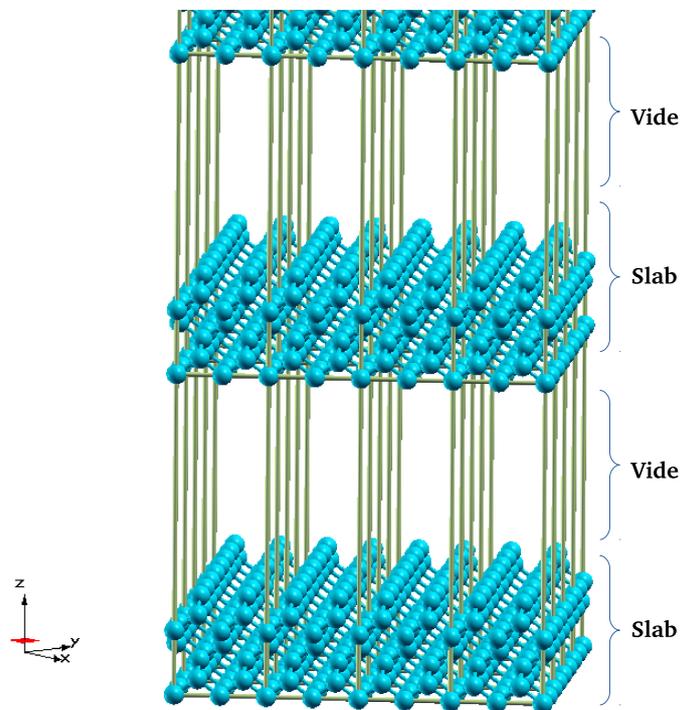


FIGURE 3.7 – Vue schématique du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter la surface $Si(001)$.

3.5.2 Relaxation de la surface parfaite $Si(001)$

Dans cette étude, nous avons relaxé les atomes du slab $Si(001)$ suivant les trois directions x , y et z . Les résultats obtenus montrent que les déplacements des atomes suivant les directions x et y sont insignifiants (de l'ordre de 10^{-5} Å suivant x et y). Par contre, suivant d'axe z une légère contraction de la distance inter-plans de surface (S) et de sub-surface (S-1) de l'ordre de 0.76 % et de l'ordre de 0.56 % entre le plan de (S-1) et de sub-surface (S-2) est obtenue.

3.5.3 Propriétés électroniques de la surface parfaite Si(001)

La densité d'états partielle d'un plan de surface parfaite Si(001) est représentée dans la figure 3.8-a. nous retrouvons l'effet remarquable de la coupure de liaison, ou nous avons l'apparition d'un état de surface au plein milieu du gap, signature de l'existence des liaisons pendantes.

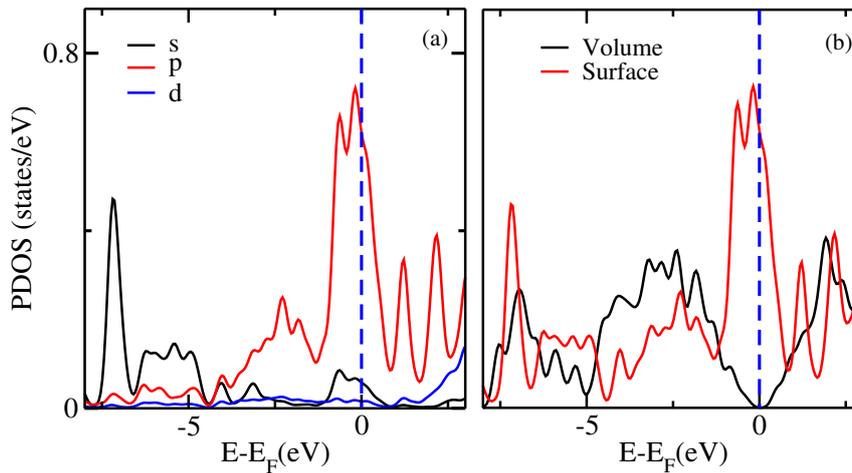


FIGURE 3.8 – (a) Densités d'états partielles s , p et d d'un plan de surface. (b) Densités d'états totales d'un atome de surface et un atome du volume. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi (E_F).

3.6 Reconstruction de la surface (001) de silicium

La face (001) non relaxée du silicium de structure cubique diamant est représentée par une cellule élémentaire carrée, et les atomes de surface privés de voisins possèdent deux liaisons pendantes (figure. 3.9-a). Cette structure n'est pas observée expérimentalement car le système peut minimiser son énergie en se relaxant vers un état reconstruit, où deux atomes de silicium voisins forment une liaison selon la direction [110]. Les atomes de silicium participant à cette liaison s'écartent de leurs positions cristallines initiales et le nombre de liaisons pendantes par atome de silicium est alors réduit à une seule. Ce modèle de reconstruction dite dimérisée a été proposé pour la première fois en 1959 par Schlier *et al.* [46] à partir de mesures de diffraction d'électrons lents. La dimérisation, en tant que reconstruction de base, a été observée également dans les expériences de photo-émission [82], les observations optiques [83], "core-level" spectroscopie [84] et la microscopie à effet tunnel (STM) [85].

Quand les dimères sont placés suivant une ligne, ils forment alors un rail ou une rangée de dimères en anglais "dimer row" et ils mettent à jour un canal ("channel" en anglais). En

ne considérant que les reconstructions les plus fréquemment rencontrées, la surface peut être reconstruite selon quatre schémas :

- Si les dimères sont alignés et parallèles au plan de la surface, la reconstruction est notée $p(2 \times 1)$ -sym et on dit que la reconstruction est symétrique (figure 3.9-b). Contrairement aux observations expérimentales, cet arrangement atomique prédit une structure de bande métallique qui est due à l'existence d'une liaison pendante par atome de surface.

- Quand les dimères ne sont pas parallèles et sont inclinés par rapport au plan de la surface Si(001) on parle de "buckling" dans le rail de dimères. Le "buckling" ici est lié à un transfert d'électrons d'un atome de silicium (bas) vers l'autre (haut) qui donne lieu à l'apparition d'un gap en énergie qui rend la surface semi-conductrice. Ce modèle a été proposé par Chadi [86] en 1979 et confirmé par les mesures de diffusion ionique [87, 88] et STM [89]. Le "buckling" apporte de la stabilité au système et il se fait suivant trois configurations :
 1. Tout au long du rail de dimères dans le même sens (notée $p(2 \times 1)$ -asym, figure 3.9-c).
 2. Tout au long de la rangée de dimères mais en s'inversant d'un dimère à l'autre (notée $p(2 \times 2)$, figure 3.9-d).
 3. Tout au long de la rangée de dimères et d'une rangée de dimère à une autre (notée $c(4 \times 2)$, figure 3.9-e).

A température ambiante, les dimères de silicium apparaissent dans une structure $p(2 \times 1)$ symétriques, tandis qu'à partir de 120 K, les dimères de surface apparaissent asymétriques, chaque dimère étant alternativement incliné dans un sens ou dans l'autre avec de possibles reconstructions en anti-phase $c(4 \times 2)$ ou en phase $p(2 \times 2)$. L'état fondamental reconstruit n'a pas été clairement identifié de façon expérimentale comme étant $c(4 \times 2)$ ou $p(2 \times 2)$, car la reconstruction est fortement influencée par les défauts de surface (atomes ou dimères de silicium manquants) [90, 91]. De plus, l'écart théorique en énergie entre ces deux structures $c(4 \times 2)$ ou $p(2 \times 2)$ est entre 1 et 2 meV [91] et ne permet pas de répondre à la question.

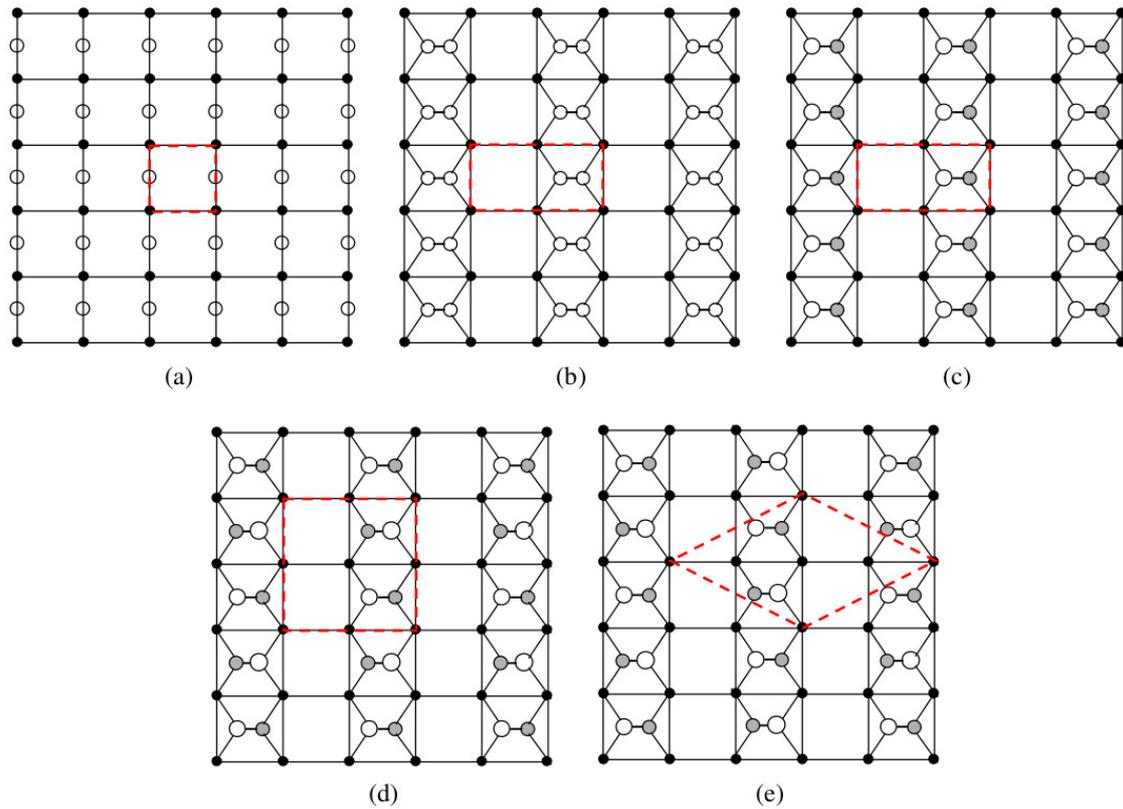


FIGURE 3.9 – Vue de dessus des différentes reconstructions les plus fréquemment rencontrées de la surface $\text{Si}(001)$. Les cercles blancs et gris indiquent les atomes du plan de surface et les cercles noirs ceux des atomes du plan de sub-surface. Les grands cercles blancs et gris sont aussi utilisés pour montrer les atomes ondulés (buckling) vers le haut et vers le bas de la surface, respectivement. Surface non reconstruite (a), surface reconstruite (2×1) avec dimères symétriques (b), surface reconstruite avec dimères asymétriques $p(2 \times 1)$ (c), surface reconstruite $p(2 \times 2)$ avec alternance de dimères ondulés (d), surface reconstruite $c(4 \times 2)$ avec alternance de dimères ondulés dans et entre les rangées (e).

Pour notre part, nous avons également effectué l'étude théorique de ces reconstructions. Les paramètres géométriques (longueur de liaison dimère, angle de "buckling ainsi que la distance verticale qui sépare les deux atomes bas et haut) et la différence d'énergie entre ces reconstructions sont représentés sur la figure 3.10. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Ramstad *et al.* [92], Seino *et al.* [93] et Ren *et al.* [94]. Notre choix s'est porté sur la reconstruction $p(2 \times 2)$, caractérisée, rappelons le, par un buckling tout au long du rail de dimères et s'inversant d'un dimère à l'autre. Cette reconstruction de la surface propre $\text{Si}(001)$ est parmi les structures les plus stables à basse température [92, 95].

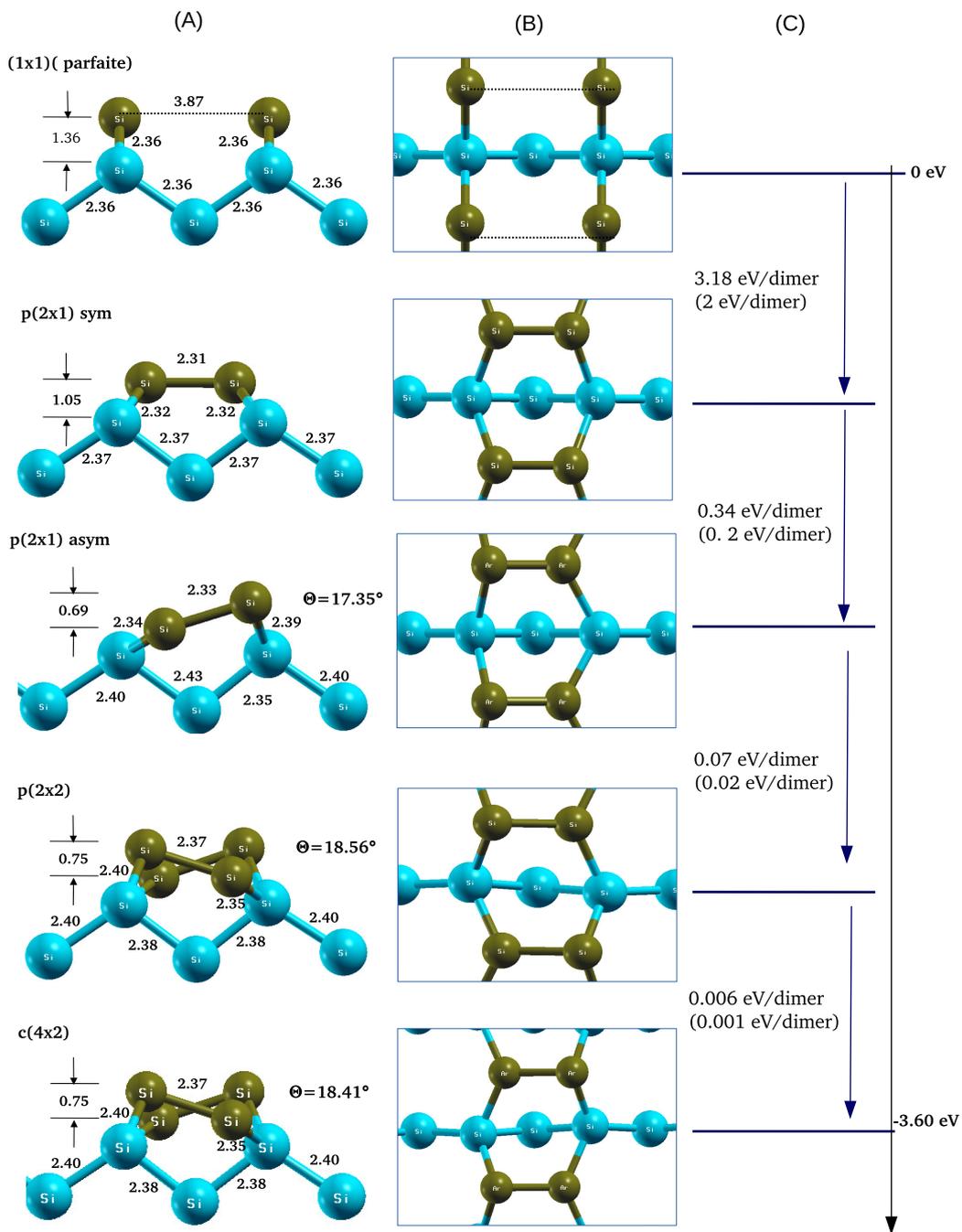


FIGURE 3.10 – *Panneaux A et B : Vues de côté et de dessus, respectivement des dimères de surface (sphères vertes) et des atomes de la deuxième et la troisième couches (sphères bleues) pour les quatre reconstructions discutées ci-dessus. Toutes les distances interatomiques sont en Å. Panneau C : Stabilité énergétique des surfaces de silicium, les chiffres entre parenthèses sont les différences d'énergies citées dans la référence [92].*

3.7 Conclusion

Nous avons, tout d'abord, étudié les propriétés cristallographiques et électroniques du silicium en volume dans sa structure diamant. Nos résultats ont montré que le paramètre de réseau calculé de Si de 5.47 Å est en accord avec la valeur expérimentale citée dans la littérature et que la structure électronique du Si est bien décrite, hormis la sous-estimation du gap de silicium massif due essentiellement à l'approche DFT.

Nous avons effectué une étude détaillée des propriétés structurales et électroniques de la surface Si(001). Nous avons montré que lors de la relaxation, les atomes de la surface parfaite se déplacent de leurs positions de volume, en gardant la périodicité et la symétrie de la surface. Par contre, dans le cas d'une reconstruction, un changement de la cellule unitaire de surface, par rapport à une surface parfaite est obtenu, conduisant ainsi à un changement de périodicité et de symétrie à la surface. La reconstruction de la surface est due principalement à la minimisation de l'énergie de système d'un côté et à la formation de nouvelles liaisons entre les atomes de surface d'un autre côté. Cette reconstruction, en plus d'apporter de la stabilité au système, permet à la surface d'acquieser son caractère semi-conducteur.

Notre étude des différents types de reconstruction $p(2\times 1)$ -sym, $p(2\times 1)$ -asym, $p(2\times 2)$ et $c(2\times 4)$ a montré que les deux dernières reconstructions sont les plus stables énergétiquement avec une différence d'énergie de l'ordre de 0.01 eV. Ces deux reconstructions ont été aussi observées expérimentalement comme des états fondamentaux de la surface Si(001) à basse température. Notre choix pour l'étude de l'adsorption sur la surface reconstruite s'est porté sur la surface reconstruite $p(2\times 2)$, qui est caractérisée, rappelons le, par une ondulation tout au long du rail de dimères et s'inversant d'un dimère à l'autre.

Chapitre 4

Adsorption des atomes F et Si sur la surface Si(001)

4.1 Introduction

L'interaction des halogènes avec les surfaces de silicium a fait l'objet de recherches approfondies ces dernières années étant donné le rôle important que jouent les radicaux contenant des halogènes dans la gravure par plasma des surfaces de silicium [96,97].

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont porté sur l'étude de l'adsorption des halogènes sur les surface de silicium, notamment le fluor qui présente une électronégativité la plus élevée suivant l'échelle de Pauling. L'adsorption et la réaction du fluor atomique et moléculaire avec la surface Si(100) ont été examinées par Engstrom *et al.* [98] en utilisant la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la spectrométrie de masse quadripolaire et la spectroscopie à diffusion d'ions à faible énergie. Ils ont conclu que la cinétique d'adsorption des molécules F₂ et des atomes F sur une surface de Si est significativement différente, c'est-à-dire que la probabilité d'adsorption de F sur la surface de Si est supérieure à celle de F₂. Ils ont montré aussi que la gravure par le fluor atomique ou bien moléculaire génère des molécules volatiles SiF₂ et SiF₄ comme seuls produits de réaction en phase gazeuse.

Sur le plan théorique, plusieurs travaux concernant l'adsorption du fluor sur les surfaces de silicium ont été réalisés [63, 99, 100]. Dans leurs études de l'adsorption et de la diffusion de F sur la surface Si(001), Ezaki *et al.* [99] ont trouvé que les énergies d'adsorption et les barrières d'énergie sont élevées et ils ont conclu qu'il est difficile pour un adatome de fluor de diffuser sur la surface Si(001). Barone *et al.* [100] ont étudié l'adsorption des atomes F, Cl, Br et I sur les surfaces parfaites (111) et (100) par la méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap). Pour tous les cas considérés, ils ont trouvé que l'énergie de liaison diminue dans l'ordre F>Cl>Br>I et que tous ces atomes s'adsorbent sur le site bridge de la surface Si(100) et le site

top de la surface Si(111).

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'adsorption des atomes F et Si sur la surface Si(001). Dans un premier temps, nous commencerons par l'étude de l'adsorption de l'atome de fluor sur la surface parfaite en considérant tous les sites de haute symétrie. Par la suite, nous nous intéresserons à l'étude de l'adsorption des atomes F et Si sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2).

4.2 Adsorption de F sur une surface parfaite de silicium Si(001)

4.2.1 Sites de haute symétrie

Dans le cas d'une surface parfaite Si(001) de structure cristalline de type diamant, chaque atome de surface possède deux liaisons covalentes avec deux atomes de sub-surface (premiers plus proches voisins) de l'ordre de 2.36 Å et deux liaisons pendantes qui représentent les sites disponibles pour l'adsorption de l'atome de fluor. La figure 4.1 montre les quatre sites d'adsorption de haute symétrie de l'atome F sur la surface parfaite Si(001).

- Le site "top" (T) (sommet ou bien apical) : l'atome de fluor est positionné au-dessus d'un atome de surface.
- Le site "bridge" (B) (ponté) : l'atome de fluor forme un pont entre deux atomes de surface par création de deux liaisons Si-F-Si. Dans ce cas, deux types de sites pontés sont distingués :
 - Le site (B1) : l'emplacement du fluor est entre deux atomes de surface et en-dessus d'un creux.
 - Le site (B2) : l'atome de fluor se trouve sur un atome de subsurface.
- Le site "hollow" (H) (quaternaire) : l'atome de fluor peut être adsorbé entre quatre atomes de la surface, c'est-à-dire sur des sites d'adsorption creux.

4.2.2 L'énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption E_{ads} d'un atome A (A désigne un atome F ou bien Si) adsorbé sur une surface du silicium est donnée par la formule suivante.

$$E_{ads} = E_{ref} - E_{A/Si(001)}. \quad (4.1)$$

$E_{A/Si(001)}$ est l'énergie du système A/Si(001) à l'équilibre après adsorption de l'atome A sur la surface Si(001) et E_{ref} est l'énergie d'un système référence formé par le slab Si(001) et

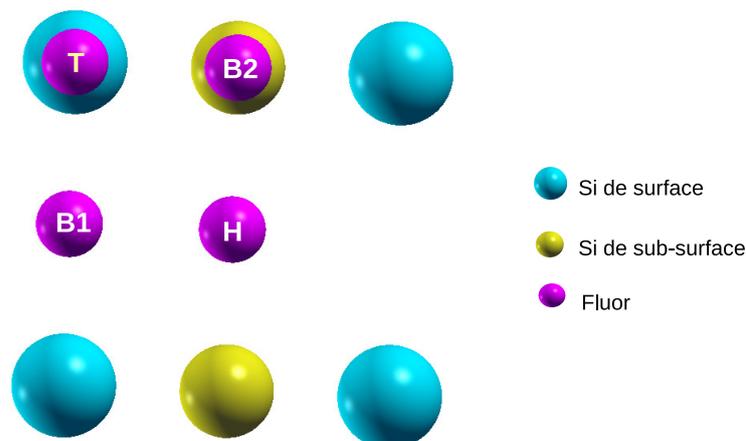


FIGURE 4.1 – Représentation des sites de haute symétrie pour l'adsorption de F sur la surface parfaite Si(001) : T ("top"), H ("hollow"), B1 ("bridge1"), B2 ("bridge2").

l'atome A sans interaction. Le système obtenu après adsorption est d'autant plus stable que l'énergie d'adsorption est positive.

4.2.3 Stabilité de F sur la surface parfaite Si(001)

Nous avons étudié l'adsorption de l'atome F sur la surface parfaite Si(001) en fixant les atomes du substrat et en relaxant uniquement l'atome de fluor suivant les trois directions x, y et z. Pour les quatre sites de haute symétrie indiqués précédemment, l'atome de fluor est positionné initialement à une distance de 5 Å au-dessus de la surface Si(001). Les résultats de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) ainsi que les distances interatomiques entre le fluor et les atomes de surface les plus proches voisins (d_{Si-F}) sont indiquées dans le tableau 4.1. Les configurations géométriques optimisées sont représentées dans la figure 4.2.

Nos résultats montrent que l'adsorption de F sur la surface Si(001) favorise énergétiquement le site bridge de type B1 avec une énergie d'adsorption de 6.11 eV et une distance interatomique Si-F de 1.96 Å. Le second site obtenu est le site top dans lequel l'atome de fluor forme une seule liaison avec un atome de surface de 1.64 Å. Son énergie d'adsorption est de 0.27 eV plus faible que celle du site bridge B1. L'énergie d'adsorption du site hollow est de 2.31 eV inférieure que celle de l'état fondamental (B1). Dans cette configuration, l'atome de fluor a deux atomes de sub-surface en premiers plus proches voisins à une distance de 2.53 Å. Par contre, les quatre atomes de la surface se trouvent en deuxièmes plus proches voisins à une distance de 2.74 Å.

Sites d'adsorption	E_{ads} (eV)	d_{Si-F} (Å)
Bridge1(ce travail)	6.11	1.96
Théo. [100]	6.86	1.93
Top(ce travail)	5.83	1.64
Théo. [100, 101]	5.51, 6.34	1.61, 1.64
Hollow(ce travail)	4.02	2.53
Théo. [100]	0.22	2.78
Bridge2(ce travail)	3.79	2.24

TABLE 4.1 – *Energie d'adsorption (E_{ads}) et distance interatomique (d_{Si-F}) entre l'atome F adsorbé et ses plus proches voisins de la surface pour les quatre sites de haute symétrie. Les résultats théoriques (Théo.) d'études faites par ailleurs sont également indiqués.*

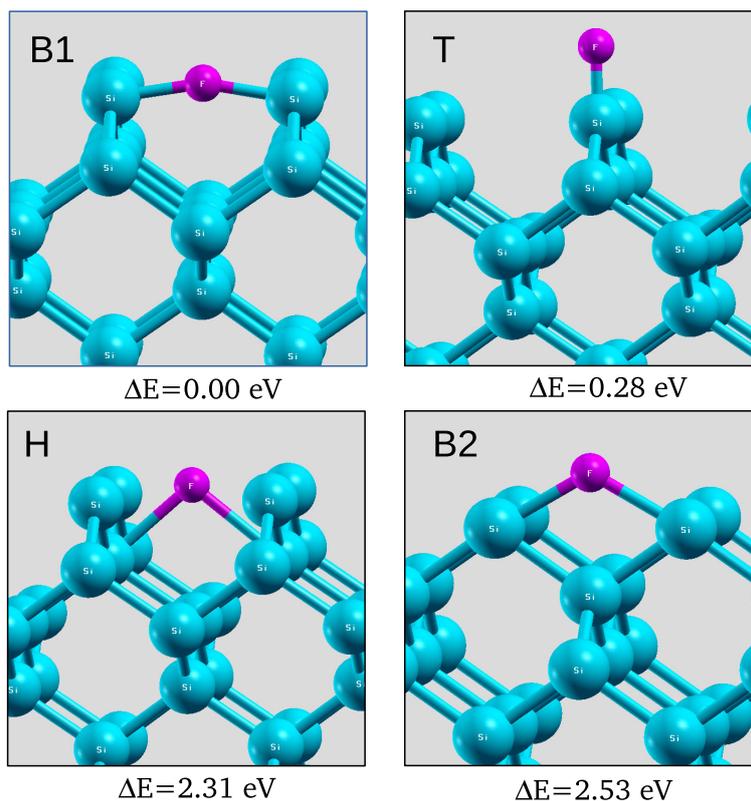


FIGURE 4.2 – *Configurations finales de l'adsorption d'un atome de fluor sur la surface parfaite Si(001), les atomes sont représentés en bleu pour le silicium et en magenta pour le fluor. ΔE est la différence d'énergie par rapport à la configuration la plus stable (B1).*

Le site le moins préféré par l'atome de fluor est le site bridge de type B2. Dans ce site, l'atome F a deux atomes de surface en premier plus proches voisins à une distance de 2.20 Å et un seul atome de sub-surface en deuxième plus proches voisins à une distance de 2.43 Å.

Il est important de noter que dans les deux premiers sites les plus stables (B1 et T), l'atome de fluor forme deux types de liaisons identiques à celle des agrégats Si_nF ($n=1-6$) (étudiés dans le chapitre 2) : une mono-coordination avec un atome de silicium de l'ordre de 1.65 Å ou une double coordination de longueur 1.96 Å reliant deux atomes de silicium.

4.2.4 Analyse des structures électroniques

Afin de bien comprendre la nature de l'interaction entre le fluor et les atomes de surface dans les différents sites d'adsorption, nous avons analysé l'évolution de la structure électronique à travers la densité d'états locale (LDOS).

Sur la figure 4.3, nous avons représenté la LDOS de l'atome F avant et après adsorption. Nous remarquons qu'après adsorption, les états d'énergie localisés de l'atome F sans interaction se retrouvent redistribués de façon continue sur un domaine d'énergie de 10 eV. Notons aussi la forte diminution du nombre d'états au voisinage du niveau de Fermi et de l'intensité des pics situés à -8, -2 et à 1.5 eV. Concernant la LDOS des atomes de Si en surface après adsorption (Figure 4.4), nous remarquons une diminution de l'intensité du pic de l'état de surface qui est due à la saturation d'une liaison pendante de surface.

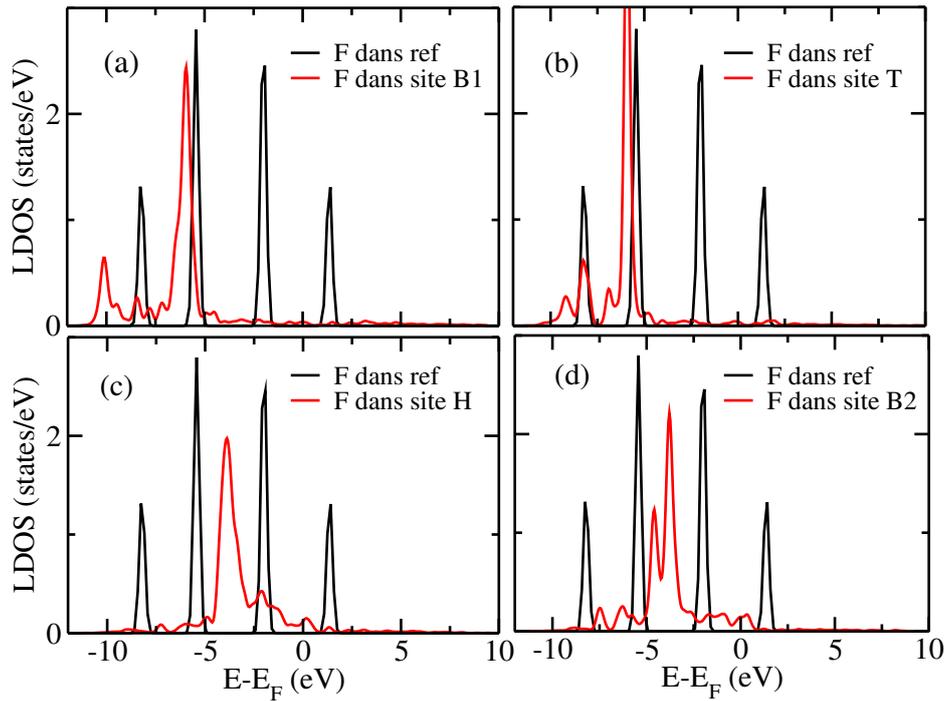


FIGURE 4.3 – Densités d'états électroniques de l'atome de fluor dans le cas du système de référence (ref) ainsi qu'après son adsorption sur les différents sites de haute symétrie. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

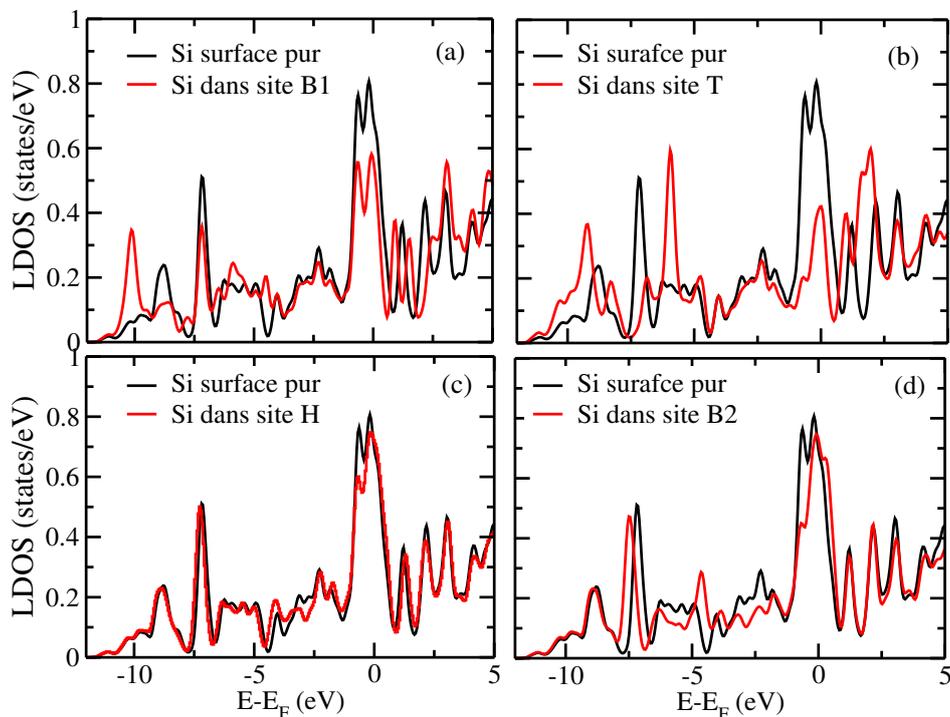


FIGURE 4.4 – Densités d'états électroniques d'un atome Si de surface pure ainsi qu'après adsorption de F sur les différents sites de haute symétrie. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

Les densités d'états partielles (LPDOS) pour les deux atomes F et Si après adsorption sur la surface Si(001) sont illustrées sur la figure 4.5. D'après la figure 4.5-b, on peut constater que l'adsorption de F sur le site top est de type chimisorption. En effet, nous remarquons une hybridation entre les deux bandes p de l'atome F et Si qui conduit à la formation d'une forte liaison chimique Si-F de longueur 1.64 Å proche à celle de la molécule libre (1.69 Å). Par ailleurs, nous constatons une faible hybridation entre les LPDOS de F et Si dans les sites d'adsorption de type B1, H et B2 (figure 4.5-a, c et d, respectivement) qui est due aux distances interatomiques Si-F élevées (entre 2 et 2.5 Å) relativement à la longueur de la liaison covalente (1.6 Å). Par conséquent, ces trois sites d'adsorption sont plutôt de type physisorption, à partir desquels les atomes de fluor peuvent diffuser dans le volume et former des liaisons chimiques avec les couches intérieures du slab [102].

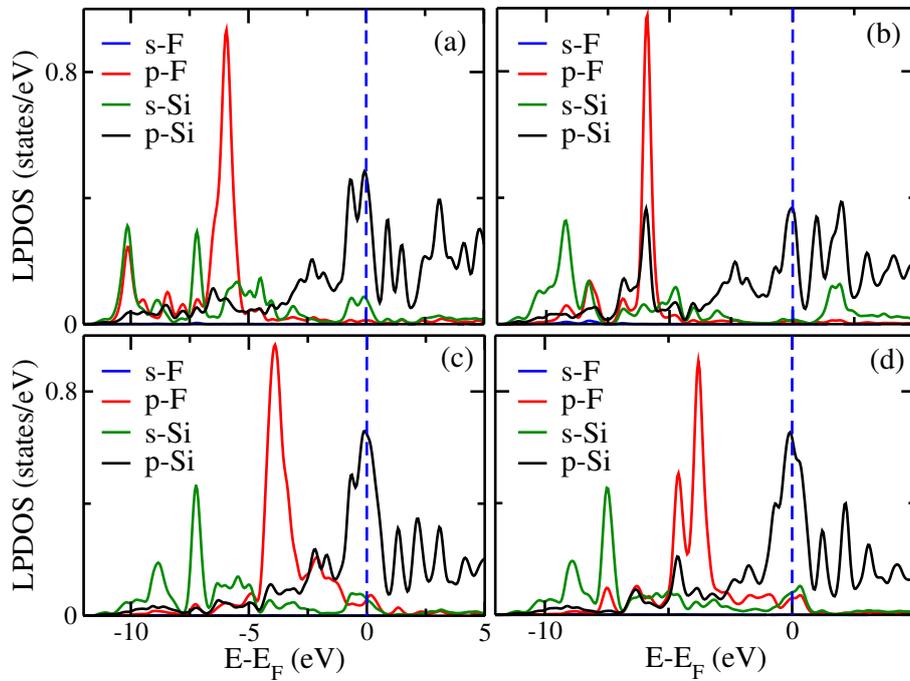


FIGURE 4.5 – (a), (b), (c), et (d) Densité d'états partielles projetées (LPDOS) sur l'atome de fluor ainsi que sur celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour les quatre sites d'adsorption B1, T, H, et B2 respectivement. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.

Nous avons vu dans le précédent chapitre que la surface parfaite Si(001) n'est pas observée expérimentalement et qu'elle minimise son énergie par des réarrangements des atomes de surface suivant différents types de reconstructions. Par conséquent, l'étude sur la surface parfaite reste une approche qui ne permet pas de bien décrire les différentes interactions au niveau de la surface Si(001). Dans la suite de notre travail nous considérerons la surface reconstruite Si(001)-p(2×2) pour l'étude de l'adsorption.

4.3 Adsorption de F sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2)

La surface considérée dans le cadre de nos calculs est la surface reconstruite Si(001)-p(2×2) (figure 4.6-a) modélisée par un slab constitué de sept plans atomiques contenant quatre atomes de silicium par plan. Un vide de 20 Å est suffisant pour que l'interaction du slab avec son image soit nulle (figure 4.6-b). Nous rappelons que dans tous nos calculs, seuls les trois derniers plans du slab et l'adsorbat sont relaxés suivant les trois directions de l'espace. La convergence de l'énergie totale est fixée à 10^{-5} eV alors que la tolérance sur les forces interatomiques calculée par la méthode du gradient généralisé est de 10^{-3} eV/Å. L'énergie d'adsorption E_{ads} est calculée à partir de la relation 4.1.

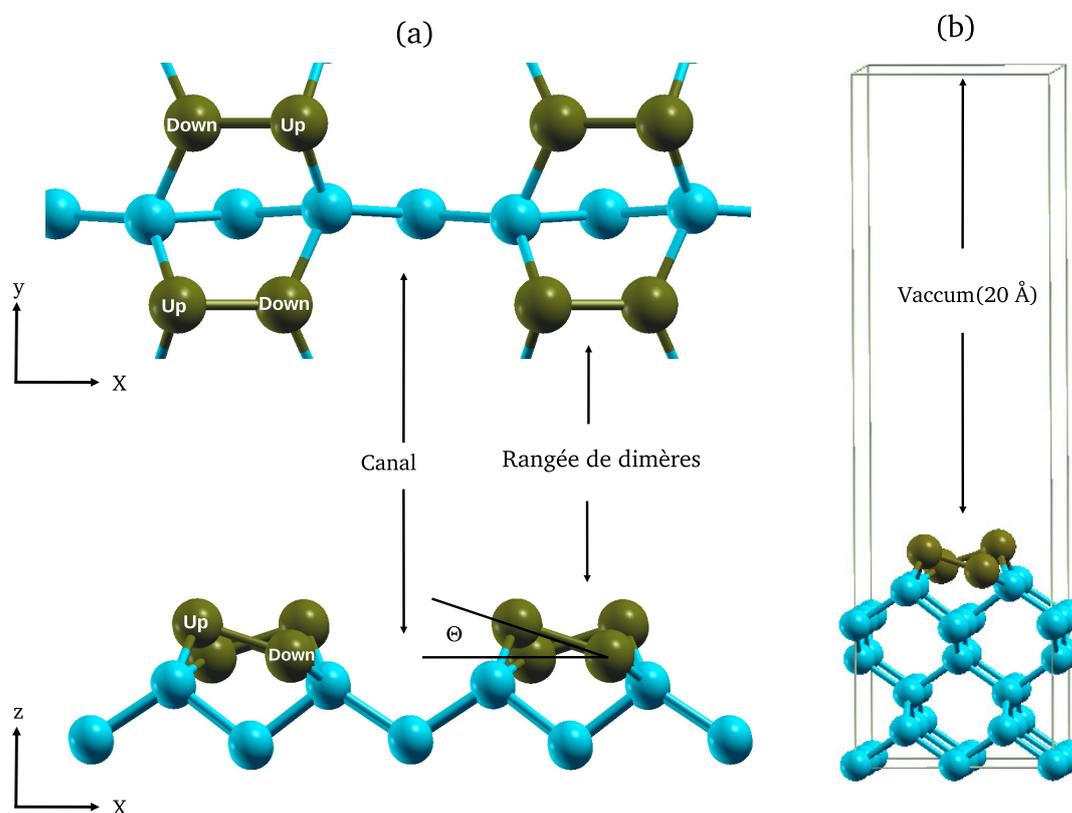


FIGURE 4.6 – (a) Vues de dessus et de côté de la surface Si(001)-p(2×2), l'axe x (y) est perpendiculaire (parallèle) aux rangées de dimères, tandis que l'axe z est selon de la direction [001]. Pour distinction, les atomes des dimères relaxés sont représentés par sphères vertes. (b) Vue schématique de la cellule périodique utilisée dans l'étude de l'adsorption de F sur la surface Si(001)-p(2 × 2).

Pour accéder aux propriétés électroniques, nous avons étudié la densité d'états de la surface Si(001)-p(2 × 2) [Figure 4.7]. Nous remarquons que la bande de conduction de la densité d'états de la surface reconstruite Si(001)-p(2 × 2) est séparée de la bande de valence par un gap de 0.1 eV. Contrairement à la surface parfaite, la surface reconstruite présente un caractère semi-conducteur. L'origine de ce caractère est dû au transfert de charge électronique de l'atome Si "down" vers l'atome Si "up" dans les mêmes dimères ondulés.

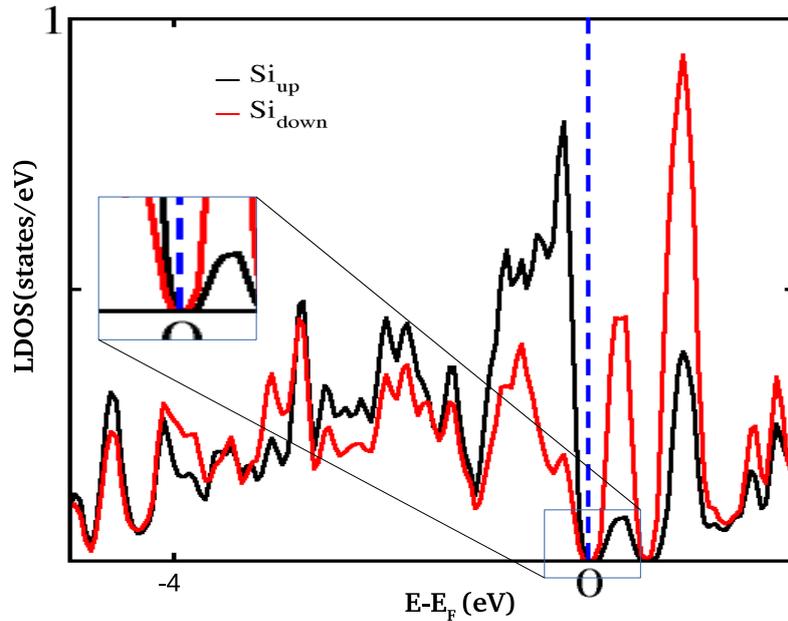


FIGURE 4.7 – Densité d'états locale projetée sur les deux atomes "up" et "down" de la surface, le trait bleu verticale en pointillés représente le niveau de Fermi E_F .

4.3.1 Configurations géométriques d'adsorption

Afin de modéliser l'adsorption de l'atome F sur la surface Si(100)-p(2×2), nous avons placé initialement l'atome de fluor à une distance de 5 Å de la surface. Sept sites de haute symétrie sont considérés : "top-up" (t-u), "bridge" (b), "pedastel" (p), "top-down" (t-d), "shallow" (s), "hollow" (h) et "cave" (c) [figure 4.8].

- Sites "top-up" (t-u) et "top-down" (t-d) : F est au-dessus des atomes de surface Si_{up} et Si_{down} , respectivement.
- Site "bridge" (b) : F est entre deux atomes du même dimère.
- Sites "pedestal" (p) et "hollow" (h) : F est situé au-dessus d'un atome Si de la troisième couche. Dans le site "pedestal", l'atome de fluor est centré sur la rangée de dimères alors qu'il est centré sur la région du canal dans le site "hollow".

- Site shallow (s) : F est au-dessus d'un atome de la deuxième couche et entre deux dimères de la même rangée.
- Site "cave" (c) : F est situé au-dessus d'un atome de la quatrième couche et entre deux dimères de deux rangées adjacentes.

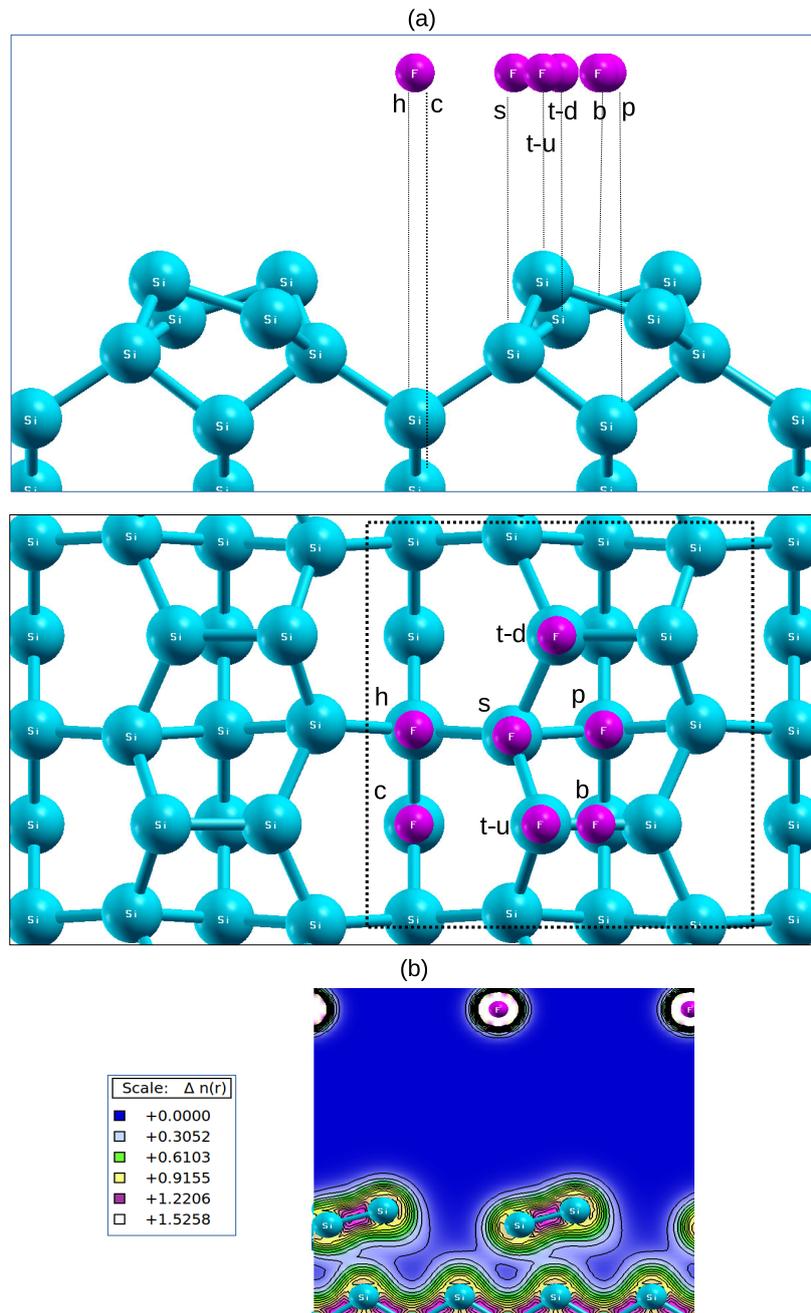


FIGURE 4.8 – (a) Les sept sites de départ de l'adsorption de l'atome F sur la surface de Si(001)- $p(2 \times 2)$ avec vue de côté (panneau du haut) et de dessus (panneau du bas). (b) Distribution spatiale bidimensionnelle de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface du système de référence.

Après optimisation, tous les calculs ont convergé vers l'une des trois configurations stables présentées sur la figure 4.9 :

- Les configurations initiales "top-up", "bridge", "pedastel", "cave" et "shollow" ont convergé vers la configuration (a).
- La configuration initiale "top-down" a convergé vers la configuration (b).
- La configuration initiale "cave" a convergé vers la configuration (c).

Les paramètres géométriques de ces configurations ainsi que les énergies d'adsorption correspondantes sont présentés dans le tableau 4.2. Le site le plus stable pour l'adsorption de l'atome de fluor sur la surface Si(001)-p(2 × 2) est le site "top" où l'atome F est chimisorbé sur une liaison pendante de la surface. Pour ce site, deux possibilités ont été testées : adsorption sur des atomes de surface de Si "up" (figure 4.9-a) et Si "down" (figure 4.9-b). Nos calculs montrent que ces deux configurations sont quasi dégénérées avec des énergies d'adsorption de 5.77 eV et 5.72 eV, respectivement, valeurs proches de celles obtenues par S. P. Walch [63] (5.8 eV) et Ezaki *et al.* [99] (7.2 eV). La longueur de la liaison Si-F formée entre le fluor et l'atome de surface est de 1.66 Å, légèrement plus courte que celle calculée pour la molécule libre qui est de 1.69 Å. Nos résultats montrent aussi que l'adsorption de F sur la surface de silicium a un grand effet sur l'angle d'ondulation. En effet, après adsorption, le dimère sur lequel l'atome de fluor est lié devient symétrique avec un angle d'ondulation inférieur à 7 ° alors que l'autre dimère reste toujours incliné avec des angles de l'ordre de 19 °.

La dernière configuration obtenue est représentée dans la figure 4.9-c, elle est de 0.8 eV supérieure en énergie à celle du site le plus stable "top". Dans cette configuration, pour s'adsorber, l'atome F "casse" la liaison arrière Si1-Si4 (après adsorption la liaison s'allonge de 2.37 à 3.05 Å) pour se lier avec un atome de sub-surface et former une liaison Si-F de longueur de 1.64 Å. Notons également, que contrairement au site "top" où les dimères de surfaces sont partiellement symétriques, l'atome du fluor induit une légère modification dans l'angle d'ondulation des deux dimères qui sont de l'ordre de 16 °.

D'autres études ont confirmé que l'adsorption des atomes de fluor sur les sites top de la surface de silicium est favorisée énergétiquement [63, 99, 101, 103–107]. En effet, sur les sites d'adsorption top, les atomes de fluor peuvent former des liaisons covalentes très fortes (~ 6 eV) avec les atomes de surface du substrat en raison de la présence des liaisons pendantes, mais, une fois ces liaisons covalentes formées, la formation de liaisons covalentes supplémentaires requiert :

- 1) La diffusion des atomes d'halogènes dans le réseau cristallin.
- 2) La rupture des liaisons arrières entre les atomes de surface et de sub-surface, d'où un processus de chimisorption à priori moins favorable du point de vue énergétique que la chimisorption directe des atomes d'halogènes sur les liaisons pendantes de la surface.

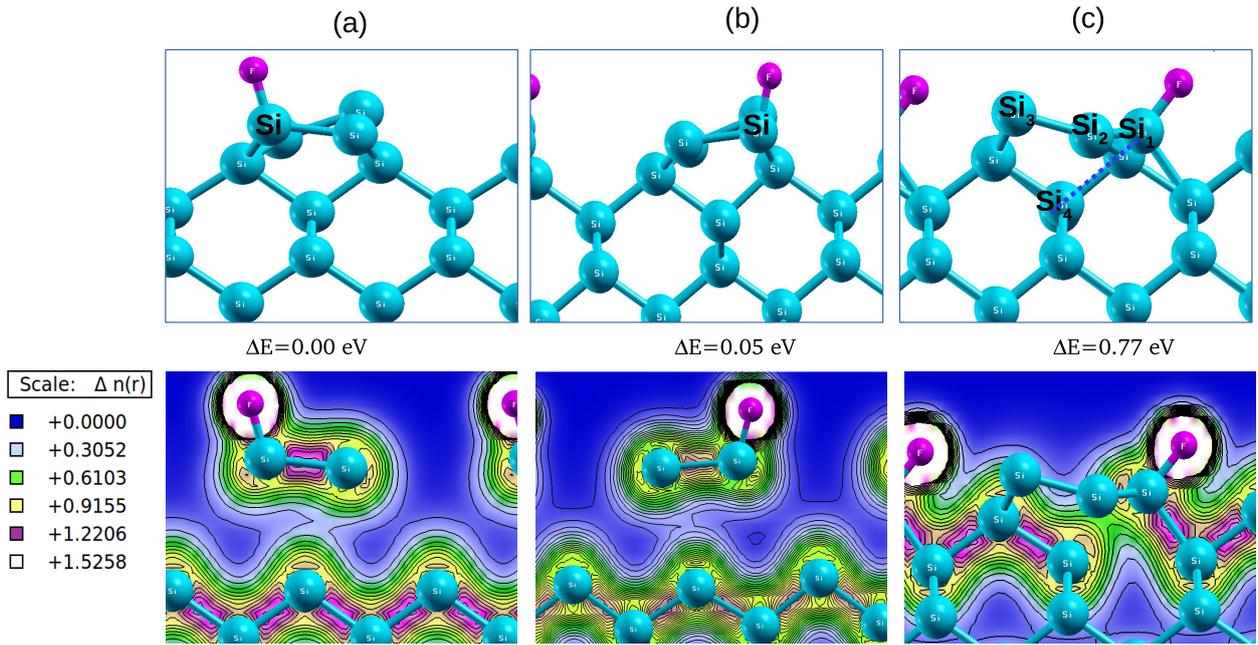


FIGURE 4.9 – (a), (b) and (c) configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome F sur la surface Si(001). Les sphères bleues et magenta représentent les atomes de Si et de F, respectivement. Panneau du bas : distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome F.

sites d'adsorption	E_{ads} (eV)	d_{Si-F} (Å)	d_{Si-Si} (Å)	θ (°)
Ce travail (a)	5.77	1.66	2.34, 2.39	19.21, 6.95
Théo.	7.2 [99]	1.60 [99]	2.37 [100]	
	5.8 [63]	1.64 [103]		
	5.5 [104]			
Ce travail (b)	5.72	1.66	2.36, 2.40	18.93, 4.42
Ce travail (c)	5.00	1.64	2.34, 2.34	16.22, 16.38
Théo.	6.4 [99]	1.61 [99]	2.24, 2.24 [99]	

TABLE 4.2 – Energie d'adsorption (E_{ads}), longueur de liaison Si-F (d_{Si-F}), longueurs des liaisons des dimères (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulations (θ) des différentes configurations d'adsorption de F sur la surface Si(001)-p(2×2). D'autres résultats théoriques (Théo.) sont indiqués.

En conséquence, lorsque les premiers atomes de fluor arrivent à la surface, ils forment préférentiellement des liaisons covalentes (chimisorption) sur les sites d'adsorption "top" pour former des espèces SiF_x . Les atomes de fluor suivants, s'ils peuvent diffuser dans le réseau cristallin à partir du canal, pourront ensuite rompre des liaisons Si-Si et chimisorber via des liaisons covalentes sur les couches sous-jacentes de la structure cristalline. A l'évidence, ces mécanismes, qui entraînent une reconstruction importante des surfaces et donc modifient considérablement les propriétés du matériau en surface y compris au niveau des propriétés électroniques, jouent un rôle fondamental dans les processus de la gravure [102, 108].

4.3.2 Propriétés électroniques du système F/Si(001)-p(2 × 2)

Transfert de charge : en général, la chimisorption est accompagnée par un transfert de charge entre les adsorbats et le substrat. Nos calculs montrent qu'une charge de $0.31 e^-$ est transférée de la surface à l'atome de fluor pour créer la liaison Si-F. En effet, sur la figure 4.3, nous pouvons voir que les distributions de la densité de charge électronique de l'atome F et de l'atome Si sont fusionnées, ce qui reflète la création de la liaison chimique entre les atomes de Si et F.

Les densités d'états électroniques : comme le montre la figure 4.10, l'adsorption de l'atome F a un effet significatif sur la densité d'états locale (LDOS) des atomes de surface du silicium : 1- L'adsorption de l'atome F induit un caractère métallique des atomes de surface liés avec le fluor qui peut être expliqué par le fait qu'après adsorption, le dimère se positionne parallèle à la surface. 2- La diminution de l'intensité de la densité d'états comparée à celle du système de référence est due à la saturation des liaisons pendantes. 3- Le chevauchement entre les deux pics de LDOS dans les trois sites optimisés autour de -6 eV est dû à l'hybridation entre les orbitales p de silicium et de fluor, ce qui confirme la création de la liaison chimique entre les atomes F et Si.

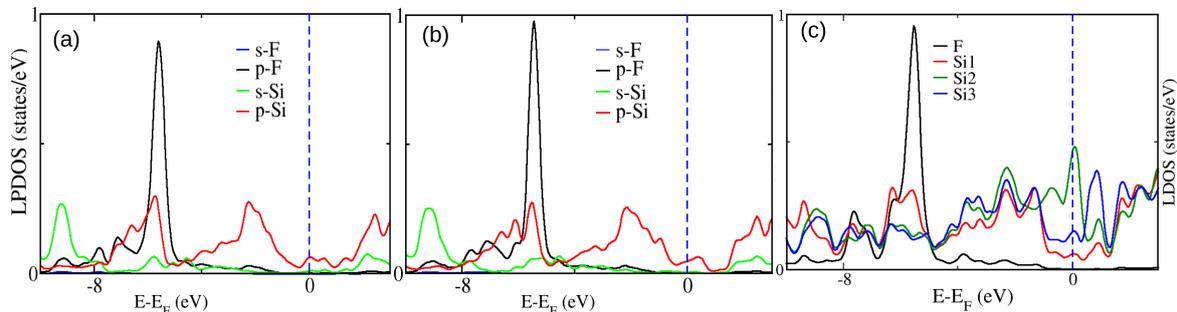


FIGURE 4.10 – (a), (b) et (c) Densités d'états partielles projetées sur l'atome F et l'atome Si plus proche voisin de la surface pour les trois configurations a, b et c de l'adsorption F sur la surface Si(001)-p(2×2) [figure 4.9], respectivement. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.

4.4 Adsorption de Si sur la surface Si(001)-p(2×2)

4.4.1 Configurations géométriques d'adsorption

Dans cette section, nous étudions l'adsorption d'un seul atome de silicium (noté Si* pour le distinguer des autres atomes Si du substrat) sur la surface Si(001)-p(2×2). Les mêmes sites de haute symétrie présentés dans la figure 4.8 sont testés. Les énergies d'adsorption, les paramètres géométriques des trois configurations optimisées (figure 4.11-panneau A) ainsi que certains résultats théoriques disponibles sont donnés dans le tableau 4.3.

La configuration (A-2) de la figure 4.11 est la plus stable avec une énergie d'adsorption de 5.31 eV. Dans cette configuration, l'atome de silicium est lié du côté du canal à deux atomes de deux dimères de la même rangée avec deux liaisons Si*-Si de longueurs de 2.43 Å et 2.39 Å. D'autres résultats théorique ont montré que ce site d'adsorption est énergétiquement le plus stable quelque soit la reconstruction de la surface [(2×1) symétrique [109, 110], (2×1) asymétrique [111], p(2×2) et c(4×2) [112]]. D'un point de vue géométrique, après l'adsorption, l'une des deux liaisons des dimères dans ce site s'allonge de 0.07 Å par rapport à celle de la surface pure qui est de 2.37 Å, tandis que l'autre liaison dimère reste inchangée. Nous avons aussi constaté que la distance entre l'adatome et l'atome de sub-surface (2.45 Å) est de même ordre de grandeur que la liaison Si-Si dans ce substrat. Comme dans le cas de l'adsorption de F, les angles d'ondulation sont également réduits par l'adsorption de Si*, ils sont de 13.05° et 8°. Dans la deuxième configuration (figure 4.11,A-3) qui est de 0.31 eV plus élevée en énergie, l'adatome Si* est inséré dans un dimère Si-Si en formant deux liaisons Si-Si* de longueurs 2.33 Å et 2.41 Å. Notons que seul le dimère lié à l'adatome Si* présente un allongement (il est étiré à 2.61 Å) et une réduction de son angle d'ondulation (9.05°).

La configuration où l'adatome relie deux dimères appartenant à deux rangées adjacentes (Figure 4.4, A-4) est énergétiquement la moins favorable. La longueur de liaison entre l'adatome et les atomes de surface est de 2.32 Å. Il est important de noter que, après l'adsorption, les dimères s'alignent parallèle à la surface ($\theta = 0$) et les longueurs des liaisons des dimères sont de 2.29 et 3.11 Å.

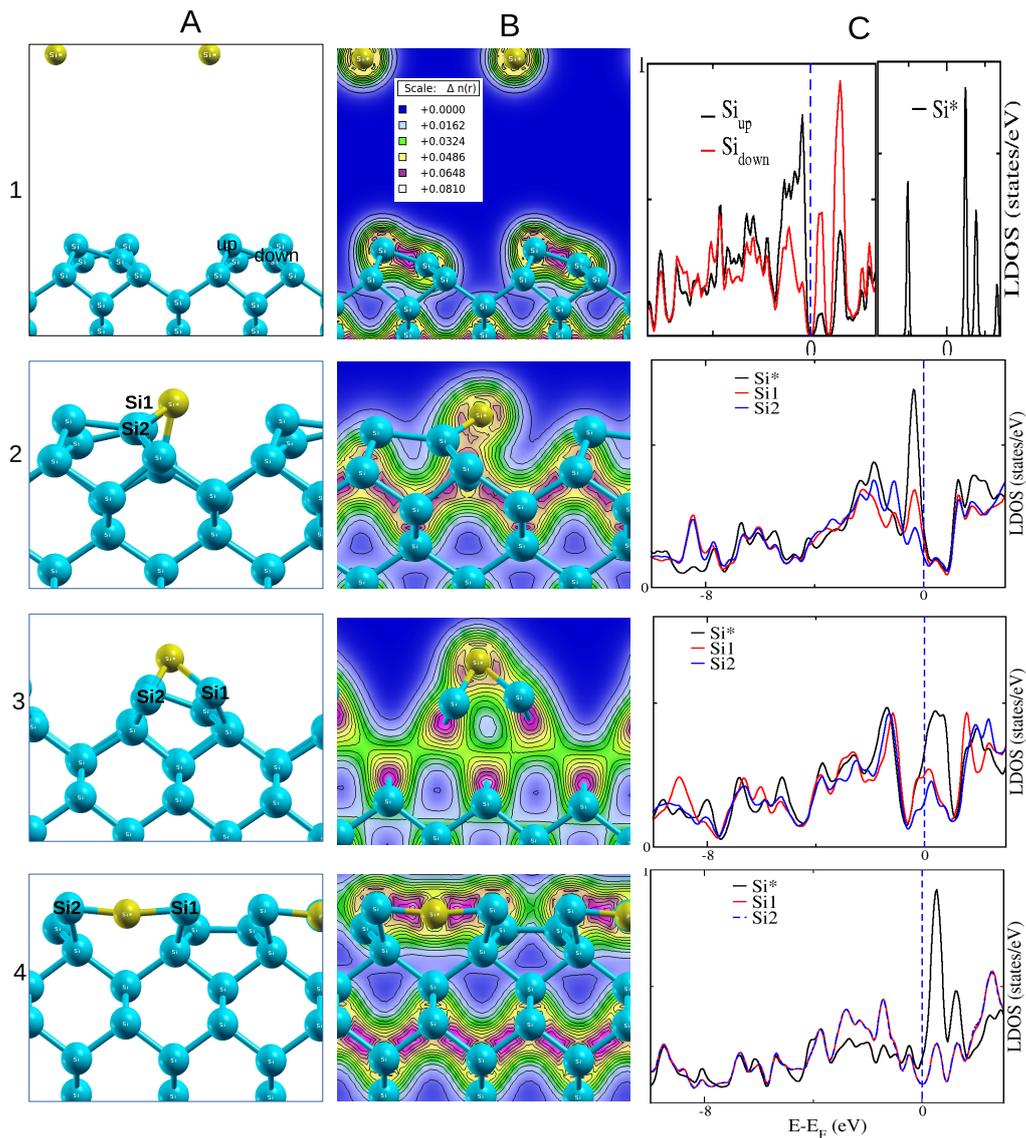


FIGURE 4.11 – Panneau A : configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome Si^* sur la surface $Si(001)-p(2 \times 2)$. Les sphères bleues et jaunes représentent les atomes de Si et Si^* , respectivement. Panneau B : distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de Si^* . Panneau C : densités d'états locales projetées sur l'atome Si^* ainsi que sur les atomes de surface les plus proches voisins pour les trois configurations d'adsorption obtenues. Le trait bleu vertical en pointillés représente le niveau de Fermi.

Adsorption sites	E_{ads} (eV)	d_{Si^*-Si} (Å)	d_{Si-Si} (Å)	$\theta(^{\circ})$
(a) Ce travail	5.31	2.43, 2.39	2.44, 2.38	13.05, 8.05
Théo. [109]		2.35, 2.35	2.35, 2.35	
Théo. [111]	4.71	2.35, 2.34	2.36, 2.36	
(b) Ce travail	5.00	2.33, 2.41	2.61, 2.36	9.05, 19.37
Théo. [111]	4.49	2.28, 2.32	2.55	
(c) Ce travail	4.78	2.32, 2.32	2.29, 3.10	0, 0
Théo. [109]		2.49, 2.49	2.31, 2.41	

TABLE 4.3 – *Energie d'adsorption (E_{ads}), distance interatomique entre l'adatome (Si^*) et les atomes de surface plus proches voisins de F (d_{Si^*-Si}), liaison dimère (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulation des deux dimères (θ) des différentes configurations d'adsorption de Si^* sur la surface $Si(001)-p(2 \times 2)$. D'autres résultats théoriques (Théo.) sont indiqués.*

4.4.2 Propriétés électroniques du système $Si^*/Si(001)-p(2 \times 2)$

Dans le but de mieux comprendre l'interaction entre l'adatome et la surface de silicium, en particulier le transfert de charge ayant lieu entre ces derniers, l'analyse de la population de Mulliken est effectuée. Les résultats de nos calculs montrent qu'il y a un transfert de charge de $0.2 e^-$ de la surface vers l'adsorbat (Si^*) lors de la chimisorption de l'atome Si^* . Sur la figure 4.4 (panneau B), nous avons tracé les densités d'états projetées sur l'adatome du silicium et ses plus proches voisins de la surface. À partir de ces courbes, on peut constater la forte interaction entre l'adatome et ses voisins. Une diminution dans l'intensité de la LDOS des atomes de surface avec la disparition du pic autour du niveau de Fermi qui est due à la saturation des liaisons pendantes des atomes de surface. Dans le cas de l'adatome, nous remarquons que les états d'énergie localisés de l'atome Si^* dans le système sans interaction (figure 4.4,C-1), se retrouvent redistribués de façon continue sur un domaine d'énergie de 10 eV après adsorption. De plus, le chevauchement entre les LDOS de l'adatome et les atomes de surface est dû à la forte hybridation entre les orbitales s et p de l'adatome et les bandes des atomes de surface.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption du fluor et du silicium atomique sur la surface Si(001). Nous avons commencé par l'étude de l'adsorption de l'atome de fluor sur la surface parfaite en considérant tous les sites de haute symétrie. Les énergies d'adsorption obtenues indiquent que le fluor s'adsorbe préférentiellement sur un site "bridge" de type B1 en créant deux liaisons identiques de longueurs 1.96 Å avec deux atomes de surface. Le deuxième site d'adsorption concurrent au site "bridge" est le site "top" avec une énergie relative de 0.28 eV. Dans ce site, l'atome de fluor forme une monocoordination de longueur de 1.64 Å qui est de même ordre de grandeur que la liaison covalente de la molécule libre SiF.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'adsorption de F sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2). Nos résultats ont montré que l'atome de fluor s'adsorbe sur un site "top" en occupant une liaison pendante de la surface par création d'une forte liaison chimique Si-F de longueur 1.7 Å avec une importante énergie d'adsorption de 5.8 eV. Par ailleurs, les atomes de fluor arrivant via le canal, rompent des liaisons arrières Si-Si pour se chimisorber selon des liaisons covalentes sur les couches sous-jacentes de la structure cristalline. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'observation expérimentale de Winters *et al.* [102].

Enfin, l'étude de l'adsorption de l'atome de silicium sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2) a montré que l'atome Si* s'adsorbe sur un site "bridge" avec une énergie d'adsorption de l'ordre de 5 eV en formant deux liaisons avec les atomes de surface qui varient entre 3.32 et 3.43 Å.

Nous avons également noté que l'adsorption de F et Si sur la surface reconstruite a tendance à affaiblir la liaison dimère par l'augmentation de sa longueur de liaison, ainsi qu'à réduire l'angle d'ondulation qui induit le caractère métallique aux atomes de surface.

Chapitre 5

Étude de l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)

5.1 Introduction

Lors de la gravure de silicium avec plasma à base de fluor, il est généralement admis que SiF₄ est le produit principal de gravure. Cependant, l'abondance relative des produits intermédiaires et les autres produits de gravure (SiF₃, SiF₂, SiF et polysilyle) est toujours controversée. Winters *et al.* et Houle *et al.* [73,74] ont montré que le produit volatil principal de la réaction de XeF₂ avec Si(111) est SiF₄ (~ 85 %), avec une petite quantité de radicaux SiF et SiF₂ (~ 15 %). Avant que ces produits de gravure aient la chance de se désorber de la surface, il est possible qu'ils soient dissociés et ionisés dans le plasma. La redéposition du fluorosilane peut influencer de manière significative la chimie de surface lors de la gravure. Relativement, peu d'études ont examiné ce processus inverse. Deux études expérimentales de l'adsorption de la molécule SiF₄ ont été effectuées. Wen *et al.* [113] ont étudié la réaction de l'adsorption des molécule SiF₄ sur la surface Si(111)(7×7) en utilisant la spectroscopie photoélectronique (Photoelectron Spectroscopy, "PES"). A 30 K et après un réchauffement à $T > 100$ K, ils ont trouvé trois types d'adsorption de cette molécule sur la surface : chimisorption dissociative, physisorption et multi-couche physisorption. Chuang [114], dans son étude, a observé la formation des espèces SiF₂ lors de l'adsorption de SiF₄ sur la surface de silicium.

Afin d'élucider le rôle de la molécule SiF dans la gravure chimique du silicium, nous avons étudié l'adsorption de cette molécule sur la surface Si(001)-p(2×2) en déterminant ses différents sites d'adsorption, ainsi que les propriétés physiques induites sur la surface par la molécule.

5.2 Adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'adsorption des atomes F et Si sur la surface de Si(001)-p(2×2). Nos calculs ont montré que l'atome de fluor est adsorbé sur un site "top" via une liaison pendante de la surface, tandis que l'atome de silicium forme deux liaisons covalentes avec les atomes de surface (site "bridge"). Nous avons aussi montré que l'adsorption de F et Si induit une importante modification sur les propriétés structurales et électroniques de la surface Si(001)-p(2×2). Dans ce chapitre, nous examinons l'adsorption de la molécule SiF sur Si(001)-(2×2), en tenant compte de toutes ses orientations possibles par rapport à la surface.

Rappelons que la surface Si(001)-p(2 × 2) possède deux régions ayant des caractéristiques différentes : la rangée de dimères ("dimer-row") et le canal ("the channel") [voir figure 5.1-a]. Cependant, l'orientation de la molécule SiF, parallèle, inclinée ou perpendiculaire au plan de surface, est un autre aspect à considérer dans l'adsorption moléculaire (voir figure 5.1-b et c).

Initialement, la molécule SiF est située suffisamment loin de la surface de silicium (plus de 5 Å), pour que l'interaction entre la molécule et le substrat soit négligeable. Après optimisation de plus de 30 configurations initiales, nous avons obtenu huit géométries stables pour l'adsorption de la molécule SiF sur la surface de silicium. L'une de ces configurations est une chimisorption dissociative (représentée sur la figure 5.3) avec une énergie d'adsorption de 4.11 eV, et les autres configurations (illustrées sur la figure 5.4) sont des adsorptions non dissociatives avec des énergies d'adsorption allant de 3.97 eV à 2.75 eV. Les paramètres structuraux de ces configurations sont résumés dans le tableau 5.1.

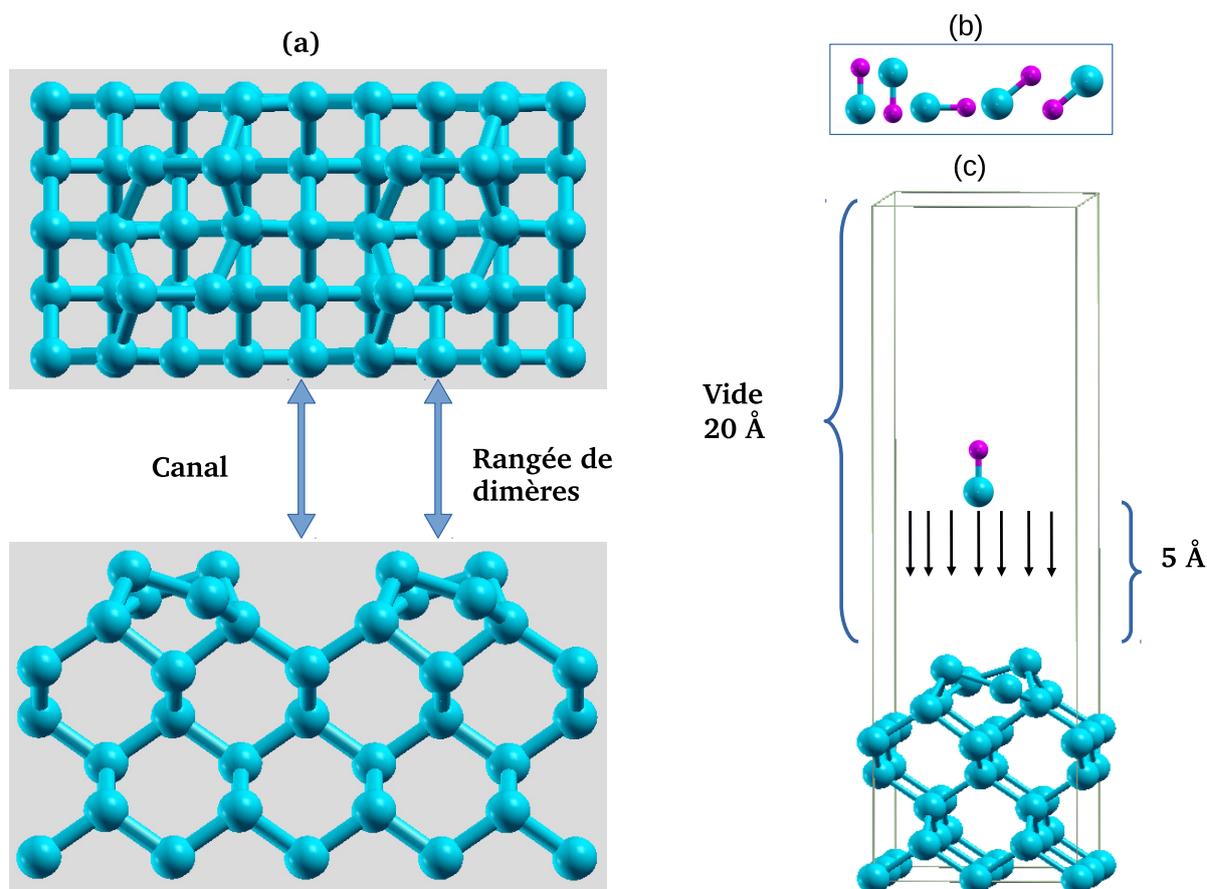


FIGURE 5.1 – (a) Vues de dessus (en haut) et de côté (en bas) de la surface Si(001)-p(2 × 2). (b) Les différentes orientations de la molécule SiF dans les configurations de départ. (c) La supercellule utilisée dans cette étude.

5.2.1 Adsorption dissociative

Parmi toutes les configurations initiales testées, seulement deux conduisent à une dissociation spontanée de la molécule SiF. Dans les deux configurations, la molécule est positionnée perpendiculairement à la surface par son atome de fluor. Dans la première configuration, la molécule est centrée sur une liaison dimère de la surface (figure 5.2-a), alors que dans la deuxième, la molécule est centrée entre deux dimères de la même rangée et au-dessus d'un atome de sub-surface (Figure 5.2-b). Après adsorption, la molécule SiF est complètement dissociée (la distance entre les atomes F et Si de la molécule est de 3.35 Å), et chaque atome est adsorbé sur son site le plus favorable. En fait, comme dans le cas de l'adsorption de F et Si sur la surface de Si(001)-(2×2), l'atome F est adsorbé sur un site "top" d'un dimère avec une longueur de liaison covalente de 1.69 Å tandis que l'atome Si de la molécule (Si*) est inséré dans l'autre dimère Si-Si avec deux liaisons de longueurs de 2.34 Å et 2.41 Å. Les deux angles d'ondulations sont réduits à 8.96° and 7.38° et la surface devient quasi-plate après adsorption.

Chapitre 5 : Étude de l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)

Sites	E_{ads} (eV)	d_{Si-F} (Å)	d_{Si^*-Si} (Å)	d_{Si-Si} (Å)	θ° (ondulation)
ref	0.00	1.69	5.00, 5.00	2.37, 2.37	18.60, 18.60
diss	4.10	1.69	2.34, 2.41	2.59, 2.37	8.96, 7.38
1	3.97	1.69	2.41, 2.41	2.37, 2.45	6.76, 12.87
2	3.76	1.68	2.37, 2.37	2.31, 3.12	0, 0
3	3.70	1.66	2.48, 2.36	2.45, 2.36	9.42, 19.36
4	3.65	1.70	2.37, 2.37	2.63, 2.35	1.84, 16.57
5	3.60	1.68	2.44, 2.44	2.38, 2.47	9.85, 12.20
6	3.44	1.66	2.41, 2.41	3.11, 2.30	0, 0
7	2.75	1.96, 1.89	2.38, 3.10	2.39, 2.37	7.20, 19.03

TABLE 5.1 – *Energie d'adsorption (E_{ads}), longueur des liaisons Si-F (d_{Si-F}), distances interatomiques entre l'atome Si^* de la molécule et les atomes de surface (d_{Si^*-Si}), longueurs de liaisons des deux dimères (d_{Si-Si}) et les deux angles d'ondulation θ des différentes configurations d'adsorption et celle du système sans interaction. Les notations "ref" et "diss" désignent respectivement le système sans interaction (référence) et la configuration de l'adsorption dissociative.*

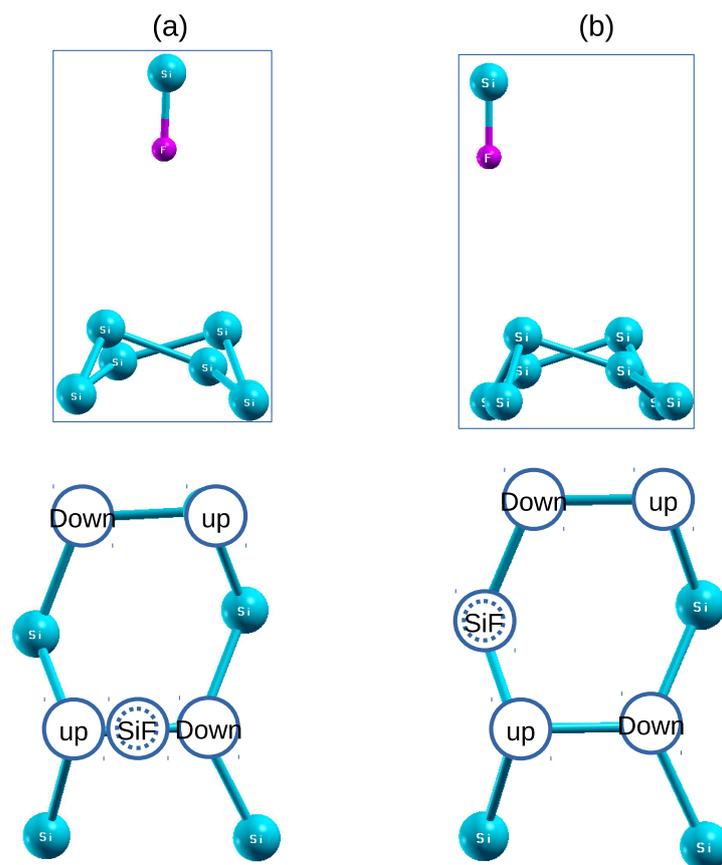


FIGURE 5.2 – (a) et (b) : Représentation des deux configurations de départ (en haut : vue de profil. En bas : vue de dessus) qui conduit à l'adsorption dissociative de la molécule SiF sur la surface Si(001).

5.2.1.1 Structures électroniques

Les densités d'états projetées (LDOS) sur les deux atomes F et Si* de la molécule SiF après sa dissociation ainsi que celles de leurs premiers plus proches voisins de surface sont représentés sur la figure 5.3-(d). L'analyse de la densité d'états locale de l'atome de fluor montre que la LDOS de la configuration dissociative a un aspect proche de celle de l'adatome F adsorbé sur la surface Si(001)-p(2×2) (voir chapitre 4, figure 4.10). Celle-ci est caractérisée par un chevauchement entre les deux pics autour de -6 eV qui est dû à l'hybridation entre les orbitales p de l'atome Si de surface et de fluor ce qui traduit la formation de la liaison chimique Si-F en surface. Une hybridation parfaite entre la densité d'états de l'atome Si* et celle de ses plus proches voisins traduit bien la chimisorption de l'atome Si* à la surface après la dissociation de la molécule SiF.

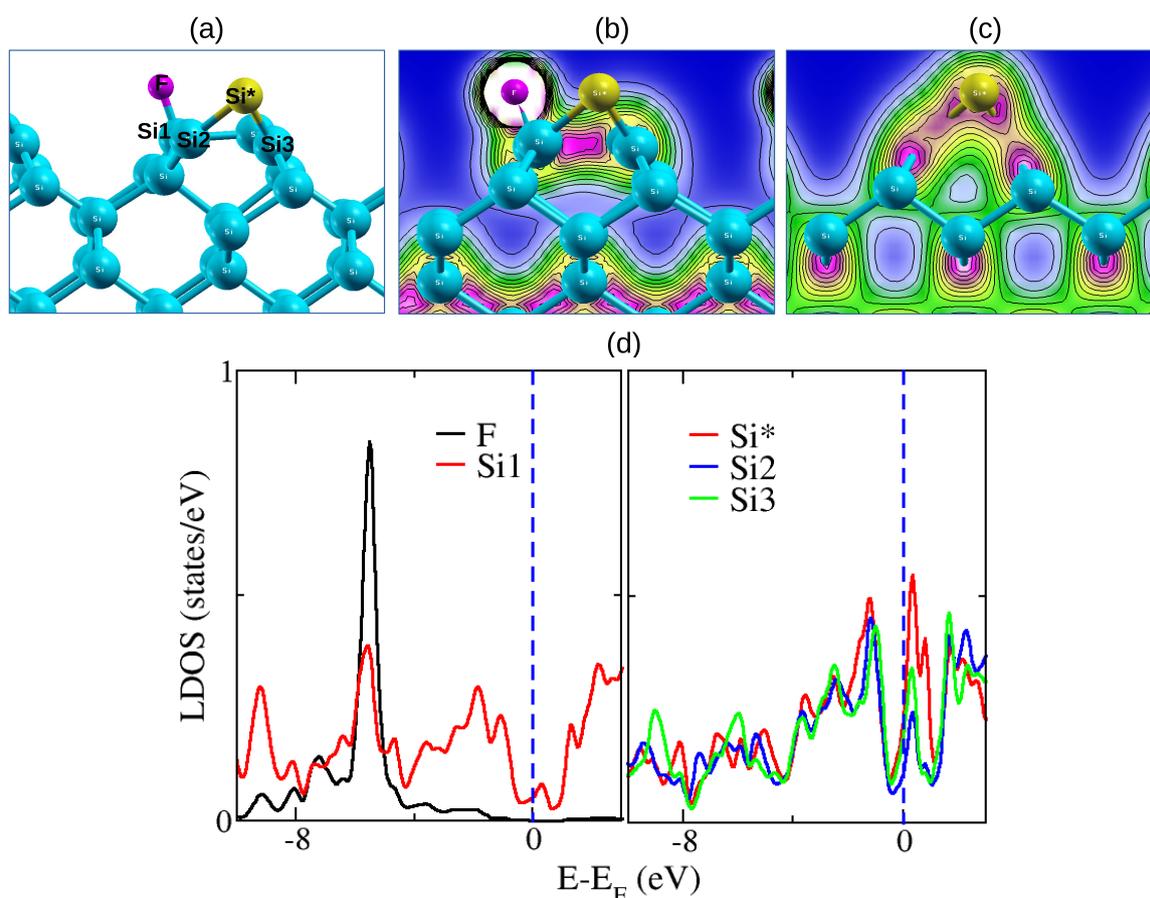


FIGURE 5.3 – (a) Configuration d'adsorption dissociative obtenue après l'optimisation des deux sites d'adsorption de la figure 5.2. Les sphères bleue, magenta et jaune représentent les atomes du substrat, de fluor et l'atome Si* de la molécule SiF, respectivement. (b et c) Distributions spatiales 2D de la densité de charge électronique dans un plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et Si*, respectivement. (d) Densités d'états (LDOS) projetées sur les atomes de la molécule F et Si* ainsi que ses plus proches voisins de la surface. Pour tous les LDOS tracées, l'énergie de Fermi E_F est mise à zéro.

5.2.2 Adsorption non dissociative

Dans le cas de l'adsorption non-dissociative (figure 5.4), nous constatons que la molécule SiF s'adsorbe favorablement via son atome de silicium (Si*) sur des sites pontés ("bridge") en formant deux liaisons avec deux atomes de surface. Pour toutes les configurations obtenues, l'atome Si* forme une géométrie avec des atomes de surface qualitativement similaire à celle obtenue pour l'adsorption du silicium atomique sur la surface de Si(001) (voir chapitre 4, figure 4.11). En revanche, la position de l'atome Si* sur les dimères de la surface permet de classer les configurations d'adsorption non dissociative de SiF en trois catégories différentes :

- "Intra-row" : L'atome de silicium (Si*) est lié à deux atomes de deux dimères différents de la même rangée (configurations A-1 et A-5).

- "Inter-row" : L'atome de silicium est lié avec deux atomes de deux rangées adjacentes (configurations A-2 et A-6).
- "On-dimer" : L'atome de silicium (Si*) forme deux liaisons avec deux atomes du même dimère (configurations A-3, A-4 et A-7).

D'après le tableau 5.1, le site le plus stable de l'adsorption non dissociative de SiF sur la surface Si(001) est la configuration (A-1) avec une énergie d'adsorption de 3.97 eV. Dans cette configuration, l'atome de silicium Si* forme deux liaisons avec deux dimères de la même rangée et l'atome de fluor toujours lié à la molécule est situé dans le canal. Dans la configuration A-5 ("intra-row") qui se trouve à une énergie relative (ΔE) de 0.37 eV, la molécule est inclinée par rapport au plan de la surface et orientée vers le centre de la rangée par son atome de fluor. Pour ces deux configurations, la longueur de liaison Si-F est de 1.69 Å (identique à celle de la molécule libre), l'un des deux dimères est étiré (2.45 Å pour la structure A-1 et 2.47 Å pour A-5) et les angles d'ondulation varient entre 7° et 13° comparés à 18.56° dans la surface propre.

Pour les deux configurations inter-rangées A-2 et A-6, la molécule SiF interagit, en même temps, avec deux dimères de rangées adjacentes en formant deux liaisons chimiques via son atome Si*. Dans la configuration A-2 ($\Delta E=0.11$ eV), la molécule SiF s'écarte légèrement de la normale à la surface, tandis qu'elle est orientée perpendiculairement au plan de surface dans la configuration A-6. Il est important de noter que dans ces deux configurations, la longueur de liaison de la molécule diminue légèrement (1.68 Å et 1.66 Å) par rapport à celle de la molécule libre (1.69 Å) et que les deux dimères s'alignent parallèlement à la surface ($\theta=0^\circ$).

Enfin, la molécule SiF est adsorbée sur le même dimère pour les trois configurations A-3, A-4 et A-7 du sites "on-dimer". Dans la configuration A-3, la molécule SiF est adsorbée perpendiculairement à la surface avec une énergie d'adsorption de 3.70 eV et avec deux liaisons Si*-Si de longueurs 2.36 Å et 2.48 Å. Alors que dans la configuration A-4, la molécule de SiF est quasi parallèle à la surface et elle est orientée vers la rangée des dimères. La configuration A-7 est la configuration la moins préférée avec une énergie d'adsorption de 2.57 eV. Contrairement aux autres configurations, dans la configuration A-7, le fluor forme en plus de la liaison Si*-F (1.96 Å) une autre liaison Si-F (1.89 Å) avec un atome de surface.

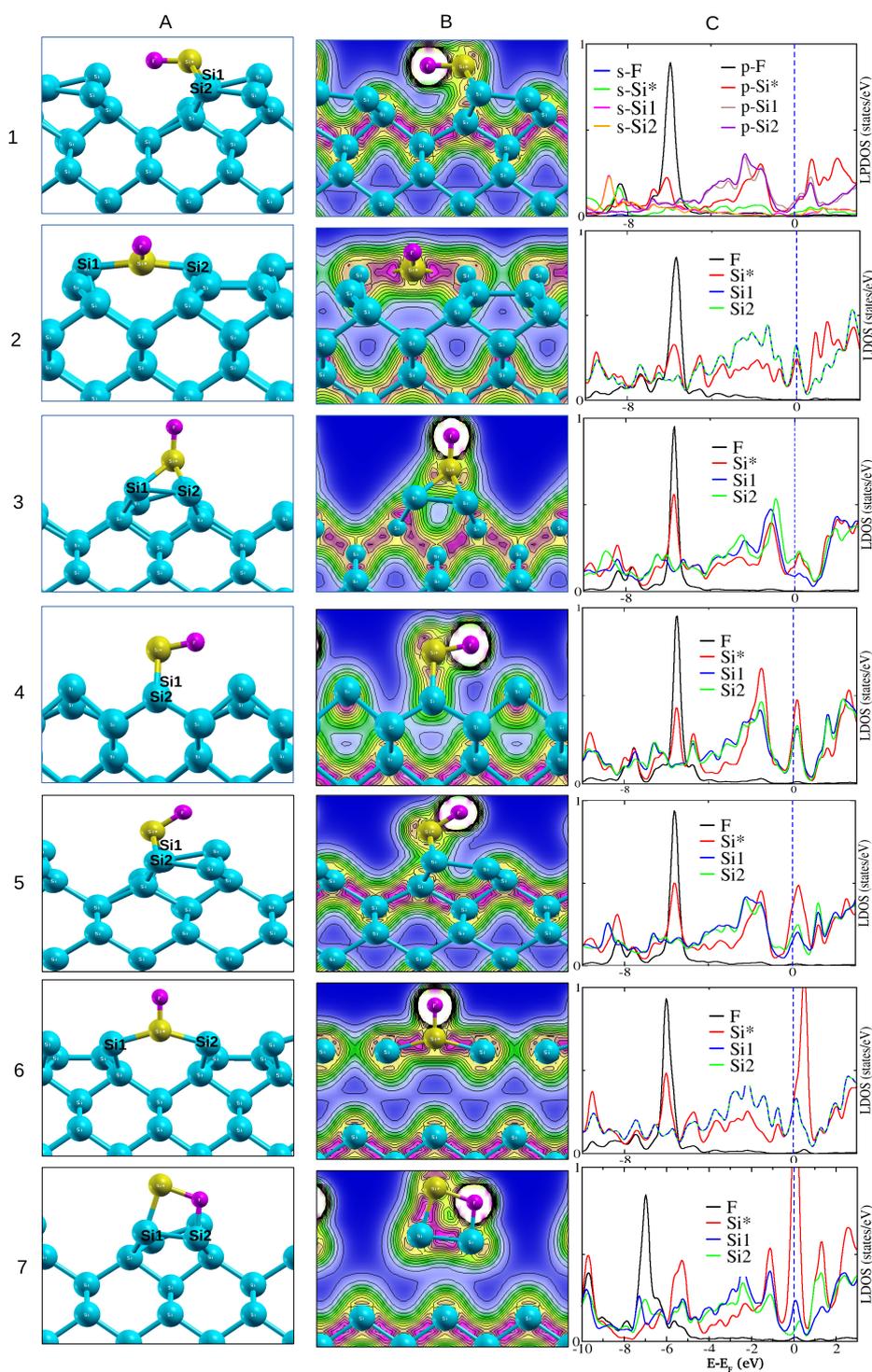


FIGURE 5.4 – Panneau A : les configurations de l'adsorption non-dissociative de la molécule SiF sur la surface Si(001). Les sphères bleue, magenta et jaune représentent les atomes du substrat, le fluor et l'atome Si de la molécule SiF, respectivement. Panneau B : Distributions spatiales 2D de la densité de charge électronique dans un plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et Si*, respectivement. Panneau C : Densités d'états (LDOS) projetées sur les atomes de la molécule F et Si* ainsi que ses plus proches voisins de la surface. Pour toutes les LDOS tracées, le niveau de Fermi se trouve à zéro.

5.2.2.1 Structures électroniques

D'après les LDOS projetés sur les atomes F et Si* de la molécule et de leurs premiers plus proches voisins de la surface (figure 5.4-panneau C), nous remarquons une forte interaction entre la molécule SiF et les atomes de surface. Ce qui se traduit par une diminution dans l'intensité de la LDOS des atomes de surface et la disparition des pics autour du niveau de Fermi qui est dû à la saturation des liaisons pendantes. Cette saturation est une conséquence de l'hybridation des orbitales $p(\text{Si}^*)-p(\text{Si})$ et $p(\text{F})-p(\text{Si}^*)$. De plus, le chevauchement entre les deux pics des densités d'états de F et Si* autour de -6 eV indique que la liaison molécule Si*-F est toujours établie. De plus, nous avons remarqué la disparition du gap au niveau des LDOS des atomes de surface après adsorption de la molécule ce qui donne un caractère métallique à la surface. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'après adsorption les dimères s'alignent parallèle à la surface.

5.2.3 Transfert de charge

A partir du tableau 5.2, nous remarquons que lors de l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001), le transfert de charge s'effectue des atomes de surface vers la molécule. Ce transfert de charge est de l'ordre de $0.3 e^-$ dans les cas des configurations où la molécule est quasi parallèle à la surface (A-1 et A-4). Il est de l'ordre de $0.2 e^-$ pour les configurations A-3, A-5 et A-7 alors qu'il est très faible dans les configurations A-2 et A-6 où les dimères sont plats. Cette différence entre les transferts de charge peut être expliquée par la différence de l'environnement atomique de la molécule dans chaque configuration ainsi que par la modification de la géométrie de la surface après adsorption.

Configuration	Si*	F	SiF
ref	+0.40	-0.40	0.00
diss	-0.18	-0.31	/
1	+0.06	-0.33	-0.26
2	+0.20	-0.32	-0.12
3	+0.06	-0.30	-0.24
4	+0.07	-0.35	-0.28
5	+0.11	-0.33	-0.22
6	+0.28	-0.30	-0.02
7	+0.16	-0.33	-0.17

TABLE 5.2 – Transfert de charge en électron sur les deux atomes Si* et F de la molécule ainsi que sur la molécule SiF dans les différentes configurations de l'adsorption et celui du système sans interaction. Les notations "ref" et "diss" désignent respectivement la configurations de référence et la configuration de l'adsorption dissociative. Si* est l'atome de silicium de la molécule SiF.

5.3 Conclusion

Nous avons optimisé, dans ce chapitre, l'adsorption de la molécule SiF sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2). Nos résultats ont montré que la molécule interagit avec la surface Si(001)-p(2×2) par deux mécanismes d'adsorption : dissociative et non-dissociative. L'adsorption dissociative de la molécule SiF est énergétiquement plus stable. Après la dissociation de SiF, chaque atome de la molécule est chimisorbé indépendamment de l'autre sur son site favorable identique à celui trouvé dans le cas de l'adsorption de deux atomes isolé F et Si (site "top" pour l'atome F et "bridge" pour l'atome de silicium).

Dans le cas de l'adsorption non-dissociative, la molécule SiF est chimisorbée via son atome de silicium sur des sites en ponts "bridge" en formant deux liaisons avec deux atomes de surface de l'ordre de 2.4 Å. De plus, la longueur de liaison de la molécule SiF reste inchangée après l'adsorption et elle est de l'ordre de 1.7 Å pour toutes les configurations. Comme pour les systèmes F/Si(001) et Si/Si(001), l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2) a une influence importante sur la géométrie de la surface induisant un caractère métallique de la surface.

Chapitre 6

Réactions de F et de SiF adsorbés sur la surface Si(001)-p(2×2)

6.1 Introduction

L'étude des réactions chimiques des halogènes en particulier le fluor avec des surfaces semi-conductrices est un sujet très important du point de vue technologique et physique. En effet, les réactions chimiques des halogènes sur les surfaces de silicium ont été largement étudiées en tant que système modèle pour l'étude des interactions des adsorbats avec les surfaces semi-conductrices [63, 100, 100, 103, 104, 115, 116].

Fujikawa *et al.* [117] ont étudié le processus de diffusion des atomes de fluor sur la surface de Si(111)-(7×7) en utilisant la microscopie à effet tunnel. Ils ont constaté que la fréquence de diffusion des atomes de fluor adsorbés est améliorée en présence d'atomes de silicium diffusant sur une surface reconstruite Si(111)-(7×7). Les mesures suggèrent que les atomes de Si diffusants facilitent la migration des atomes F. L'effet des atomes diffusants sur la migration des atomes de fluor sur la surface a été expliqué par l'étude théorique de Ohno *et al.* [103], qui ont constaté que l'ajout d'atomes Si supplémentaires à la surface réduit la distance de saut des atomes de fluor et par conséquent réduit leurs barrières de diffusion ce qui facilite la migration des atomes F sur la surface.

En ce qui concerne la surface Si(001), Ezaki *et al.* [100] à l'aide de calculs ab-initio, ont obtenu des barrières de migration de 1.6, 1.8 et 1.8 eV de l'atome de fluor sur la surface Si(001)-p(2×1) pour la diffusion intra-dimère, inter-dimère et inter-rangée, respectivement. Ils ont conclu que les valeurs élevées des barrières d'énergie indiquent que l'adatome F est principalement confiné à un site d'adsorption à température ambiante. Dans ce contexte, ce chapitre est consacré à l'étude de la migration de l'atome de fluor ainsi que la dissociation de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2).

6.2 Détails de calcul

L'approche adoptée pour simuler la migration des atomes de fluor sur le substrat de silicium est la méthode de la bande élastique étirée appelée NEB (Nudged Elastic Band method) [51]. Cette méthode permet de calculer le chemin réactionnel à énergie minimum (MEP : Minimum Energy Path) entre une position initiale (IS) et une configuration finale (FS). Il est ainsi possible d'obtenir l'énergie minimale qu'il faut fournir à un système pour passer d'un état à un autre. L'état de transition (TS) dans le chemin, appelé point de col, correspond au point de plus haute énergie. Le chemin initial est constitué d'un certain nombre de points intermédiaires appelés 'images' entre IS et FS. Les points sont reliés par des ressorts et chaque image de la trajectoire est alors relaxée en fonction des points précédents et suivants : c'est tout le chemin qui est relaxé en même temps. Chaque image est équidistante de ses voisines et converge vers la configuration ayant la plus basse énergie. Une autre méthode NEB avec configurations intermédiaires remontantes (Climbing Image NEB method : CI-NEB) est utilisée pour corriger la méthode NEB classique qui, par la contrainte imposée par les forces de rappel, fait qu'aucune image ne puisse se trouver à la position du col et celui-ci se résume par une interpolation entre les deux images intermédiaires du col. Pour une image d'énergie maximale (col) dans le chemin réactionnel, l'algorithme modifié CI-NEB consiste à minimiser les forces de manière que cette image suit la partie perpendiculaire et remonte la partie parallèle [49].

Comme les calculs NEB sont assez longs, coûteux en temps et en ressources informatiques, nous avons considéré pour chaque chemin de migration trois positions intermédiaires. Dans chaque figure du profil énergétique de migration, nous avons présenté uniquement les états initial, de transition et final.

Dans le but de définir les barrières énergétiques de migration et de dissociation de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2), nous avons utilisé l'implémentation de VASP pour les deux méthodes NEB et CI-NEB. Nous avons commencé par reproduire les configurations initiales et finales de l'adsorption de l'atome F et de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2) à l'aide du code VASP. Afin d'assurer une bonne convergence des nos calculs et leurs fiabilité nous avons optimisé les différents paramètres tel que l'énergie de coupure pour les ondes planes, l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nombre de points k) et l'épaisseur du slab pour les surfaces. Ces calculs d'optimisations sont réalisés sur le silicium en volume, en utilisant l'approximation LDA [49]. Nous avons obtenu une convergence raisonnable de l'énergie totale pour un nombre de points k de (8×8×8) et pour une énergie de coupure E_{cut} de 430 eV. Une épaisseur de 20 Å entre deux slabs successifs est utilisée, alors que la convergence sur l'énergie totale est fixée à 10^{-4} eV. La tolérance sur les forces interatomiques est de 10^{-2} eV/Å.

6.3 Migration de F sur la surface Si(001)-p(2×2)

La migration sur les surfaces est un phénomène impliquant le déplacement d'atomes, de molécules ou d'agrégats atomiques sur les surfaces des matériaux. Le processus peut être considéré comme des particules sautant d'un site d'adsorption à un autre. Les mécanismes par lesquels cette migration s'effectue ont une certaine importance. Dans notre cas, pour bien comprendre le mécanisme de réaction de l'atome F avec le silicium, nous avons commencé par l'étude de la migration de l'atome de fluor adsorbé sur la surface Si(001)-p(2×2).

La migration de l'atome de fluor sur la surface de silicium peut se produire dans les rangées de dimères ou sur les canaux. Dans les deux cas, plusieurs possibilités de diffusion entre les sites d'adsorption de l'atome de fluor en surface ont été testées. Le point de départ dans le processus de diffusion est le site "top-up" présenté dans le chapitre 4 (voir figure 4.9-a). Dans le cas de la diffusion dans la rangée de dimères, nous avons considéré deux chemins réactionnels de migration :

1 -Migration intra-dimère (figure 6.1-a) : l'atome de fluor se déplace du site d'adsorption "top-up" vers la liaison pendante du même dimère pour occuper le site d'adsorption "top-down" (figure 4.9-b).

2 -Migration inter-dimères (figure 6.1-b) : c'est le déplacement de l'atome de fluor vers la liaison pendante d'un dimère adjacent qui correspond aussi à un site "top-down".

Les deux barrières de migration de l'atome de fluor calculées sont de 1.36 et 1.75 eV pour les deux chemins intra-dimère et inter-dimères, respectivement. Cette différence dans la hauteur des barrières est due principalement à la distance parcourue par l'atome de fluor dans chaque chemin de migration. En effet, l'énergie d'activation semble être corrélée avec la distance de saut, où l'énergie d'activation la plus élevée correspond à la distance de diffusion la plus longue.

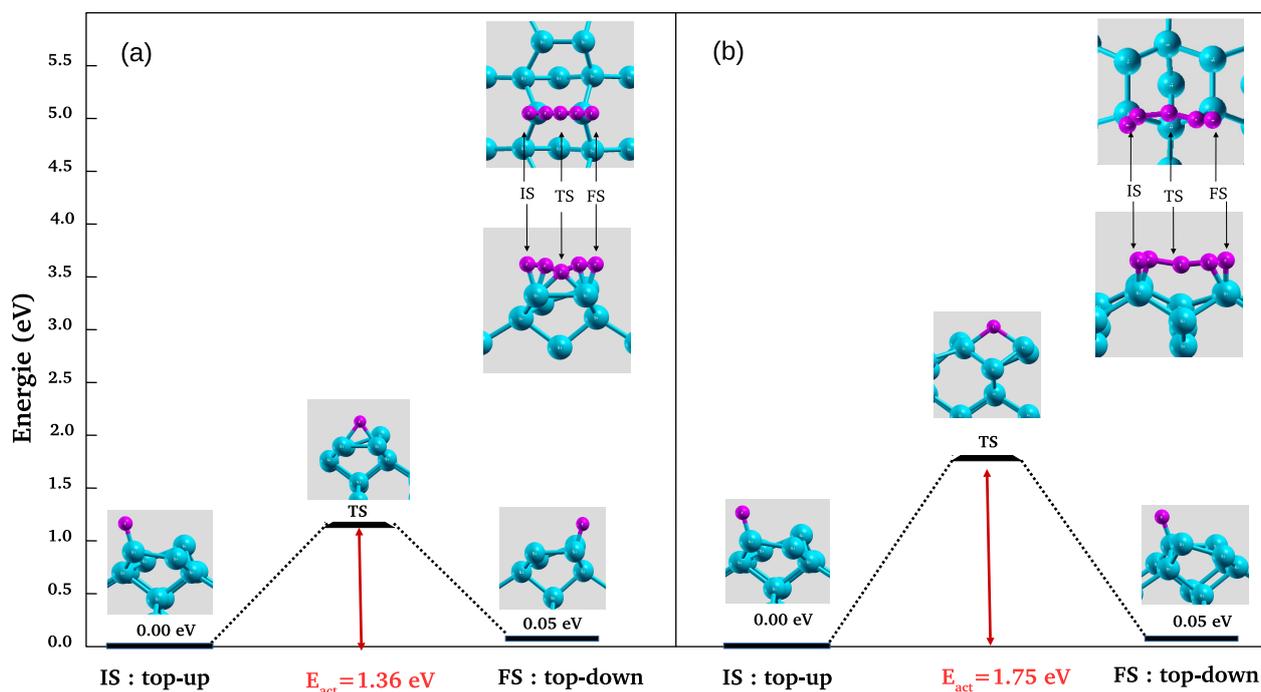


FIGURE 6.1 – Profil énergétique du chemin de migration de l'atome de fluor initialement en position "top-up" sur la surface Si(100)-p(2 × 2). (a) migration intra-dimères. (b) migration inter-dimères. L'énergie du système dans lequel l'atome F est adsorbé sur le site "top-up" est fixée à 0 eV. Les positions subséquentes de l'atome F le long du chemin de migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.

Pour la migration dans le canal, deux chemins différents sont également considérés, ils sont illustrés sur la figure 6.2.

1 - Le premier chemin est lorsque l'atome F se déplace du site "top-up" vers le site "top-down" de deux rangées différentes (noté migration "up-down") [figure 6.2-a].

2 - Le deuxième chemin est lorsque l'atome F se déplace du site "top-up" vers un autre site "top-up" de la rangée adjacente (migration "up-up") [figure 6.2-b].

L'énergie d'activation correspondante à la diffusion "up-up" est de 1.25 eV, elle est inférieure à celle de la diffusion "up-down" qui est de 1.44 eV, malgré le fait que la distance de diffusion "up-up" (6.56 Å) est plus importante que celle de la diffusion "up-down" (4.32 Å). Ce résultat peut être expliqué par le fait que la diffusion "up-up" est un processus qui se fait en deux étapes, impliquant la configuration "c" (figure 4.3-c) comme état intermédiaire, alors que le chemin "up-down" est un saut direct de F vers la liaison pendante la plus proche appartenant à l'autre rangée. De plus, lors de cette diffusion "up-down", l'atome de fluor passe par un état de transition où l'une des liaisons dimère est rompue, ce qui augmente encore l'énergie totale de l'état de transition.

Les résultats obtenus dans cette partie sont comparables à ceux de Ezaki *et al.* [99] qui ont étudié la migration de l'atome de fluor sur la surface Si(001)-(2×1) et qui ont calculé des barrières de 1.6, 1.8 et 1.8 eV pour la migration intra-dimère, inter-dimères et sur canal "up-up", respectivement. D'autres études théoriques ont montré que la migration de l'atome de fluor sur la surface pure Si(001) est favorable énergétiquement par rapport à la diffusion sur la surface Si(111) où la barrière de migration est de 1.76 et 2.32 eV [103].

6.4 Dissociation de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2)

Dans cette partie, nous passons à la phase de la recherche des chemins réactionnels de dissociation de la molécule SiF en fluor et silicium atomique en utilisant l'algorithme Nudged Elastic band (NEB). Pour mettre en œuvre le NEB, nous devons, en premier lieu, avoir un état initial du système SiF/Si(001)-p(2×2) avec différentes configurations d'adsorption non dissociatives de la molécule SiF sur la surface de silicium (étudiées au chapitre 5). La deuxième étape est de se fixer un état final, c'est-à-dire l'état dissocié. Dans notre cas, l'état final est représenté par les deux atomes F et Si conjointement adsorbés sur la surface de silicium (section ci-dessous). Une fois ces deux étapes réalisées, le calcul NEB peut être lancé dans le but de reproduire le chemin réactionnel de minimum énergie (MEP).

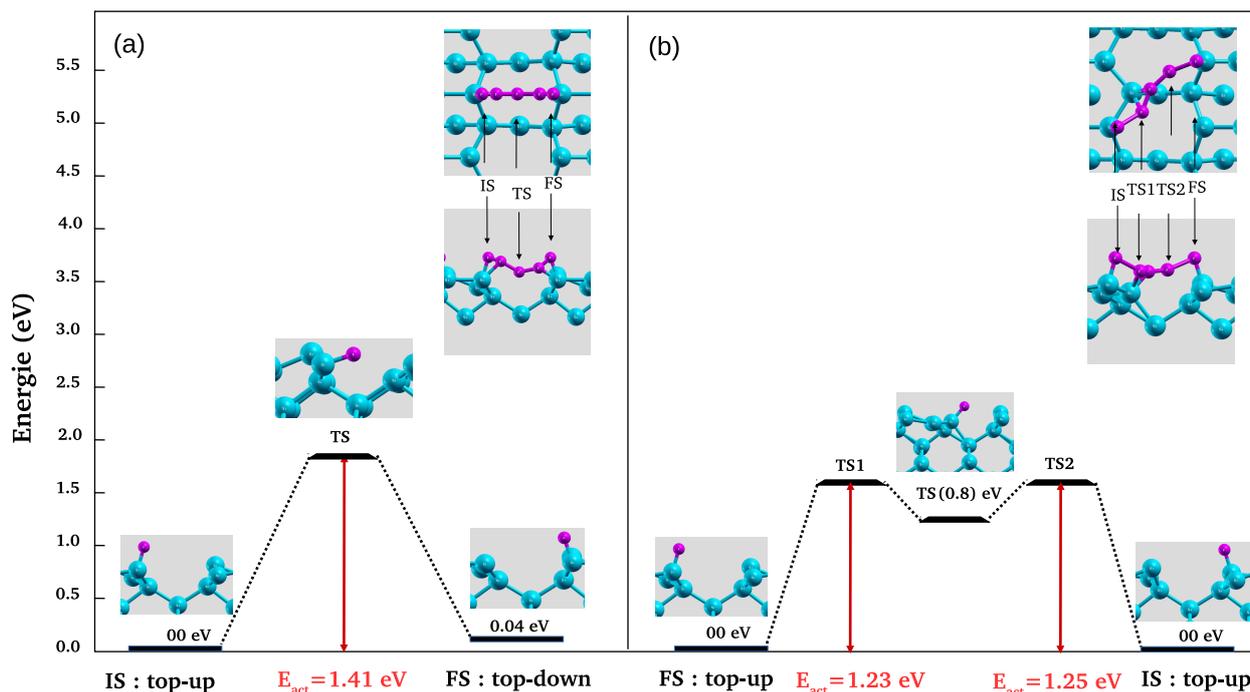


FIGURE 6.2 – Profil énergétique du chemin de migration de l'atome de fluor initialement en position "top-up" sur la surface Si(100)-p(2×2). (a) Migration "up-down". (b) Migration "up-up". L'énergie du système dans lequel l'atome F est adsorbé sur le site "top-up" est fixée à 0 eV. Les positions subséquentes de l'adatome F le long du chemin de migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.

6.4.1 Co-adsorption de F et Si sur la surface Si(001)-p(2×2)

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'adsorption des atomes F et Si sur la surface de Si (001). Nos calculs ont montré que l'atome de fluor est adsorbé sur le site "top" en occupant une liaison pendante de la surface, tandis que l'atome de silicium forme deux liaisons covalentes avec deux atomes de la surface (site "bridge"). Dans cette section, nous étudions les fragments Si et F conjointement adsorbés sur la surface Si(001), ce qui représentera l'état final de dissociation de la molécule SiF en Si et F. Sur la figure 6.3, nous avons illustré les configurations obtenues pour la co-adsorption de Si et F sur la surface Si(001).

La configuration de coadsorption la plus stable est quand les deux atomes Si et F sont adsorbés sur la même rangée de dimères (figure 6.3-a) et que chaque atome est adsorbé sur son site le plus favorable : l'atome de fluor est adsorbé sur un site "top" de la surface avec une liaison de 1.7 Å et l'atome de silicium est adsorbé sur un site "bridge" en formant deux liaisons avec deux atomes de deux dimères différents de la même rangée. Dans les deux autres configurations illustrées sur la figure 6.3, l'atome F occupe le site "top-up" (figure 6.3-b) ou le site "top-down" (figure

6.3-c) d'une rangée alors que l'atome Si occupe le site "bridge" de l'autre rangée. Nos calculs montrent que ces deux configurations sont de 0.09 et 0.17 eV, respectivement plus élevées en énergie que la configuration la plus stable. Dans la dernière configuration obtenue (figure 6.3-d) qui se trouve à une énergie relative de 0.32 eV, l'atome de fluor est adsorbé sur un site "top" d'un dimère et l'atome de silicium est inséré sur l'autre dimère dans la même rangée de dimère.

Comme dans le cas de l'adsorption des atomes Si et F sur la surface Si(001), la coadsorption de Si et F sur la surface Si(001)-p(2×2) a une influence sur la géométrie de la surface à travers l'angle d'ondulation et les liaisons des dimères. En effet, les deux dimères sont devenus pratiquement symétriques avec des angles d'ondulations proches de zéro. Les mêmes résultats ont été obtenus dans l'étude de la co-adsorption de Si et F sur la surface Si(111)-(5×5).

6.4.2 Chemin réactionnel de la dissociation de la molécule SiF

La décomposition de la molécule SiF est l'une des voies des mécanismes de réaction du processus de fluoration de la surface du silicium. Au cours du processus de dissociation, la molécule SiF se décompose en atomes F et Si. Dans chaque réaction de décomposition, seul l'atome de fluor diffuse sur la surface vers la liaison pendante la plus proche, tandis que l'atome de silicium de la molécule reste sur son site initial de l'adsorption moléculaire. Comme dans le cas de la migration de l'atome de fluor sur Si(001)-p(2×2), on peut distinguer deux mécanismes de réaction de décomposition : dans le canal et dans la rangée de dimères.

6.4.2.1 Décomposition dans le canal

La figure 6.4 représente le profil énergétique de la dissociation de la molécule SiF dans le canal. L'état initial IS correspond à la configuration la plus stable de l'adsorption non dissociative de la molécule de SiF (figure 5.4, A-1). Après décomposition de la molécule, l'atome de fluor diffuse vers le site d'adsorption "top-up" (FS1) ou bien vers le site "top-down" (FS2) de la rangée adjacente. Nous constatons que la barrière de décomposition de la molécule SiF vers le site "top-up" qui est de 1.26 eV est inférieure à celle vers le site "top-down" et qui est de 1.61 eV. Cela peut être expliqué par le fait que la distance de saut de l'atome du fluor est plus courte dans le cas du premier chemin (3.48 Å) comparée au second chemin (3.78 Å). De plus, pour les états de transition (TS1 et TS2), l'atome de silicium de surface héberge le fluor en rompant la liaison du dimère conduisant à une augmentation de l'énergie totale de l'état de transition. En effet, dans le cas de TS2, la distance entre les deux atomes de dimère de 2.78 Å correspond à l'énergie d'activation la plus élevée (1.61 eV) par rapport à 2.48 Å dans l'état de transition TS1.

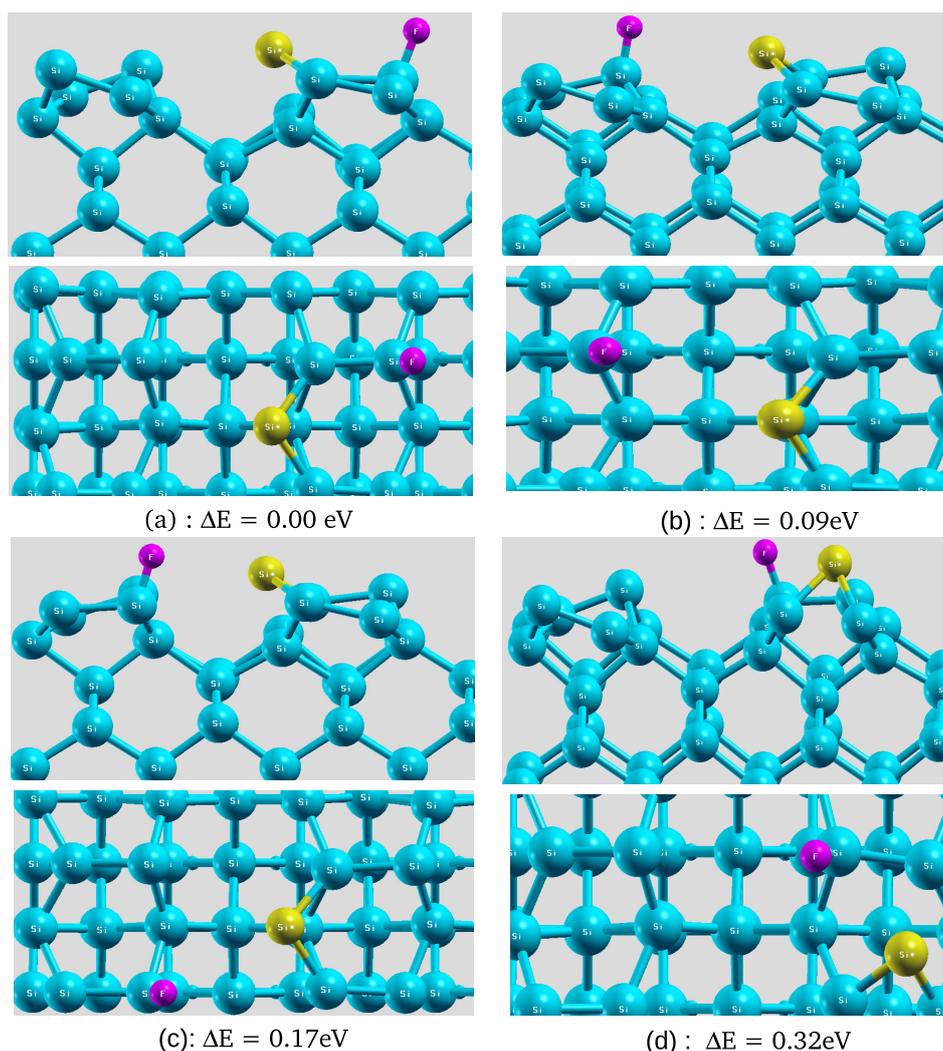


FIGURE 6.3 – Configurations optimisées de la coadsorption de deux atomes Si et F sur la surface Si(001). L'atome de fluor est en magenta, l'adatome Si est dessiné avec une sphère jaune, les sphères bleues représentant les atomes du substrat. Pour chaque configuration nous avons représenté une vue côté (panneau du haut) et une vue de dessus (panneau du bas).

6.4.2.2 Décomposition dans la rangée de dimères

Pour l'étude des chemins réactionnels de la molécule SiF adsorbée sur la rangée des dimères de la surface Si(001)-p(2×2), nous avons considéré deux différentes configurations de départ A-3 et A-5 de la figure 5.4. Dans le premier chemin (figure 6.5-a), l'atome de fluor occupe la liaison pendante "top" d'un dimère adjacent de la même rangée et l'état final de cette dissociation est obtenu dans le cas de l'adsorption dissociative de la molécule SiF (figure 5.3-a). Il est important de noter que, le long de ce chemin, la molécule change son orientation par rapport à la surface et passe par une configuration intermédiaire (INS) qui est similaire à la configuration A-4 déjà rapportée dans le précédent chapitre (figure 5.4, A-4). Dans l'état de

transition de cette réaction, l'une des deux liaisons de l'adatom de silicium est rompue et la longueur de liaison SiF ainsi formée est de 0.15 Å plus longue que celle de la molécule libre SiF (1.7 Å). L'état final du deuxième chemin (figure 6.5-b) est représenté par la configuration de co-adsorption de Si et F dans la figure 6.3-a. Nos résultats montrent que les énergies d'activation pour les deux chemins de dissociation sont de 0.66 et 0.55 eV. En analysant les chemins de décomposition de la molécule SiF sur la surface Si(001), nous constatons que toutes les réactions dissociatives sont thermodynamiquement favorables car les états finaux sont plus stables que les états initiaux. Cependant, la dissociation de la molécule dans le canal n'est pas cinétiquement favorable en raison de la grande énergie d'activation de la décomposition du SiF contrairement à la dissociation sur la rangée de dimères.

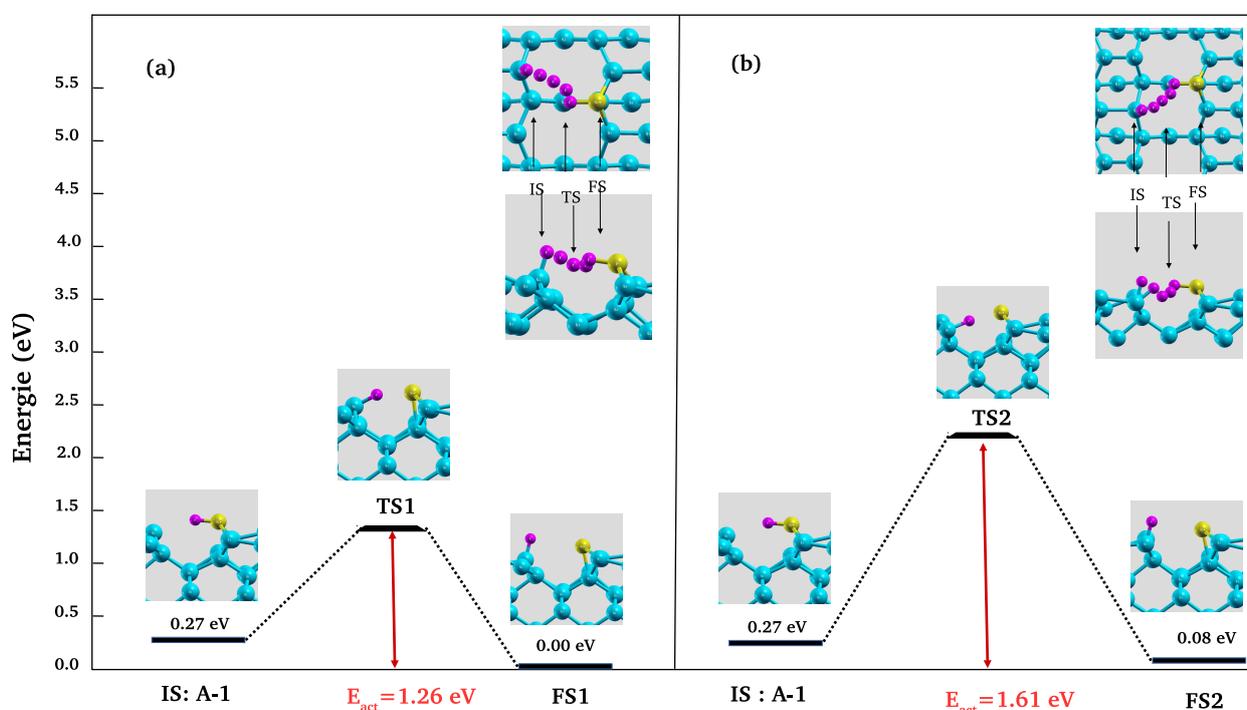


FIGURE 6.4 – Profil énergétique de décomposition de la molécule SiF de la configuration A-1 vers : (a) le site "top-down" (FS1) [b] le site "top-up" de la rangées adjacente (FS2). Les positions subséquentes de l'atome F durant la migration sont indiquées dans le coin (les vues de dessus et de côté sont insérées). Les sphères bleues, jaune et roses représentent respectivement les atomes Si, Si* et F. IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.

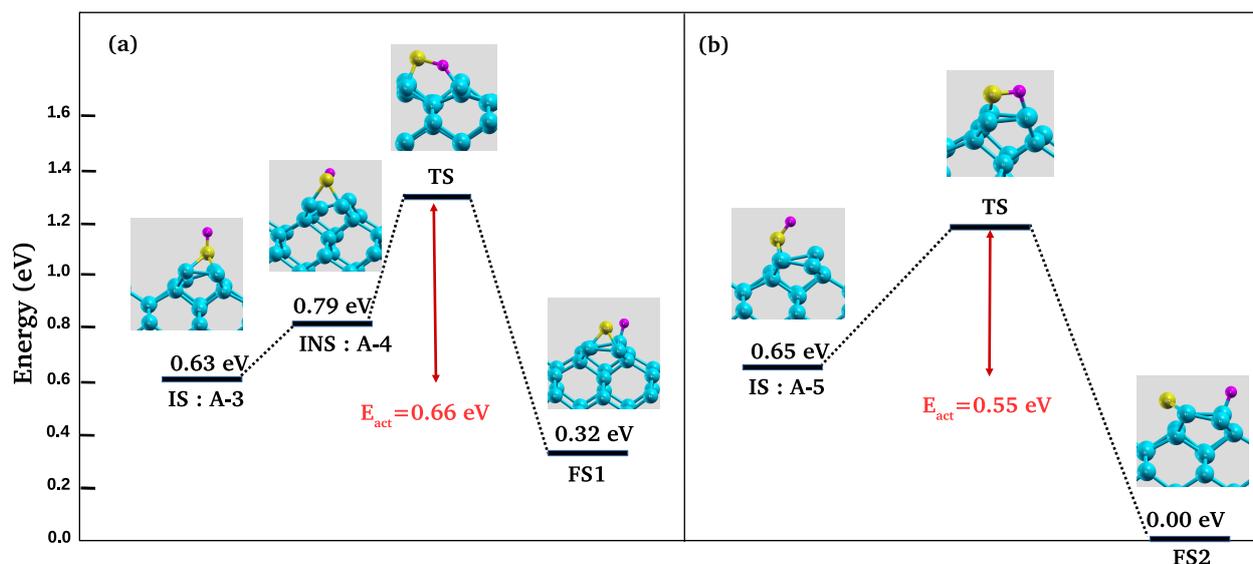


FIGURE 6.5 – Profil énergétique de décomposition de la molécule SiF à partir de : (a) la configuration A-3. (b) la configuration A-5. Les sphères bleues, jaune et roses représentent respectivement les atomes Si, Si* et F. IS, TS et FS font référence aux états initial, de transition et final de chaque chemin, respectivement.

6.5 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la réaction de F et SiF adsorbés sur la surface Si(001)-p(2×2). Les résultats de la migration de l'atome de fluor sur la surface Si(001)-p(2×2) ont montré que l'adatome de fluor peut se déplacer sur la rangée de dimère ou sur le canal de la surface avec des barrières de migration qui varient entre 1.23 à 1.75 eV. La barrière élevée de la migration indique la forte interaction entre l'atome de fluor et les atomes de surface de silicium. En comparant les résultats de migration de l'atome de fluor adsorbé sur la surface Si(001)-p(2×2) à celle de la dissociation de la molécule SiF, nous avons conclu qu'il est énergétiquement plus facile pour l'atome de fluor de diffuser de la molécule vers la surface que d'une liaison pendante de la surface à une autre. Des résultats similaires ont été observés expérimentalement [117] et confirmés théoriquement [103] pour la diffusion de F sur la surface de Si(111). En effet, il a été constaté que le dépôt des atomes de Si sur la surface de Si(111)-(7×7) augmente le taux de saut des atomes F, ce qui confirme l'effet des adatoms Si sur la diffusion de F. La comparaison entre les barrières énergétiques calculées pour les différents chemins de décomposition de la molécule SiF à la surface Si(001) montre que la décomposition sur la rangée de dimères est cinétiquement plus favorable que celle dans le canal. Les faibles valeurs des énergies d'activation calculées (proches de 0.6 eV) impliquent une dissociation facile de la molécule sur la surface de Si(001) à température ambiante. Ces résultats peuvent également expliquer les observations expérimentales [118] montrant que la molécule SiF est identifiée comme un produit de réaction

Chapitre 6 : Réactions de F et de SiF adsorbé sur la surface Si(001)-p(2×2)

en phase gazeuse mineur lors de la gravure du silicium par plasma fluoré.

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques des différentes interactions entre le fluor, l'oxygène et le silicium à l'échelle atomique. Dans la première partie, nous avons étudié les interactions entre les trois éléments (F, O et Si) sous forme d'agrégats $\text{Si}_n\text{F}_m\text{O}_k$ ($n=1-7$; $m=1$ et $n=1,2$; $m, k=1-4$). La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption et la réaction des atomes F, Si et de la molécule SiF sur la surface du silicium Si(001). Nous avons utilisé deux codes de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudopotentiels : SIESTA et VASP. Le code SIESTA utilise des bases d'orbitales atomiques, tandis que le second code, VASP, utilise une base d'ondes planes.

En premier lieu, nous avons commencé par étudier les propriétés structurales et électroniques des agrégats Si_nF_m ($n=1-7$; $m=1$ et $n=1,2$; $m=1-4$). Nos résultats ont montré que les liaisons atomiques Si-F sont plus courtes et plus énergétiques que les liaisons Si-Si et que la présence excessive de F affaiblit la liaison Si-Si en augmentant sa longueur, ce qui favorise la formation des molécules volatiles SiF_m ($m=1-4$) dans le processus de la gravure. De plus, la présence de l'oxygène entraîne forcément une oxydation du silicium à cause de la forte liaison chimique Si-O qui est de l'ordre de 8 eV pour le mono-oxyde de silicium. Enfin, en présence des trois éléments Si, F et O, la formation des agrégats SiF_mO_k ($m, k=1, 2$) est énergétiquement favorable devant la formation des composés fluorés SiF_x ($x=1-4$), ce qui explique le phénomène de passivation par la formation de la couche SiF_xO_y lors de la gravure cryogénique.

Concernant l'étude en surface, nous avons étudié dans un premier temps l'adsorption d'un atome de fluor, de silicium et de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2) pour un taux de recouvrement de 1/4. L'étude de l'adsorption de F sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2) a montré que l'atome de fluor s'adsorbe sur le site "top" en occupant une liaison pendante de la surface par la création d'une forte liaison chimique Si-F de longueur de 1.7 Å avec une importante énergie d'adsorption de 5.8 eV. Par ailleurs, les atomes de fluor arrivant via le canal, rompent des liaisons arrières Si-Si pour se chimisorber par des liaisons covalentes sur les couches sous-jacentes de la structure cristalline. Nos résultats sont en bon accord avec les observations

Conclusion générale

expérimentales de Winters *et al.* [102]. Pour l'adsorption de l'atome de silicium sur la surface reconstruite Si(001)-p(2×2), nos calculs montrent que l'adatome Si* s'adsorbe sur le site "bridge" avec une énergie d'adsorption de l'ordre de 5 eV en formant deux liaisons de longueurs variantes entre 3.32 et 3.43 Å avec les atomes de surface. Par ailleurs, l'étude de l'adsorption de la molécule SiF sur la surface Si(001)-p(2×2) montre que la molécule SiF interagit avec la surface Si(001)-p(2 × 2) par deux mécanismes d'adsorption : dissociative et non-dissociative. L'adsorption dissociative de la molécule a lieu uniquement dans le cas des deux sites initiaux où la molécule est perpendiculaire au plan de surface par son atome de fluor. Après la dissociation, chaque atome de la molécule est chimisorbé indépendamment de l'autre sur son site favorable trouvé dans le cas des systèmes F/Si(001) et Si*/Si(001). En revanche, dans le cas de l'adsorption non-dissociative, la molécule SiF est chimisorbée via son atome de silicium en formant deux liaisons avec deux atomes de surface de l'ordre de 2.4 Å. De plus, la longueur de liaison de la molécule SiF reste inchangée après l'adsorption et elle est de l'ordre de 1.7 Å pour toutes les configurations. Nous avons aussi noter que l'adsorption de F, Si et de la molécule SiF sur la surface reconstruite a tendance à affaiblir la liaison dimère par l'augmentation de sa longueur, ainsi que de réduire l'angle d'ondulation qui induit le caractère métallique des atomes de surface.

Enfin, concernant la réaction de F et SiF adsorbé sur la surface de silicium, les résultats du calculs NEB montrent que l'adatome de fluor peut se déplacer sur la rangée de dimère ("on-dimer row") où sur le canal ("on-channel") avec une barrière de migration qui varie entre 1.23 à 1.75 eV. La barrière élevée de la migration indique une forte interaction entre l'atome de fluor et les atomes de surface de silicium. La comparaison entre les barrières énergétiques calculées pour les différents chemins de dissociation de la molécule SiF à la surface Si(001)-p(2×2) montre que la décomposition sur la rangée de dimères est cinétiquement favorable que celle dans le canal. Les faibles valeurs des énergies d'activation calculées (proches de 0.6 eV) impliquent une dissociation facile de la molécule sur la surface de Si(001)-p(2×2) à température ambiante. Ces résultats peuvent également expliquer les observations expérimentales montrant que la molécule SiF est identifiée comme un produit de réaction en phase gazeuse mineur lors de gravure du silicium par plasma fluoré [118].

Comme perspectives de ce travail de thèse, nous envisageons d'utiliser ces résultats de calculs *ab-initio* dans une approche multi-échelle pour la simulation de la gravure du silicium par plasma à base de fluor avec nos collaborateurs de l'IMN, Nantes.

Bibliographie

- [1] G. Moore. *Electronics Magazine*, 38(8) :114, 1965.
- [2] A. A. Ayón, X. Zhang, and R. Khanna. *Sensors and Actuators A : Physical*, 91(3) :381–385, 2001.
- [3] J. W. Coburn and H. F. Winters. *Journal of vacuum Science and Technology*, 16(2) :391–403, 1979.
- [4] F. Jiang, A. Keating, M. Martyniuk, K. Prasad, L. Faraone, and J. Dell. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(9) :095005, 2012.
- [5] F. Laermer and A. Schilp, March 26 1996. US Patent 5,501,893.
- [6] S-B. Jo, M-W. Lee, S-G. Lee, E-H. Lee, S-G. Park, and B-H. O. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 23(4) :905–910, 2005.
- [7] F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Français, Y. Mita, and T. Bourouina. *Microelectronics journal*, 36(7) :673–677, 2005.
- [8] K. W. Kok, W. J. Yoo, K. Sooriakumar, J. Sh. Pan, and E. Lee. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(5) :1878–1883, 2002.
- [9] M. Born and R Oppenheimer. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [10] D. R. Hartree. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110, 1 1928.
- [11] V. Fock. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, 1930.
- [12] J. C. Slater. *Physical review*, 34 :1293–1322, 1929.
- [13] L. H. Thomas. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [14] E. Fermi. *Rendiconti Accademia nazionale dei Lincei*, 6 :602–607, 1927.
- [15] E. Fermi. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2) :73–79, 1928.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

- [18] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2745, 2002.
- [19] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *Journal of Physics C : Solid state physics*, 4(14) :2064, 1971.
- [20] U. von Barth and L. Hedin. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629, 1972.
- [21] JF. Janak. *Solid State Communications*, 25(2) :53–55, 1978.
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Physical review letters*, 45 :566–569, Aug 1980.
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.
- [24] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [25] Ch. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Physical review B*, 37(2) :785, 1988.
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [27] J. P. Perdew. *Physical Review B*, 33(12) :8822, 1986.
- [28] A. D. Becke. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [29] J. P. Perdew and W. Yue. *Physical Review B*, 40 :3399–3399, 1989.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Physical Review B*, 46(11) :6671, 1992.
- [32] M. Filatov and W. Thiel. *Physical Review A*, 57(1) :189, 1998.
- [33] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha. *Physical review letters*, 82(12) :2544, 1999.
- [34] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. *Physical Review Letters*, 91(14) :146401, 2003.
- [35] A. D. Becke. *The Journal of chemical physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [36] H. Hellmann and W. Jost. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 40(11) :806–814, 1934.
- [37] G. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Physical Review B*, 26(8) :4199, 1982.
- [38] N. Troullier and J. L. Martins. *Physical review B*, 43(3) :1993, 1991.
- [39] N. Troullier and J. L. Martins. *Physical Review B*, 43(11) :8861, 1991.
- [40] D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [41] P. E. Blöchl. *Physical Review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [42] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho. *Physical Review B*, 66(20) :205101, 2002.

- [43] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Physical Review B*, 53(16) :R10441, 1996.
- [44] G. Sun, J. Kürti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, and G. Kresse. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 624(1-3) :37–45, 2003.
- [45] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, 1996.
- [46] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. *The Journal of Chemical Physics*, 30(4) :917–926, 1959.
- [47] J. Hafner. *Journal of computational chemistry*, 29(13) :2044–2078, 2008.
- [48] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman. *The Journal of chemical physics*, 128(13) :134106, 2008.
- [49] G. Henkelman and H. Jónsson. *The Journal of chemical physics*, 113(22) :9978–9985, 2000.
- [50] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson. *The Journal of chemical physics*, 113(22) :9901–9904, 2000.
- [51] G. Mills and H. Jónsson. *Physical review letters*, 72(7) :1124, 1994.
- [52] K. Kaya and A. Nakajima. *Materials Science and Engineering : A*, 217 :7–11, 1996.
- [53] K. Ninomiya, K. Suzuki, Sh. Nishimatsu, and O. Okada. *Journal of applied physics*, 58(3) :1177–1182, 1985.
- [54] R. Kishi, Yuichi N., H. Kawamata, S. Iwata, A. Nakajima, and K. Kaya. *The Journal of chemical physics*, 108(19) :8039–8058, 1998.
- [55] A. Szabó, P. D. Farrall, and Th. Engel. *Surface science*, 312(3) :284–300, 1994.
- [56] D. Rioux, M. Chander, YZ. Li, and JH. Weaver. *Physical Review B*, 49(16) :11071, 1994.
- [57] H. Neergaard Waltenburg and J. Yates. Surface chemistry of silicon. *Chemical reviews*, 95(5) :1589–1673, 1995.
- [58] J. Yang, W. Xu, and W. Xiao. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 719(1-3) :89–102, 2005.
- [59] K-P. Huber. Springer Science & Business Media, 2013.
- [60] M. R. Nimlos, L. B. Harding, and G. B. Ellison. *The Journal of chemical physics*, 87(9) :5116–5124, 1987.
- [61] N. M. Tam and M. T. Nguyen. *Chemical Physics Letters*, 584 :147–154, 2013.
- [62] M. W. Chase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9, 1998.
- [63] S. P. Walch. *Surface science*, 496(3) :271–286, 2002.
- [64] R. Walsh. *Accounts of Chemical Research*, 14(8) :246–252, 1981.
- [65] M. L. Violanda and H. Rudolph. *Surface science*, 603(6) :901–906, 2009.

- [66] K-P. Huber. Springer Science & Business Media, 2013.
- [67] W.C. Lu, C. Z. Wang, V. Nguyen, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, and K. M. Ho. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(36) :6936–6943, 2003.
- [68] K. Tanaka, Y. Akiyama, and T. Tanaka. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 137(1) :55–64, 1989.
- [69] H. Shoji, T. Tanaka, and E. Hirota. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 47(2) :268–274, 1973.
- [70] L. S. Bartell and J. F. Stanton. *The Journal of chemical physics*, 81(9) :3792–3795, 1984.
- [71] R. A. King, V. S. Mastryukov, and H. F. Schaefer III. *The Journal of chemical physics*, 105(16) :6880–6886, 1996.
- [72] X. Mellhaoui. PhD thesis, Université d’Orléans, 2006.
- [73] H. F. Winters and I. C. Plumb. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(2) :197–207, 1991.
- [74] F. A. Houle. *Journal of applied physics*, 60(9) :3018–3027, 1986.
- [75] M. Iraqi, N. Goldberg, and H. Schwarz. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(44) :11371–11372, 1993.
- [76] L-S. Wang, H. Wu, S. R. Desai, J. Fan, and S. D. Colson. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(21) :8697–8700, 1996.
- [77] W. C. Lu, C. Z. Wang, V. Nguyen, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, and K. M. Ho. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(36) :6936–6943, 2003.
- [78] T. S. Chu, R. Q. Zhang, and H. F. Cheung. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(9) :1705–1709, 2001.
- [79] Y. Okada and Y. Tokumaru. *Journal of applied physics*, 56(2) :314–320, 1984.
- [80] J. W. Grover and P. Handler. *Physical Review B*, 9(6) :2600, 1974.
- [81] L. Hedin. *Physical Review*, 139(3A) :A796, 1965.
- [82] J. E. Rowe and H. Ibach. *Physical Review Letters*, 32(8) :421, 1974.
- [83] Y. J. Chabal, S. B. Christman, E. E. Chaban, and M. T. Yin. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 1(2) :1241–1242, 1983.
- [84] F. J. Himpsel, P. Heimann, T-C. Chiang, and D. E. Eastman. *Physical Review Letters*, 45(13) :1112, 1980.
- [85] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. *Physical Review B*, 34(8) :5343, 1986.
- [86] D. J. Chadi. *Physical Review Letters*, 43(1) :43, 1979.

- [87] M. Aono, Y. Hou, C. Oshima, and Y. Ishizawa. *Physical Review Letters*, 49(8) :567, 1982.
- [88] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. *Physical review letters*, 55(12) :1303, 1985.
- [89] R. M. Tromp, R. G. Smeenk, and F. W. Saris. *Physical Review Letters*, 46(14) :939, 1981.
- [90] T. Yokoyama and K. Takayanagi. *Physical Review B*, 61(8) :R5078, 2000.
- [91] T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochihara, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji, H. Kawai, and F. Komori. *Progress in Surface Science*, 76(6-8) :147–162, 2004.
- [92] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly. *Physical Review B*, 51(20) :14504, 1995.
- [93] K. Seino, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt. *Physical review letters*, 93(3) :036101, 2004.
- [94] X-Y. Ren, H-J. Kim, Ch-Y. Niu, Y. Jia, and J-H. Cho. *Scientific reports*, 6 :27868, 2016.
- [95] A. Incze, R. Del Sole, and G. Onida. *Physical Review B*, 71(3) :035350, 2005.
- [96] T. Chowdhury, R. Hidayat, T. Rona Mayangsari, J. Gu, H-L. Kim, J. Jung, and W-J. Lee. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 37(2) :021001, 2019.
- [97] S. Tinck, E. C. Neyts, and A. Bogaerts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51) :30315–30324, 2014.
- [98] J. R. Engstrom, M. M. Nelson, and T. Engel. *Surface Science*, 215(3) :437–500, 1989.
- [99] T. Ezaki and T. Ohno. *Surface science*, 444(1-3) :79–86, 2000.
- [100] V. Barone, F. Lelj, N. Russo, and M. Toscano. *Solid state communications*, 59(7) :433–436, 1986.
- [101] A. Chatterjee, T. Iwasaki, and T. Ebina. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(7S) :4279, 2000.
- [102] H. F. Winters, D. B. Graves, D. Humbird, and S. Tougaard. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 25(1) :96–103, 2007.
- [103] Y. Asari, J. Nara, and T. Ohno. *Surface Science*, 605.
- [104] D. Srivastava, T. Halicioglu, and T. A. Schoolcraft. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(2) :657–661, 1999.
- [105] T. Ezaki and T. Ohno. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(4R) :2115, 2001.
- [106] P. C. Weakliem and E. A. Carter. *The Journal of chemical physics*, 98(1) :737–745, 1993.
- [107] M. Seel and P. S. Bagus. *Physical Review B*, 28(4) :2023, 1983.
- [108] C. W. Lo, D. K. Shuh, and J. A. Yarmoff. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(4) :2054–2058, 1993.

- [109] G. Brocks, P. J. Kelly, and R. Car. *Physical review letters*, 66(13) :1729, 1991.
- [110] J. Cai and J-Sh. Wang. *International Journal of Modern Physics B*, 16(04) :621–629, 2002.
- [111] A. P. Smith, J. K. Wiggs, H. Jonsson, H. Yan, L. R. Corrales, P. Nachtigall, and K. D. Jordan. *The Journal of chemical physics*, 102(2) :1044–1056, 1995.
- [112] Q-M. Zhang, C. Roland, P. Bogusławski, and J. Bernholc. *Physical review letters*, 75(1) :101, 1995.
- [113] C-R. Wen, S. P. Frigo, and R. A. Rosenberg. *Surface science*, 249(1-3) :117–128, 1991.
- [114] T. J. Chuang. *Journal of Applied Physics*, 51(5) :2614–2619, 1980.
- [115] H. F. Winters and J. W. Coburn. *Applied Physics Letters*, 34(1) :70–73, 1979.
- [116] J. A. Jensen, Ch. Yan, and A. C. Kummel. *Physical review letters*, 76(8) :1388, 1996.
- [117] Y. Fujikawa, S. Kuwano, K. S. Nakayama, T. Nagao, J. T. Sadowski, R. Z. Bahktizin, T. Sakurai, Y. Asari, J. Nara, and T. Ohno. *The Journal of chemical physics*, 129(23) :234710, 2008.
- [118] H. F. Winters and F. A. Houle. *Journal of Applied Physics*, 54(3) :1218–1223, 1983.
- [119] L. Kleinman and DM. Bylander. *Physical Review Letters*, 48(20) :1425, 1982.
- [120] J. Hafner. *Journal of computational chemistry*, 29(13) :2044–2078, 2008.