

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE



N°/...../.....

MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE : Physique

SPÉCIALITÉ : Nanophysique

Présenté par :

HOCINE Salima

Thème :

**Etude DFT de la co-adsorption des atomes F et O sur la surface
Si(111)**

Soutenu le 02/07/2025 devant le jury composé de :

M.	BOUZAR	Hamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
M ^{me} .	BOUAMAMA	Lemya	MCB	U.M.M.T.O.	Encadrante
M.	BRAHIMI	Samy	MCA	U.M.M.T.O.	Examineur
M ^{me} .	MESSAD	Leila	MCB	U.M.M.T.O.	Examinatrice

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur du Laboratoire LPCQ, le professeur MEZEGH-RANE Abdelaziz d'avoir mis à notre disposition les moyens et conditions nécessaires pour la réalisation de ce travail.

A cet effet, je tiens à présenter mes remerciements et ma reconnaissance à l'ingénieur SAAD Ghania.

Mes remerciements vont à Madame BOUAMAMA Lemya, ma directrice de mémoire pour la confiance qu'elle m'a accordé ainsi que ses nombreux conseils et sa grande disponibilité.

Je remercie également madame LOUNIS Amel pour son encouragement et ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur BOUZAR Hamid, professeur à l'UMMTO , pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je n'oublierai pas d'exprimer ma gratitude à monsieur BRAHIMI Samy et madame MESSAD Leila, en tant qu'examineurs.

J'exprime ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation tout au long de mes années d'études spécialement durant mon cycle de master.

Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants pour leurs conseils et aide, en particulier Amar KACI.

Je remercie également mes amies pour leur amitié, leurs coups de main et les bons moments que nous avons partagé ensemble durant toutes ces années à savoir : Sara, Leatitia, Lydia, Souhila et Melisa.

Je souhaiterais remercier des personnes qui comptent beaucoup pour moi, mon père, ma mère, mon frère, qui ont été présents à mes cotés et pour leur soutien moral, je les remercie du fond du cœur.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Cadre théorique des calculs ab-initio	3
1.1 Introduction	3
1.2 Equation de Schrödinger	3
1.3 Pseudo-potentiels	4
1.4 Code de calcul VASP	4
1.4.1 Fichiers d'entrées	5
1.4.2 Fichiers de sortie	5
1.5 Conclusion	6
2 Étude en volume et modélisation de la surface Si(111)	7
2.1 Introduction	7
2.2 Étude des dimères Si ₂ , O ₂ , SiF et SiO	7
2.3 Le silicium en volume	9
2.3.1 Maillage	9
2.3.2 Energie de coupure	9
2.3.3 Paramètre de maille	11
2.3.4 Etude des propriétés électroniques du Silicium	11
2.4 Modélisation de la surface Si(111)	13
2.4.1 Méthode de la supercellule	13
2.4.2 La relaxation	15
2.4.3 Etude de la densité d'état en surface	16
2.5 Conclusion	16
3 Co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111)	18
3.1 Introduction	18
3.2 Sites d'adsorption de hautes symétries de la surface Si(111)	18
3.2.1 Énergie d'adsorption	19
3.3 L'adsorption du fluor sur Si(111)	19
3.3.1 Configurations d'adsorption	19

3.3.2	Propriétés électroniques	21
3.4	L'adsorption de O sur Si(111)	23
3.4.1	Configurations d'adsorption	23
3.4.2	Propriétés électroniques	24
3.5	Co-adsorption de F et O sur la surface Si(111)	26
3.5.1	Configurations d'adsorption	26
3.5.2	Propriétés électroniques	27
3.6	Conclusion	29

Conclusion générale **30**

Table des figures

2.1	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point k.	10
2.2	Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure	10
2.3	Variation de l'énergie total du silicium diamant en fonction du paramètre de maille pour les deux approximations LDA et GGA	11
2.4	Structure de bande de Silicium (à gauche) et la densité d'état (à droite) obtenus avec la GGA.	12
2.5	Structure de bande de Silicium (à gauche) et la densité d'état (à droite) obtenus avec la LDA.	12
2.6	Énergie totale en fonction de l'épaisseur du vide.	14
2.7	(a) maille conventionnelle de silicium diamant, le triangle rouge représente le plan (111). (b) La supercellule construite. (c) La surface Si(111).	14
2.8	Le slab de silicium, (a) avant et (b) après relaxation.	15
2.9	(a) Densité d'état totale du plan central, d'un atome en surface, (b) Densité d'état de l'atome de si en volume et du plan central. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	16
3.1	Sites de haute symétrie de la surface (111) du silicium.	19
3.2	(b), (c), (d) et (e) configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome F sur la surface Si (111). Les sphères verts et marrons représentent les atomes de F et de Si, respectivement. En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de F. Pour Comparaison, le système de référence est aussi représenté dans la figure (a)	21
3.3	(a), (b) ,(c), (d) et (e) Densité d'état projeté (PDOS) sur l'atome de fluor ainsi que celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour le système de référence et les quatre sites d'adsorption, top, cfc, bridge et hcp, respectivement. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	22
3.4	Configurations d'adsorption de l'atome O sur la surface Si(111). Les sphères rouges et marrons représentent les atomes de O et de Si, respectivement. En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de O.	23

3.5	(a), (b) ,(c), (d) et (e) Densité d'état projeté (PDOS) sur l'atome d'oxygène ainsi que celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour le système de référence et les quatre sites d'adsorption, bridge, top, hollow-cfc et hollow-hcp, respectivement. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.	25
3.6	(a), (b), (c) et (d) configurations d'équilibre de la co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111). En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et O.	27
3.7	Densité d'état projeté (PDOS) sur les atomes de fluor et d'oxygène ainsi que celle des atomes plus proche voisins du substrat pour les quatres configurations de la co-adsorption de F et O (a) Ftop-Obridge, (b) Ftop-Otop, (c) F hollow(cfc)-Obridge, (d) Fhollow(cfc)-Otop . Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV	28

Liste des tableaux

2.1	Distances interatomiques (r_e) et énergies de liaisons (E_l) des dimères Si_2 , O_2 , SiF et SiO . Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Théo.) sont indiqués.	8
3.1	Énergies d'adsorption E_{ads} , distances interatomiques $d_{\text{Si}-\text{F}}$ des différents sites d'adsorption de F sur la surface $\text{Si}(111)$. Δz , représente la variation de la position suivant z de l'atome Si lié à l'atome F après adsorption. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques.	20
3.2	Énergies d'adsorption E_{ads} , distances interatomiques $d_{\text{Si}-\text{O}}$ des différents sites d'adsorption de O sur la surface $\text{Si}(111)$. Δz , représente la variation de la position suivant z de l'atome Si lié à l'atome O après adsorption. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques.	23
3.3	Distances inter-atomiques pour différents sites de la co-adsorption de F et O. . .	26

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le développement rapide des technologies microélectroniques et nanotechnologiques a profondément transformé notre quotidien, en rendant les dispositifs électroniques plus performants, plus compacts et plus économes en énergie. Cette évolution s'appuie principalement sur les avancées dans le domaine des semi-conducteurs, notamment le silicium, matériau de base de l'industrie microélectronique.

Parmi les techniques de fabrication à l'échelle nanométrique, la gravure plasma joue un rôle fondamental dans la conception des dispositifs. En particulier, la gravure du silicium par plasmas fluoré est largement utilisée pour la structuration précise de motifs à haute résolution. Le mécanisme de cette gravure repose sur des interactions chimiques complexes entre les atomes réactifs du plasma, comme le fluor (F) ou l'oxygène (O) et la surface du silicium. La compréhension fine de ces interactions à l'échelle atomique est essentielle pour maîtriser les étapes critiques de la fabrication des composants.

Dans ce contexte, notre but principal est d'étudier théoriquement par une méthode *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le code de calcul VASP, les propriétés structurales et électroniques de l'adsorption et la co-adsorption des atomes de fluor et d'oxygène sur la surface de silicium Si(111). Ce mémoire est organisé en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente un aperçu théorique de la méthode utilisée dans ce travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ainsi qu'une brève description du code de calcul VASP dans lequel cette méthode est implémentée.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation de la surface de silicium Si(111), en détaillant les paramètres choisis pour construire le modèle de surface et en justifiant les choix des fonctionnelles utilisées ; GGA et LDA.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'adsorption et de la co-adsorption des atomes de fluor (F) et d'oxygène (O) sur la surface Si(111). Ce chapitre présente les résultats obtenus, leur interprétation, et discute leur lien avec les mécanismes de gravure du silicium.

Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale qui résumera les principaux résultats

obtenus.

Chapitre 1

Cadre théorique des calculs *ab-initio*

1.1 Introduction

La méthode de calculs *ab-initio* est une approche en chimie et en physique quantiques qui vise à déterminer les propriétés électroniques, structurales et énergétiques des systèmes atomiques et moléculaires à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques, les méthodes *ab-initio* ne reposent sur aucun paramètre ajusté à partir d'expériences, mais uniquement sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Ces méthodes sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), elles permettent de décrire avec précision les interactions entre électrons. Ces calculs sont essentiels pour la prédiction des propriétés des matériaux, la conception de nouveaux composés et la compréhension des réactions chimiques à l'échelle microscopique.

1.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est donnée par la relation 1.1 :

$$H\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{1.1}$$

où :

- H est l'**opérateur Hamiltonien**, qui représente l'énergie totale du système (énergie cinétique et énergie potentielle).
- $\Psi(x)$ est la **fonction d'onde** du système, décrit l'état quantique de la particule ou du système étudié.
- E est l'**énergie totale** associée à cet état.

Pour certains systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, des solutions analytiques à cette équation sont accessibles, alors que des solutions numériques exactes existent uniquement pour un nombre très limité d'atomes et de molécules. Néanmoins, dans la plupart

des cas, il est indispensable d'utiliser plusieurs approximations.

La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer [2], une approximation clé qui simplifie grandement la résolution de l'équation de Schrödinger en postulant que les mouvements des noyaux, beaucoup plus lourds, peuvent être considérés comme découplés des mouvements des électrons. Cela permet de traiter les noyaux comme fixes pendant que l'on calcule les états électroniques.

Cette approximation donne naissance à une autre approximation, c'est l'approximation de Hartree-Fock qui remplace la fonction d'onde par le déterminant de Slater [3]. Ces équations contiennent aussi des termes de Hartree, qui possèdent un caractère non locale, mais qui restent défficiles à résoudre surtout dans le cas d'un solide.

Ces approximations ont une grande importance dans la méthode de la DFT, car, elles sont capables de fournir une description plus réaliste. D'autres approches ont été développées pour contourner la complexité du problème à N corps, tel que la fonctionnelle de la densité locale (LDA) [4] et la fonctionnelle des gradients généralisés (GGA) [5].

1.3 Pseudo-potentiels

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons (All electrons) et ensuite utilisés pour déterminer les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides.

1.4 Code de calcul VASP

VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package") [6] est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions aux limites périodiques. Les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (Projector Augmented Waves) [7] [8]. VASP nécessite plusieurs

fichiers d'entrée avec un nom et un format imposés. Ils doivent se trouver dans le dossier d'exécution du code. Plusieurs fichiers de sortie sont créés durant l'exécution du code et se trouvent également dans le dossier d'exécution. Certains fichiers ne sont présents que dans certaines conditions. Voici un schéma général des entrées/sorties avec les principaux fichiers :

1.4.1 Fichiers d'entrées

- **INCAR** : Type de calcul et paramètres du calcul, contient les paramètres du calcul et définit donc le type de simulation.
- **KPOINT** : Grille de points k utilisée, contient la grille de point k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. C'est la principale différence entre un code périodique comme VASP et un code moléculaire. La grille de points k doit paver la première zone de Brillouin. La taille de la grille est un compromis entre précision et temps de calcul.
- **POSCAR** : Positions initiales des atomes, contient la structure initiale. Il contient le réseau de bravais et les positions atomiques.
- **POTCAR** : Contient les pseudopotentiels utilisés, Les fichiers POTCAR sont fournis par VASP et disponibles dans une base de données. Pour un élément donné, plusieurs pseudopotentiels peuvent être disponibles suivant la fonctionnelle de la densité utilisée pour le construire et le nombre d'électrons de valence traités par le pseudopotentiel.

1.4.2 Fichiers de sortie

- **OUTCAR** : "output" du calcul, différentes propriétés électroniques.
- **OSZICAR** : Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul.
- **CHGCAR** : Densité électronique finale discrétisée sur une grille.
- **CONTCAR** : Structure finale.
- **DOSCAR** : Densité d'états.
- **EIGENVAL** : Valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque bande et pour chaque point k .
- **vasprun.xml** : Ce fichier contient toutes les informations précédentes, sauf la densité électronique et la fonction d'onde, mais au format xml. Il est utilisé par certains outils de post-traitement, le langage xml rendant sa lecture plus facile que celle du fichier OUTCAR.

1.5 Conclusion

Dans le but d'étudier la co-adsorption des atomes du fluor et oxygène sur la surface Si(111), nous avons utilisé le code ab-initio VASP. Ce dernier est basé sur des pseudo-potentiels de type PAW généré dans le cadre de la DFT ainsi que la base d'ondes planes.

Après un aperçu du cadre théorique des calculs ab-initio, nous présentons dans le chapitre suivant les résultats relatifs à l'étude de la surface Si(111).

Chapitre 2

Étude en volume et modélisation de la surface Si(111)

2.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la modélisation ab-initio de la surface Si(111). Nous commençons par l'étude des dimères formés par les éléments Si, O et F, notamment Si_2 , O_2 , SiF et SiO . Ces systèmes simples permettent d'examiner les interactions chimiques fondamentales entre ces atomes. Dans un second temps, nous nous intéressons à l'étude du silicium à l'état massif, à travers le calcul de son paramètre de maille et l'analyse de ses propriétés électroniques. Ensuite, la surface Si(111) est construite et optimisée en tenant compte des conditions nécessaires à une bonne représentation dans le cadre de la DFT.

2.2 Étude des dimères Si_2 , O_2 , SiF et SiO

L'étude des systèmes réduits (dimères Si_2 , O_2 , SiF et SiO) permet de comprendre les mécanismes fondamentaux entre les différentes espèces Si, F et O. En analysant leurs propriétés structurales et électroniques, nous obtenons des données de référence qui nous aident à interpréter les configurations d'adsorption plus tard. Cette étape permet également de vérifier la fiabilité de notre méthode de calcul qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La modélisation des dimères s'effectue en les relaxant dans une boîte cubique et périodique de côté 15 Å, assez large pour qu'il n'y ait aucune interaction entre le dimère et son image. Les calculs sont effectués au seul point Γ de la zone de Brillouin. L'énergie totale est convergée avec une tolérance de 10^{-7} eV. Les dimères sont ensuite relaxés en utilisant la méthode du gradient conjugué, avec une tolérance de 10^{-3} eV/Å sur les forces interatomiques. L'énergie de liaison de chaque dimère est calculée à partir de la relation suivante :

$$E_l = E_{\text{ref}} - E_{\text{dimère}} \quad (2.1)$$

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

Dimère	La longueur de la liaison (Å)			L'énergie de la liaison (eV)		
	Ce travail	Theo.	Expt.	Ce travail	Theo.	Expt.
Si ₂ LDA	2.17	2.25 [9]	2.25 [10] [11]	4.00	3.23 [12]	3.21 [10]
GGA	2.28			3.57		
O ₂ LDA	1.22	1.21 [13]	1.21 [13]	7.58	5.6 [13]	5.11 [13]
GGA	1.23			6.72		
SiF LDA	1.61			6.15		
GGA	1.64	1.63 [14]	1.60 [15]	5.58	5.81 [16]	5.73 [17]
SiO LDA	1.52			9.05		
GGA	1.53	1.53 [18]	1.51 [10]	8.6	8.6 [19]	7.24 [20]

TABLE 2.1 – Distances interatomiques (r_e) et énergies de liaisons (E_l) des dimères Si₂, O₂, SiF et SiO. Les résultats expérimentaux (Expt.) et théoriques (Théo.) sont indiqués.

Le tableau 2.1 présente les longueurs de liaison r_e et les énergies de liaison E_l des dimères Si₂, O₂, SiF et SiO obtenues avec les deux fonctionnelles LDA et GGA, ainsi que les données expérimentales et théoriques issues de la littérature. D'une manière générale, on observe que les longueurs de liaison calculées sont proches des valeurs expérimentales, avec une légère sous-estimation de la LDA comparé à la GGA. En revanche, les énergies de liaison calculées sont systématiquement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales, en particulier avec la LDA. Cette surestimation est notable dans le cas du dimère O₂, pour lequel la LDA donne une valeur de 7.58 eV contre 5.11 eV expérimentalement.

En résumé, la LDA surestime les énergies de liaison, tandis que la GGA, donne des énergies de liaison plus réalistes. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser la GGA dans la suite de cette étude, car elle offre un bon équilibre entre précision géométrique et énergétique, et ses résultats sont plus proches des données expérimentales.

L'analyse des longueurs et des énergies de liaison des dimères obtenus révèle que le silicium forme des liaisons plus courtes et plus énergétiques avec le fluor et l'oxygène. Ce comportement est principalement lié à la forte électronégativité de ces deux éléments, qui favorise des interactions chimiques intenses avec le silicium.

2.3 Le silicium en volume

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène, cet élément est le composant essentiel du verre, il a été utilisé dans la fabrication des dispositifs électroniques sous la forme de dioxyde de silicium (SiO_2) du fait de sa stabilité à haute température, de ses propriétés électroniques et de ses très bonnes caractéristiques diélectriques.

Le silicium cristallin présente une structure de type diamant, composée de deux structures cubiques faces centrées, l'une décalée par rapport à l'autre d'un quart de diagonale. Expérimentalement, cet élément présente un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ ([21]). 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 $d_{(Si-Si)} = 2.35 \text{ \AA}$.

Afin de déterminer le paramètre de maille du silicium, nous avons étudié ce matériau à l'état massif à l'aide du code de calcul VASP. Pour garantir une bonne convergence des résultats de nos calculs, différents paramètres qui permettent de contrôler la précision et le temps de calculs sont optimisés. Il s'agit notamment de l'énergie de coupure des ondes planes (ENCUT) et de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nombre de points k). Les calculs d'optimisation ont été réalisés sur le silicium diamant, en utilisant le paramètre de maille expérimental ainsi que des pseudopotentiels de type PAW-PBE [23].

2.3.1 Maillage

Nous présentons, sur la figure 2.1, la variation de l'énergie du Si en fonction du nombre de points k utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [24]. Nous remarquons qu'à partir d'un maillage $(7 \times 7 \times 7)$, l'énergie devient quasiment constante, signe d'une bonne convergence. Ce maillage est donc suffisant pour garantir des résultats fiables tout en limitant le temps de calcul.

2.3.2 Energie de coupure

L'énergie de coupure (ENCUT) définit l'énergie maximale des ondes planes utilisées pour décrire les électrons de valence. Elle contrôle la taille de la base d'ondes planes. Pour identifier la valeur minimale d'ENCUT pour une convergence de l'énergie totale, on va faire varier l'ENCUT de 100 eV à 700 eV par pas de 50 eV (figure 2.2) :

On remarque que l'énergie se stabilise à partir de 400 eV. Cela signifie qu'au-delà de cette valeur, l'augmentation de l'ENCUT n'améliore significativement la précision des calculs DFT. Ainsi, 450 eV constitue une valeur optimale pour les simulations, offrant un bon compromis entre précision et efficacité computationnelle. Ce résultat permet d'éviter des calculs inutilement coûteux tout en garantissant des résultats fiables pour les études structurales et électroniques du silicium.

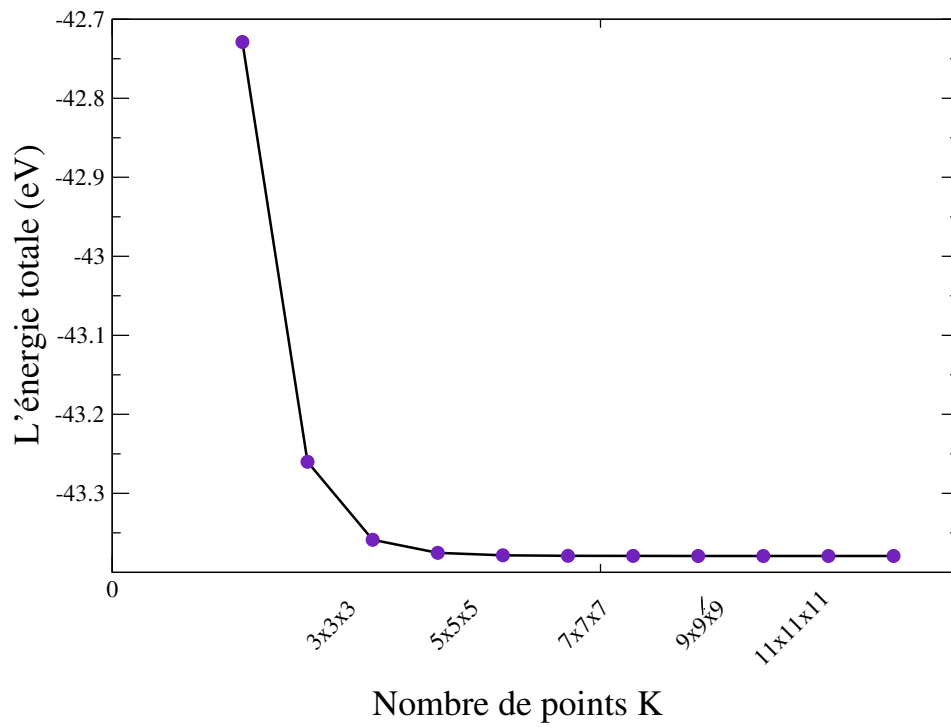


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point k.

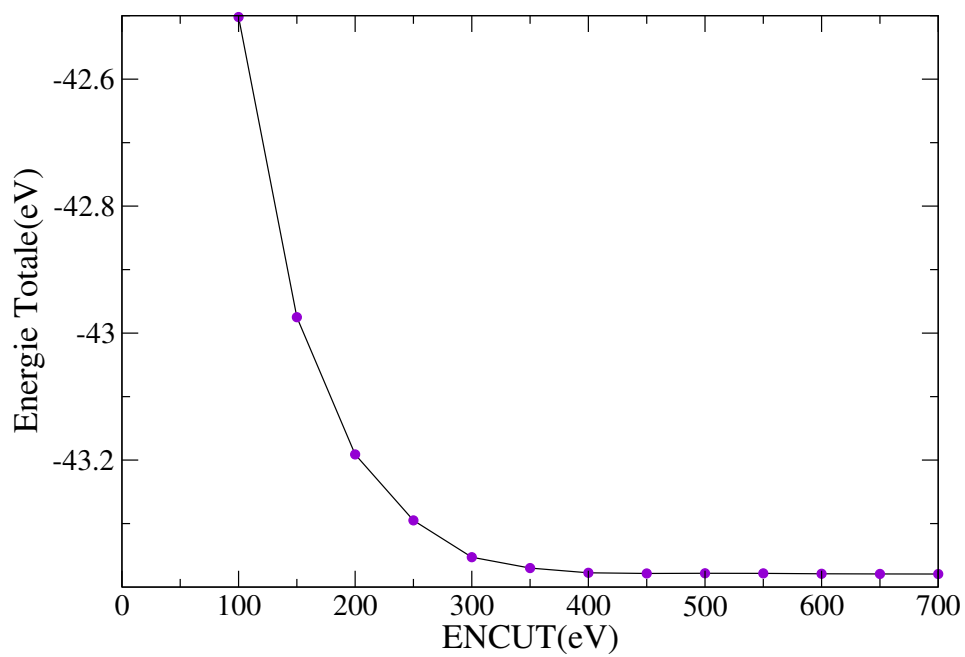


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure

2.3.3 Paramètre de maille

Les courbes représentant la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont représentées sur la figure 2.3 :

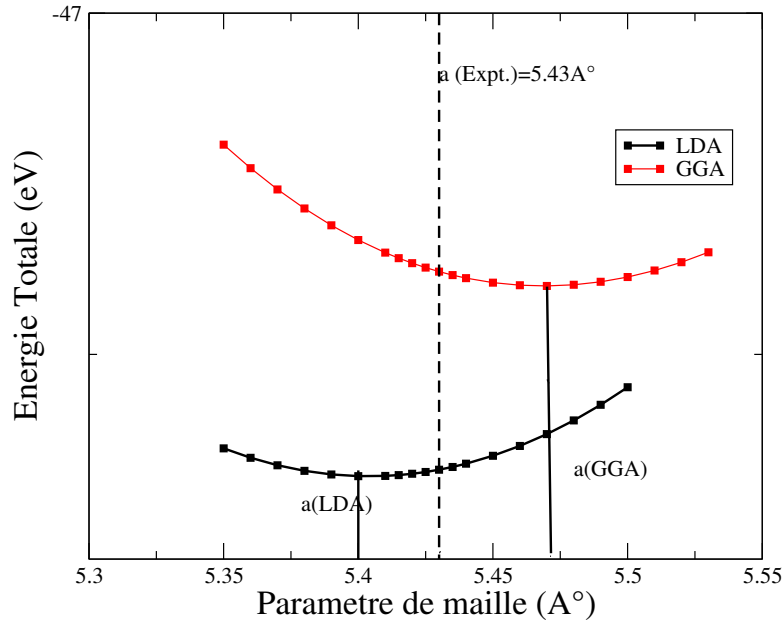


FIGURE 2.3 – Variation de l'énergie total du silicium diamant en fonction du paramètre de maille pour les deux approximations LDA et GGA

Les résultats obtenus indiquent que le paramètre de maille correspondant à l'énergie minimale du système dans le cas de la LDA et GGA est de $a(\text{LDA}) = 5.40\text{\AA}$ et $a(\text{GGA}) = 5.47\text{\AA}$ respectivement ; ce qui est en accord avec l'expérience donnant un paramètre de maille de 5.43\AA [21].

2.3.4 Etude des propriétés électroniques du Silicium

La structure de bande et les densité d'état calculées par les deux fonctionnelles GGA et LDA avec le paramètre de maille optimisé sont illustrées sur les figures 2.4 et 2.5. L'analyse de la structure de bande confirme que le silicium présente un gap indirect, on remarque que le maximum de la bande de valence est situé au niveau du point "G", tandis que le minimum de la bande de conduction se situe entre les points "G" et "X". Ce gap indirect de silicium est de 0.35 eV pour la LDA et de 0.56 eV pour la GGA est inférieur à celle de la valeur expérimentale qui est de 1.12 eV à l'ambiante [22] Cette tendance bien connue de la LDA et de la GGA à sous-estimer le gap est due à l'incapacité de ces deux approches à décrire correctement la bande interdite. Compte tenu de ces résultats, conformément aux conclusions tirées lors de l'étude des dimères, nous retenons l'approximation GGA pour la suite de nos calculs.

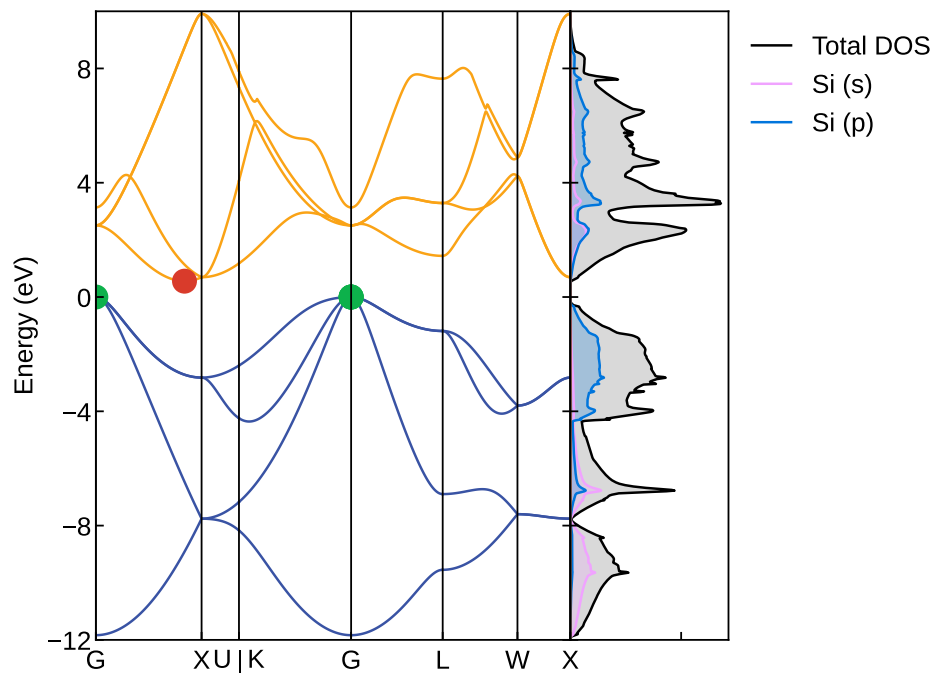


FIGURE 2.4 – Structure de bande de Silicium (à gauche) et la densité d'état (à droite) obtenus avec la GGA.

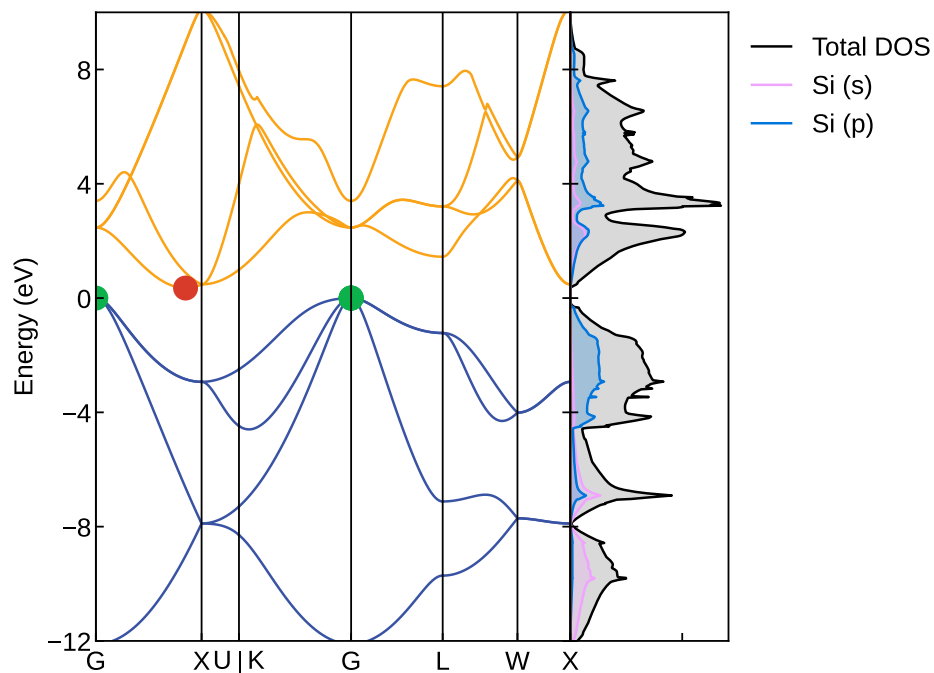


FIGURE 2.5 – Structure de bande de Silicium (à gauche) et la densité d'état (à droite) obtenus avec la LDA.

2.4 Modélisation de la surface Si(111)

2.4.1 Méthode de la supercellule

Le code VASP repose sur la méthode DFT, en combinant ondes planes et pseudopotentiels, et s'applique dans l'espace réciproque (ou espace k). Cette approche est valide uniquement pour les systèmes présentant une symétrie de translation, conformément au théorème de Bloch. Or, dans le cas d'une surface, cette symétrie est rompue selon la direction [111]. Il est donc nécessaire d'introduire une zone vide afin de restaurer une périodicité tridimensionnelle artificielle, indispensable pour effectuer les calculs dans l'espace réciproque. 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 plan central.
- 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 (Figure 2.6). De plus, pour fixer le nombre de plans atomiques dans notre slab, nous avons étudié un substrat de 6, 8 et 10 plans atomiques de silicium. Nos résultats montrent qu'une épaisseur de huit plans atomiques de silicium est suffisante pour reproduire les propriétés électroniques du silicium en volume au centre du slab (Figure 2.7-b).

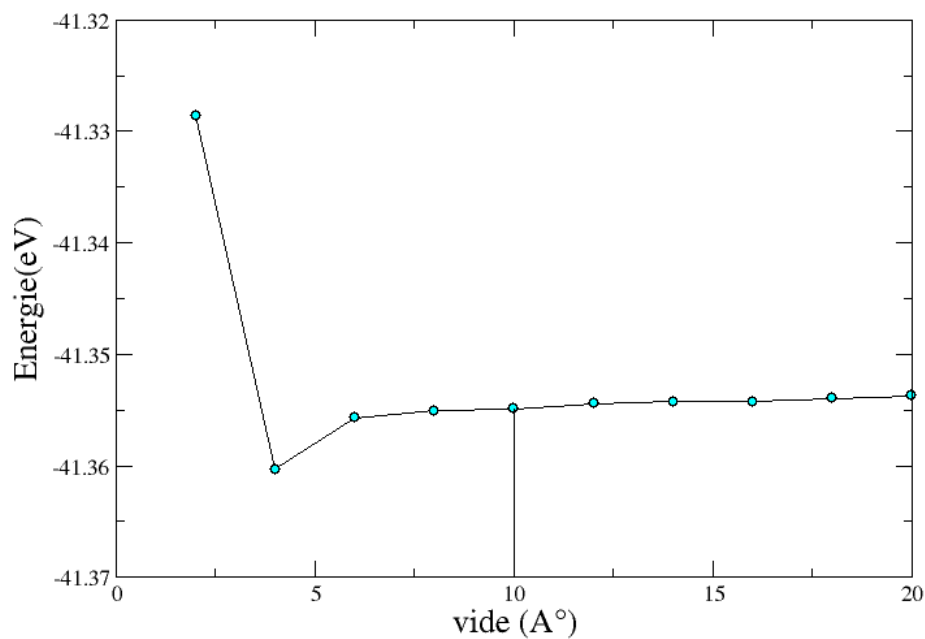


FIGURE 2.6 – Énergie totale en fonction de l'épaisseur du vide.

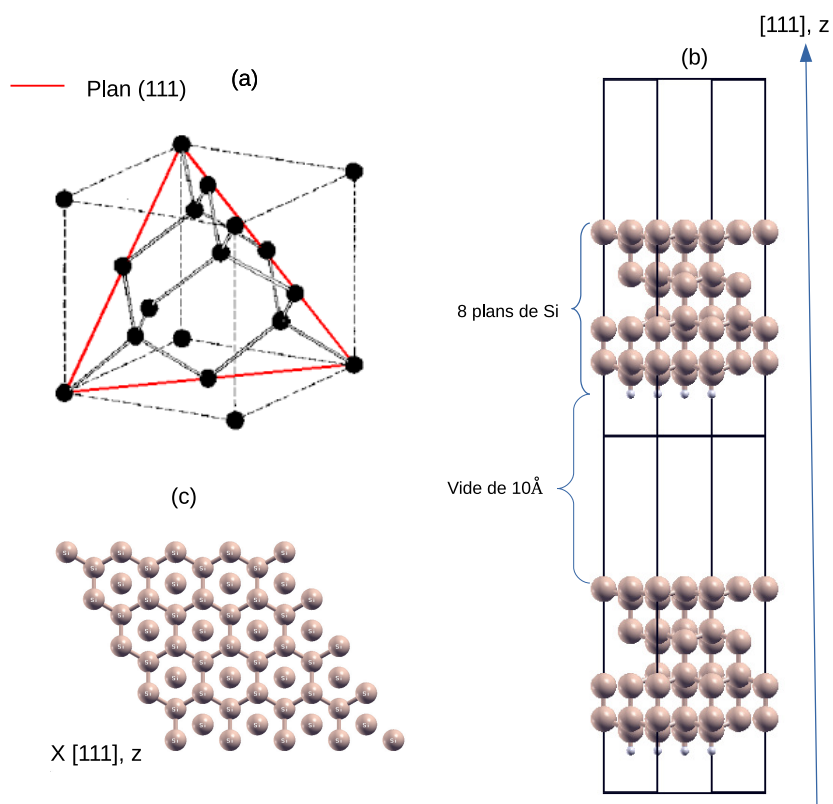


FIGURE 2.7 – (a) maille conventionnelle de silicium diamant, le triangle rouge représente le plan (111). (b) La supercellule construite. (c) La surface Si(111).

2.4.2 La relaxation

Après avoir préparé un slab composé de huit plans atomiques avec un vide de 10 Å au-dessus pour simuler une surface libre, une étape consistante en relaxation des plans atomiques a été entreprise. Cette relaxation permet aux atomes de réorganiser légèrement leurs positions pour atteindre un état d'énergie minimale, plus proche des conditions réelles.

Pour décrire le phénomène de relaxation, nous calculerons les taux de relaxation $\Delta_{i+1,i}$ des distances entre les plans atomiques successifs i et $i+1$ données par :

$$\Delta_{i+1,i} = \frac{(d_{i+1} - \bar{d}_i) - (d_{i+1} - d_i)}{(d_{i+1} - d_i)} \quad (2.2)$$

Où d_i et \bar{d}_i sont les distances entre le plan i et le premier plan de Si du slab sans relaxation et après relaxation, respectivement.

Dans notre étude, nous avons relaxé les atomes du slab Si(111) suivant les trois directions x , y et z . Nos résultats montrent qu'il ya une forte contraction pour le plan de surface par rapport à son état massif (-20%) (Figure 2.8-b), ceci est du à la brisure des liaisons entre ce plan et les plans supérieurs ce qui provoque une contraction du plan de surface qui tend à se rapprocher du plan sous-jacent. Pour le plan de subsurface on voit bien qu'il ya une délatation moindre que celle de surface (1.3%); ceci est du aussi au fait de la brisure des liaisons du plan de surface, ce qui laisse les atomes du plan de subsurface sans seconds voisins d'un côté. Nos résultats montrent aussi que les déplacements des atomes suivant les directions x et y sont insignifiants (de l'ordre de 10^{-4} Å suivant x et y).

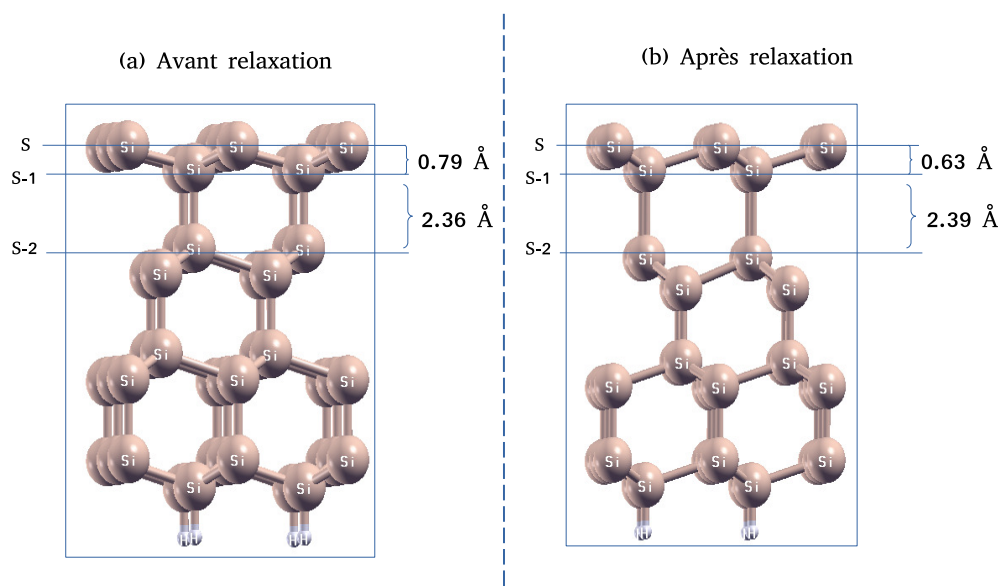


FIGURE 2.8 – Le slab de silicium, (a) avant et (b) après relaxation.

2.4.3 Etude de la densité d'état en surface

Dans la figure 2.9 (a), nous présentons la densité d'états projetée (PDOS) sur un atome de la surface Si(111) ainsi que pour un atome appartenant au plan central du slab. On retrouve l'effet remarquable de la coupure de liaison, l'effet de la brisure de symétrie qui est l'apparition d'un état de surface en plein milieu du gap, signature des liaisons pendantes qui modifient localement la structure électronique par rapport au cœur du matériau. Par ailleurs, la figure 2.9 (b) compare la densité d'états d'un atome du centre du slab avec celle du silicium en volume. La bonne concordance entre les deux profils confirme que l'épaisseur choisie pour le slab est suffisante pour représenter fidèlement les propriétés électroniques de la surface Si(111).

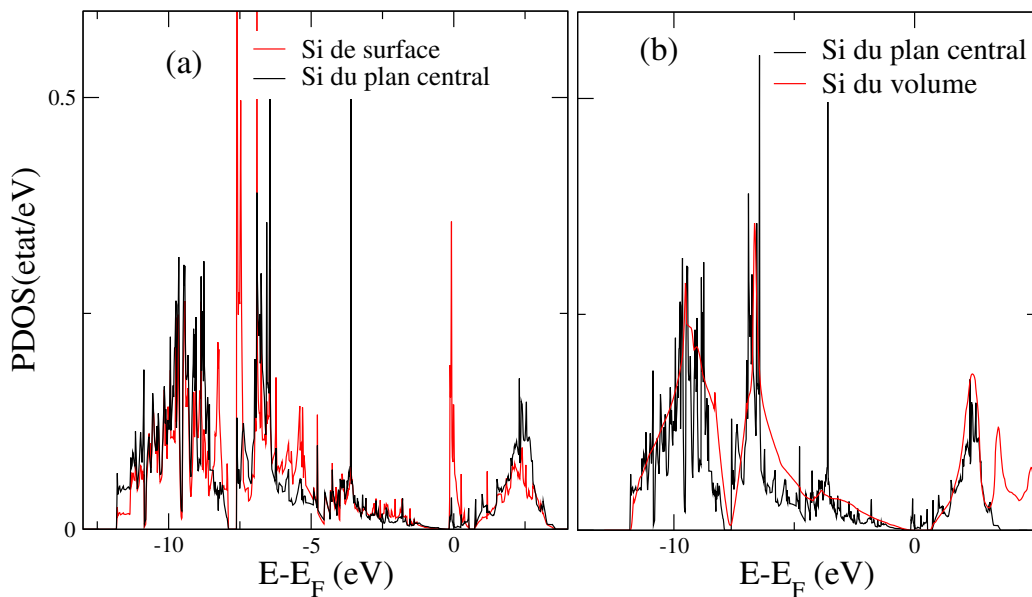


FIGURE 2.9 – (a) Densité d'état totale du plan central, d'un atome en surface, (b) Densité d'état de l'atome de si en volume et du plan central. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par l'étude des dimères à base de Si, F et O en utilisant les deux approches LDA et GGA. Après une comparaison des résultats obtenus, nous avons constaté que la GGA fournit des prédictions plus proches des données expérimentales, ce qui a motivé son adoption pour la suite de notre travail.

Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales et électroniques du silicium en volume dans sa structure diamant. Nos résultats ont montré que le paramètre de réseau calculé pour Si est de 5.47 Å, ce qui est en parfait accord avec les travaux expérimentaux cités dans la littérature. La structure électronique du Si est bien décrite, hormis une légère différence pour le gap

de 0.56 eV (1.12 eV pour l'expérience) du silicium massif due essentiellement à l'approche DFT.

Enfin, nous avons modélisé la surface Si(111) et mené une première analyse de ses propriétés électroniques. Cette étape constitue une base essentielle pour étudier la co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111).

Chapitre 3

Co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111)

3.1 Introduction

L'interaction des halogènes avec les surfaces de silicium fait l'objet d'une attention croissante, en raison du rôle essentiel que jouent les atomes halogénés dans le processus de gravure plasma du silicium [25] [26]. Plusieurs recherches, sont concentrées sur l'examen de l'adsorption des halogènes sur les surfaces de silicium, en particulier le fluor qui possède la valeur électro-négativité la plus haute.

L'oxygène joue un rôle essentiel dans la formation de la couche de passivation lors de la gravure du silicium par plasma. Comprendre les mécanismes microscopiques des atomes F et O permet d'optimiser le processus et d'améliorer la qualité des structures obtenues.

Ce chapitre porte sur l'étude théorique de l'adsorption et la co-adsorption des atomes du fluor et d'oxygène sur la surface (111) du silicium.

3.2 Sites d'adsorption de hautes symétries de la surface Si(111)

La figure 3.1 illustre les quatre sites de haute symétrie de la surface Si(111)

- **Site top** : l'emplacement de l'adsorbat au dessus d'un atome de la surface (figure 3.1-a).
- **Site hollow-cfc** : l'adsorbat est au centre de la maille formée par trois atomes de la surface, et au dessus d'un atome de subsurface (figure 3.1-b).
- **Site bridge** : l'adsorbat se situe entre deux atomes de la surface (figure 3.1-c).
- **Site hollow-hcp** : l'adsorbat est au centre de la maille entre trois atomes de la surface, et au dessus d'un atome du plan s-3 (au-dessus d'un creux) (figure 3.1-d).

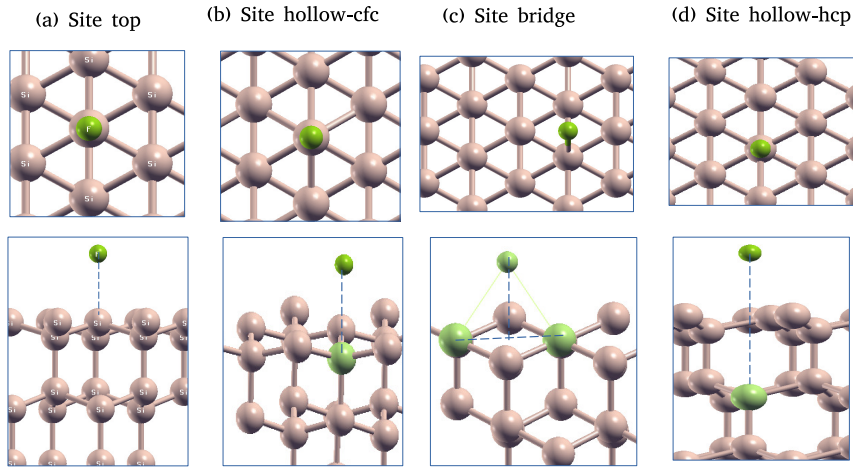


FIGURE 3.1 – Sites de haute symétrie de la surface (111) du silicium.

3.2.1 Énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption correspond à l'énergie nécessaire pour créer une liaison entre l'atome A (A désigne F ou O) et la surface Si(111). Cette énergie est calculée par la relation suivante :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{réf}} - E_{\text{A/Si(111)}} \quad (3.1)$$

Où $E_{\text{A/Si(111)}}$ est l'énergie du système A/Si(111) à l'équilibre après adsorption de l'atome A sur la surface Si(111), et $E_{\text{réf}}$ est l'énergie d'un système de référence formé par le slab Si(111) et l'atome A sans interaction.

3.3 L'adsorption du fluor sur Si(111)

3.3.1 Configurations d'adsorption

Dans cette section, nous présentons nos résultats relatifs à l'adsorption d'un atome de fluor sur la surface Si(111) en tenant compte des différents sites d'adsorption de haute symétrie. L'atome de fluor est positionné initialement à une distance de 3 Å au-dessus de la surface Si(111). Ensuite, l'adsorbat et les trois derniers plans du slab sont relaxés selon x, y et z. Les résultats de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) ainsi que les distances interatomiques entre le fluor et le silicium ($d_{\text{Si-F}}$) sont indiqués dans le tableau 3.1. Les configurations géométriques optimisées sont représentées dans la figure (3.2) :

Nos résultats montrent que l'adsorption de F sur la surface Si(111) favorise énergétiquement le site top avec une énergie d'adsorption de 5.9 eV et une distance interatomique Si-F de l'ordre de 1.64 Å proche de celle de dimère SiF. De plus, le même résultat est obtenu par Seel et al. [27] avec une énergie d'adsorption de 6.4 eV et une longueur de liaison de 1.7 Å.

La deuxième configuration obtenue est celle de la figure 3.2 (c), elle est de 1.69 eV supérieure en énergie que celle du site le plus stable "top". Dans cette configuration, pour s'adsorber, l'atome

Site d'adsorption	Top	Hollow-cfc	Bridge	Hollow-hcp
E_{ads} calculée (eV)	5.9	4.21	3.28	2.93
E_{ads} théorique (eV) [27]	6.4	–	–	–
$d_{\text{Si-F}}$ calculée (Å)	1.64	1.65	2.37	2.55
$d_{\text{Si-F}}$ théorique (Å) [27]	1.7, 1.64	–	–	–
Δz (%)	0.68	0.96	-0.62	-0.23

TABLE 3.1 – Énergies d'adsorption E_{ads} , distances interatomiques $d_{\text{Si-F}}$ des différents sites d'adsorption de F sur la surface Si(111). Δz , représente la variation de la position suivant z de l'atome Si lié à l'atome F après adsorption. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques.

F "casse" l'une de ses liaisons (après adsorption la liaison s'allonge de 2.32 à 3.94 Å) pour se lier avec un atome de sub-surface et former une liaison Si-F de longueur de 1.65 Å.

Le site bridge est le site hollow-hcp sont les sites les moins favorables avec des energies d'adsorption de 3.28 eV et 2.93 eV, respectivement. Pour le site bridge l'atome de fluor a une distance de 2.37 Å avec un atome de subsurface et deux distances de 2.37 et 2.55 Å avec deux atomes de la surface. Par contre, dans le site hollow-hcp, l'atome de fluor a une distance de 2.55 Å avec trois atomes de la surface.

La position suivant l'axe z de l'atome de silicium lié à l'atome de fluor et aussi donné dans le tableau 3.1. A partir de ce résultat, nous remarquons un dépalcement des atomes de silicium vers l'exterieurs dans le cas des deux sites les plus stables (sites top et hollow cfc), cela possède une signifécation importante dans le processus de la gravure chimique de silicium par le fluor. Par contre dans le cas de deux sites moin stable où l'interaction est faible ce comportement est absent.

En comparant les résultats de l'adsorption de F sur la surface Si(111) avec celle de l'adsorption de F sur la surface Si(001) réalisé avec S.Khelifaoui [19] et L.Bouamama [28], nous remarquons que le site bridge qui est le plus stable dans le cas de la surface Si(001) devient défavorable sur la surface Si(111). Par ailleurs, pour le site top, l'ordre de grandeur de l'energie d'adsorption et la longueur de la liaison est le même pour les deux surfaces. Pour le site top, ils sont de l'ordre de 6 eV et 1.67 Å, respectivement [28]. Les deux présentent également une distance identique de 1.64 Å [28] [29]. Quant au site hollow-cfc, il affiche une énergie d'adsorption proche de celle de la surface Si(001), évaluée à environ 4.02 eV, en comparaison avec notre calcul qui s'élève à 4.21 eV. Le site bridge 2 de la surface (001) présente une énergie d'adsorption de 3.05 eV [19] et une distance de 2.24 Å, des valeurs qui sont comparables à nos propres calculs de 3.28 eV et 2.37 Å. Et finalement, la distance du site Hollow-hcp est de 1.3 Å, quasiment identique à celle de la surface Si(001) qui est de 2.53 Å [28].

A partir de la distribution de la charge (deuxieme rangée de la figure (3.2)), nous remarquons

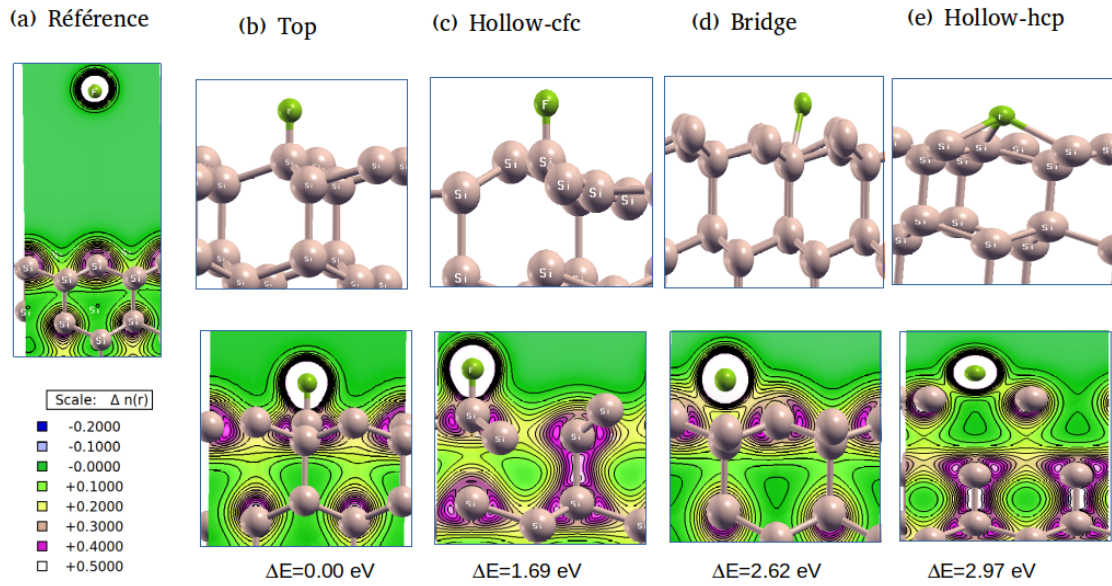


FIGURE 3.2 – (b), (c), (d) et (e) configurations d'équilibre de l'adsorption de l'atome F sur la surface Si (111). Les sphères verts et marrons représentent les atomes de F et de Si, respectivement. En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de F. Pour Comparaison, le système de référence est aussi représenté dans la figure (a)

que le transfert d' e^- s'effectue des atomes de surface vers les atomes du fluor, conséquence de la forte électronégativité des atomes de fluor.

3.3.2 Propriétés électroniques

Afin de mieux comprendre la nature de l'interaction entre l'atome de 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 (PDOS).

La figure 3.3 illustre la PDOS de l'atome de fluor ainsi que celle de l'atome de silicium le plus proche. À titre de comparaison, la densité d'états du système de référence y est également représentée. Après adsorption, on observe une redistribution significative des états localisés du fluor, initialement confinés, sur un large domaine énergétique d'environ 10 eV.

En ce qui concerne la PDOS des atomes de silicium en surface après adsorption (figure 3.3), une diminution de l'intensité du pic associé à l'état de surface est observée, traduisant la saturation de liaison pendante due à la formation d'une nouvelle liaison avec le fluor.

D'après les figures 3.3-b et 3.3-c, il apparaît que l'adsorption du fluor sur les sites top et hollow-cfc correspond à une chimisorption. En effet, une forte hybridation entre les orbitales de F et de Si est visible, indiquant la formation d'une liaison chimique Si-F forte, dont la longueur est d'environ 1.64 Å, de même longueur que celle mesurée dans la molécule Si-F (1.64 Å). En revanche, dans les cas des sites bridge et hollow-hcp (figures 3.3-d et 3.3-e, respectivement),

l'hybridation entre les LDOS de F et de Si est beaucoup plus faible. Cette faible interaction résulte de distances interatomiques Si-F plus importantes, comprises entre 2.0 Å et 2.5 Å, bien supérieures à la longueur typique d'une liaison covalente Si-F (1.64 Å), ce qui suggère une interaction plus faible, de type physisorption.

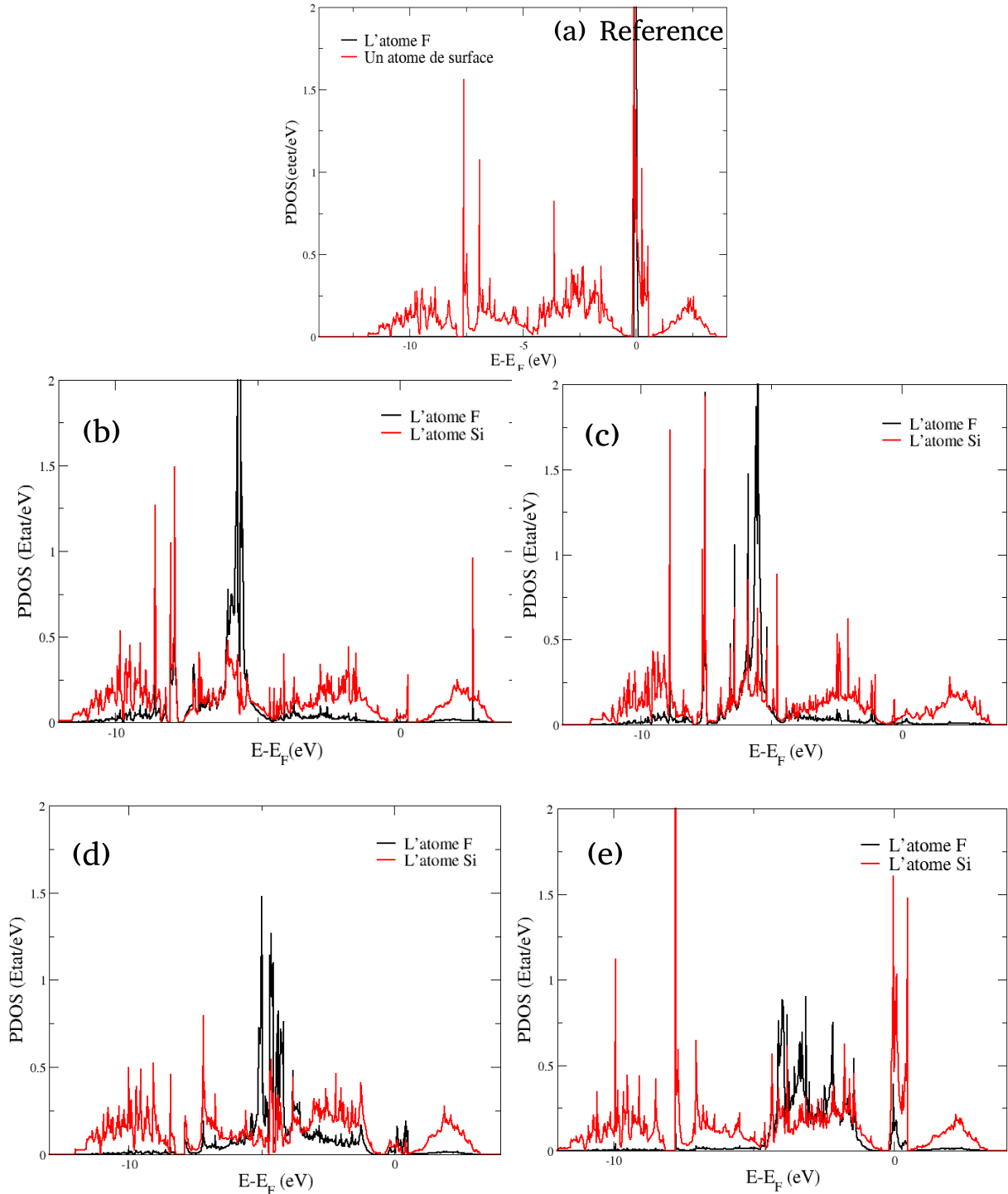


FIGURE 3.3 – (a), (b) ,(c), (d) et (e) Densité d'état projeté (PDOS) sur l'atome de fluor ainsi que celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour le système de référence et les quatre sites d'adsorption, top, cfc, bridge et hcp, respectivement. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

3.4 L'adsorption de O sur Si(111)

3.4.1 Configurations d'adsorption

Dans cette partie, nous reprenons l'étude précédente, mais cette fois en étudiant l'adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface Si(111), en gardant les mêmes conditions de simulation. Les configurations obtenues après convergence sont illustrées sur la figure 3.4. Les énergies d'adsorption ainsi que les distances intratômiques sont présentés dans le tableau 3.2.

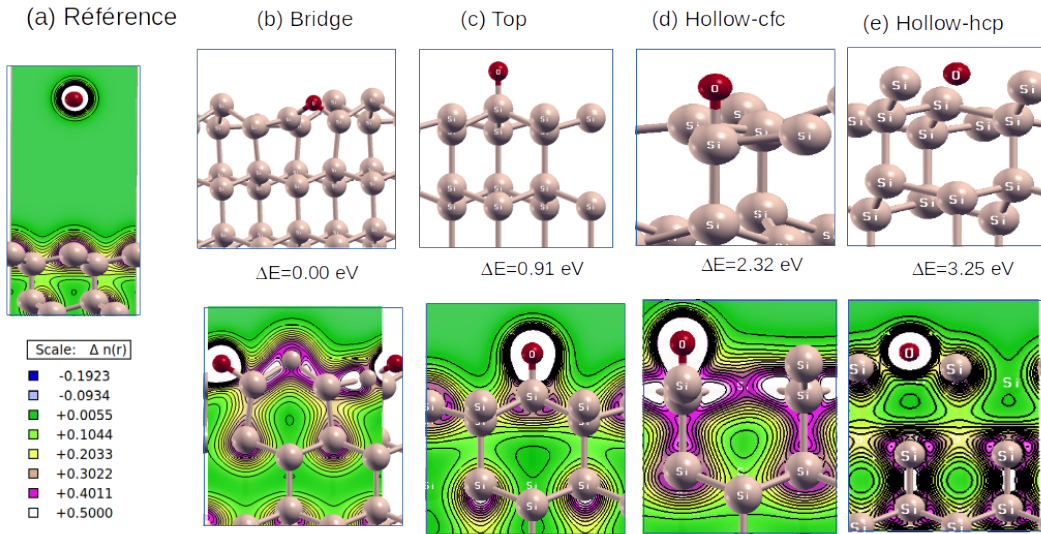


FIGURE 3.4 – Configurations d'adsorption de l'atome O sur la surface Si(111). Les sphères rouges et marrons représentent les atomes de O et de Si, respectivement. En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant l'atome de O.

Site d'adsorption	Bridge	Top	Hollow-cfc	Hollow-hcp
E_{ads} calculée (eV)	7.91	7,00	5.59	4.66
d_{Si-O} calculée (Å)	1.63, 1.71	1.57	2.62	2.33
d_{Si-O} théorique (Å) [30]	1.63, 1.66	1.64	–	–
Δz (%)	-1.60/ 0.41	-3.69	0.00	-0.23

TABLE 3.2 – Énergies d'adsorption E_{ads} , distances interatomiques d_{Si-O} des différents sites d'adsorption de O sur la surface Si(111). Δz , représente la variation de la position suivant z de l'atome Si lié à l'atome O après adsorption. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques.

Contrairement à l'atome de F qui préfère le site top, l'oxygène s'adsorbe sur le site bridge avec une énergie d'adsorption de 7.91 eV. Dans cette configuration, l'atome d'oxygène s'insère

dans la liaison Si–Si entre un atome de surface et un atome de la subsurface. Les longueurs de liaisons entre l’oxygène et un atome de surface et subsurface sont 1.63 Å et 1.71 Å, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Hashino [30], qui a obtenu des distances Si-O-Si de 1.63 Å et 1.66 Å.

Le site top est moins stable de 0.91 eV par rapport au site bridge. Dans cette configuration, l’atome d’oxygène forme une seule liaison avec un atome de la surface, de longueur 1.57 Å. Enfin, les deux sites hollow sont les moins favorables pour l’adsorption de l’oxygène, avec des énergies d’adsorption de 5.59 eV et 4.66 eV, respectivement.

Noton aussi que l’effet de l’adsorption de l’oxygène sur la surface est important. En effet, une importante contraction des atomes Si liés à l’oxygène est observée (-3.69 % pour le site top), contrairement au fluor qui attire les atomes Si vers l’extérieur). Ce phénomène est bien observé lors de la formation de la couche de passivation dans la gravure de Si.

3.4.2 Propriétés électroniques

L’analyse des densités d’états projetées (PDOS) (figure 3.5) permet d’évaluer l’interaction entre un atome d’oxygène adsorbé et la surface Si(111). Le système de référence montre une absence d’hybridation entre O et Si, indiquant qu’aucune interaction chimique n’est présente. En revanche, pour les sites d’adsorption étudiés, notamment Bridge, Hollow-cfc et Hollow-hcp, on observe un recouvrement significatif entre les états électroniques de l’oxygène et ceux du silicium, traduisant la formation de liaisons chimiques. Ces résultats indiquent que la position de l’atome d’oxygène sur la surface influence fortement la passivation du silicium, un paramètre clé dans les processus de gravure.

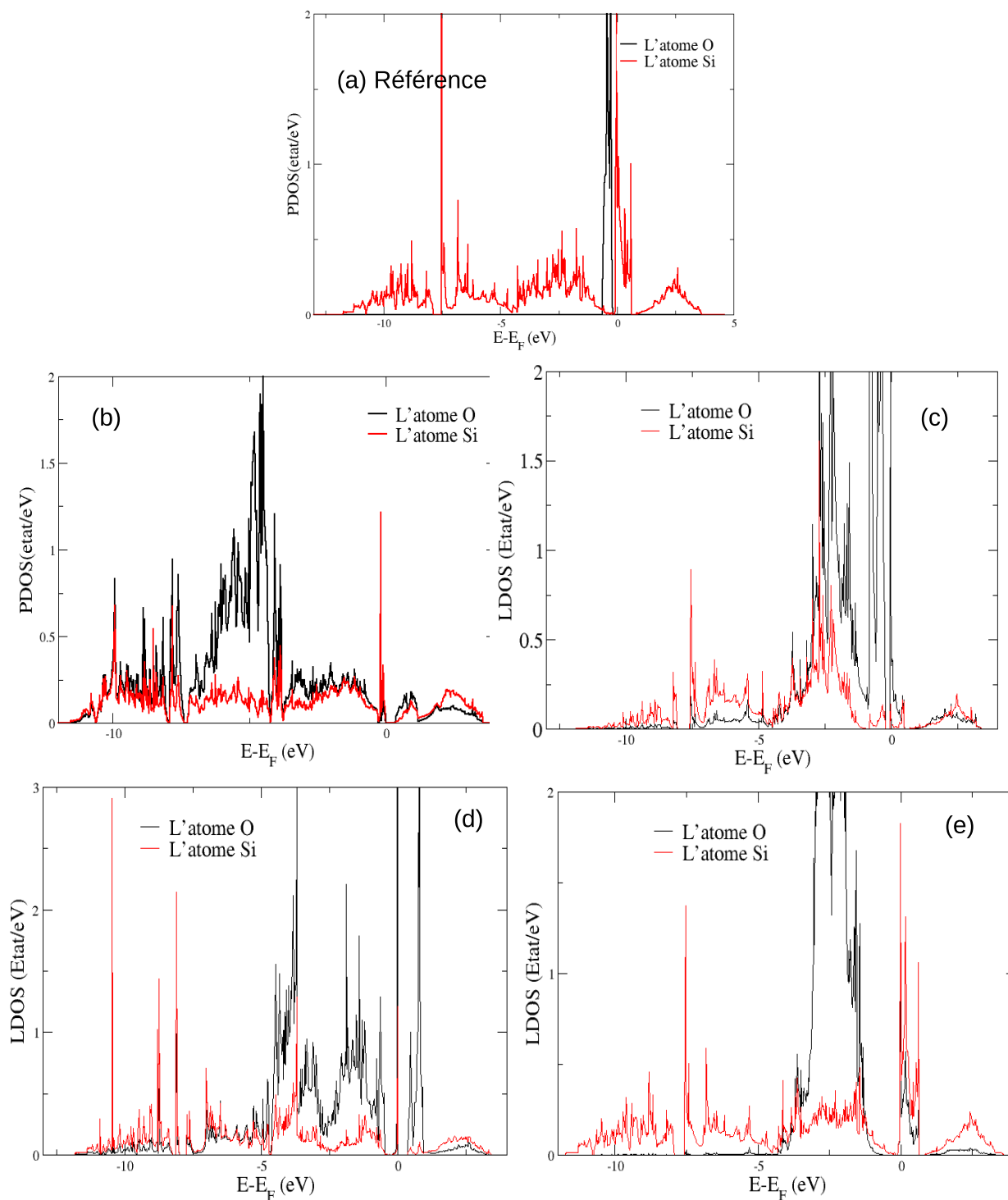


FIGURE 3.5 – (a), (b), (c), (d) et (e) Densité d'état projeté (PDOS) sur l'atome d'oxygène ainsi que celle de l'atome plus proche voisin du substrat pour le système de référence et les quatre sites d'adsorption, bridge, top, hollow-cfc et hollow-hcp, respectivement. Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV.

3.5 Co-adsorption de F et O sur la surface Si(111)

3.5.1 Configurations d'adsorption

Dans les deux sections précédentes, nous avons étudié l'adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111). 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 d'oxygène forme une liaisons bridge avec un atome de surface et un atome de subsurface.

Dans cette partie, nous allons étudier la co-adsorption de deux atomes F et O sur la surface Si(111), en se basant sur les résultats obtenus précédemment.

Nous avons commencé nos calculs de co-adsorption en combinant le site le plus stable de l'adsorption de F (site top) avec les deux premiers sites les plus stables de l'adsorption de l'atome de l'oxygène (site bridge et site top). Ensuite, la même procédure est suivie pour le deuxième site de l'adsorption de F (site hollow-cfc). En suivant cette méthode, les configurations les plus stables sont illustrés sur la figure 3.6 pour la co-adsorption de F et O sur la surface Si(111).

Nous remarquons que la stabilité énergétique de la co-adsorption est liée à la stabilité de l'adsorption atomique. En effet, la configuraton la plus stable de la co adsorption est celle ou les atomes F et O sont adsorbés sur leurs sites les plus favorables : L'atome F se positionne sur le site top avec une longueur de liaison de 1.64 Å alors que l'oxygène s'adsorbe sur le site bridge en formant deux liaisons Si-O de longueurs 1.64 Å et 1.71 Å. La co-adsorption des atomes F et O sur deux sites top de la surface est 0.48 eV moins stable que l'état fondamentale (Figure 3.3 (b) $F_{top}-O_{top}$). Dans cette configuration , l'atome de fluor forme une liaison de 1.61 Å légèrement plus courte que celle de l'adsorption atomique alors que la liaison Si-O est de 1.57 Å.

Dans les deux autres configurations obtenues et illustrées sur la figure 3.3-c et d l'atome F occupe le site hollow-cfc et l'atome O occupe un site bridge ou bien un site top sont 0.86 et 2.02 eV moin stable respectivement.

Site	$d_{\text{Si-F}}$ (Å)	$d_{\text{Si-O}}$ (Å)
$F_{top}-O_{bridge}$	1.64	1.63, 1.71
$F_{top}-O_{top}$	1.61	1.57
$F_{hollow-cfc}-O_{bridge}$	1.65	1.63, 1.70
$F_{hollow-cfc}-O_{top}$	1.62	1.59

TABLE 3.3 – Distances inter-atomiques pour différents sites de la co-adsorption de F et O.

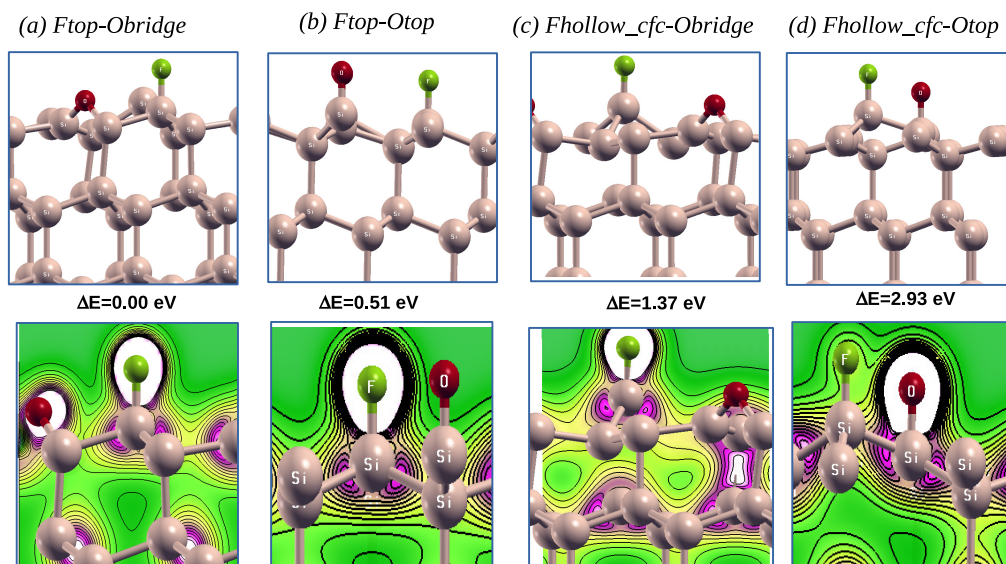


FIGURE 3.6 – (a), (b), (c) et (d) configurations d'équilibre de la co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111). En bas, la distribution spatiale 2D de la densité de charge électronique dans le plan perpendiculaire à la surface et contenant les atomes F et O.

3.5.2 Propriétés électroniques

Les densités d'état projetées (PDOS) sur les deux atomes F et O des différentes configurations de la co-adsorption ainsi que leurs premiers plus proches voisins de surface sont représentés sur la figure 3.7. L'analyse de la densité d'état locale de l'atome de fluor montre que la PDOS des configurations de co-adsorption a un aspect proche de celle de l'atome F adsorbé sur la surface Si(111) (voir section 3.3 figure 3.3). Celle-ci est caractérisée par un chevauchement entre les deux pics autour de -6 eV qui est dû à l'hybridation entre les DOSs 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'état de l'atome O et celle de ses plus proches voisins traduit bien la chimisorption de l'atome O à la surface après la co-adsorption.

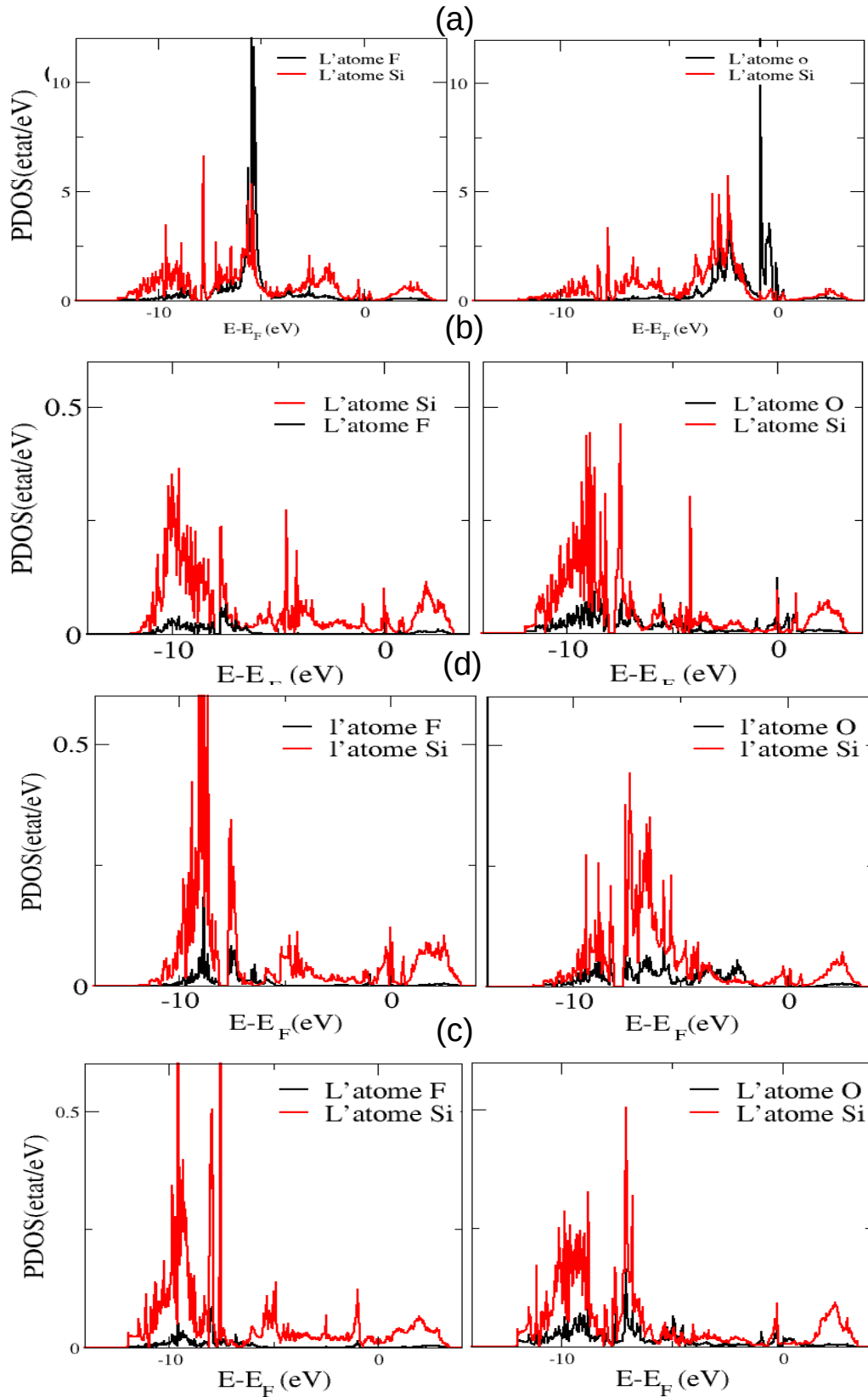


FIGURE 3.7 – Densité d'état projeté (PDOS) sur les atomes de fluor et d'oxygène ainsi que celle des atomes plus proche voisins du substrat pour les quatres configurations de la co-adsorption de F et O (a) Ftop-Obridge, (b) Ftop-Otop, (c) F hollow(cfc)-Obridge, (d) Fhollow(cfc)-Otop . Le niveau de Fermi se trouve à 0 eV

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude *ab-initio* de la co-adsorption des atomes F et O sur la surface Si(111) via le code VASP. Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption de l'atome F et O sur la surface parfaite Si(111) en considérant tous les sites de haute symétrie. Les énergies d'adsorption obtenues indiquent que le fluor s'adsorbe préférentiellement sur site "top" en formant une liaison Si-F de 1.64 Å avec une énergie d'adsorption de 5.9 eV. Par ailleurs, le site le plus favorable pour l'oxygène est le site bridge en s'insérant dans la liaison Si-Si entre un atome de surface et un autre de subsurface.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la co-adsorption des atomes de fluor et de l'oxygène sur l'atome de Si(111). Nous avons trouvé que la stabilité énergétique de la co-adsorption est liée à la stabilité de l'adsorption atomique. En effet, la configuration de la co-adsorption la plus stable est quand les deux atomes F et O sont adsorbés sur leur site le plus favorable dans le cas de l'adsorption atomique : site top pour le fluor et site bridge pour l'atome d'oxygène.

Nous avons procédé à l'analyse des propriétés électroniques des surfaces de silicium avant et après adsorption des atomes F et O. L'analyse a montré que la présence des atomes F et O induit des perturbations importantes de la densité électronique ce qui confirme le caractère chimique de ces interactions.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de comprendre à l'échelle atomique la formation de la couche de passivation SiFO lors de la gravure du silicium par les atomes du fluor en présence de l'oxygène. Notre étude est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques de la co-adsorption de F et O sur la surface (111) du silicium.

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode ab-initio avec le code VASP. Code basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et l'approche des pseudopotentielle où les fonctions d'onde sont représentées en termes de base d'ondes planes.

En premier lieu, notre recherche a débuté par l'examen des propriétés structurales et électroniques du silicium en volume et à la surface. Dans l'étude de l'état massif, nous avons déterminé un paramètre de maille de 5.47 Å et un gap d'énergie de 0.56 eV, qui concordent bien avec d'autres résultats théoriques trouvés. Pour approfondir notre recherche, nous avons étudié la surface du silicium (111), nos calculs indiquent la présence d'un état de surface au centre du gap de densité d'états de volume associé à la création d'une liaison pendante.

Nous avons également étudié les géométries et les propriétés électroniques liées à l'adsorption et la co-adsorption des atomes de fluor et d'oxygène sur la surface Si(111). Nous avons démontré dans l'étude de l'adsorption du fluor et de l'oxygène que le site d'adsorption le plus stable pour le fluor sur la surface Si(111) est le site top, avec une énergie d'adsorption de 5.9 eV et une liaison mesurée à 1.64 Å. Par ailleurs, le site bridge est celui qui offre la plus grande stabilité pour l'adsorption de l'oxygène, avec une énergie d'adsorption de 7.91 eV et deux liaisons avec deux atomes Si de 1.63 Å et 1.71 Å. En ce qui concerne la co-adsorption, nous avons trouvé que la stabilité énergétique de la co-adsorption est liée à la stabilité de l'adsorption atomique. En effet, la configuration de la co-adsorption la plus stable est quand les deux atomes Si et O sont adsorbés sur leurs sites les plus favorables dans le cas de l'adsorption atomique, top pour F et bridge pour O.

Enfin, l'analyse des propriétés électroniques des surfaces de silicium avant et après adsorption a montré que la présence des atomes F et O induit des perturbations notables dans la densité électronique. Ces modifications confirment le caractère chimique des interactions entre les atomes adsorbés et la surface Si(111).

Bibliographie

- [1] Cohen, Claude, B. Diu Tannoudji, and F. Laloë. "Mécanique quantique." Vol. I-II, Collection Enseignement des sciences 16 (1973).
- [2] Martinez, André. "Développements asymptotiques et effet tunnel dans l'approximation de Born-Oppenheimer." Annales de l'IHP Physique théorique. Vol. 50. No. 3. 1989.
- [3] Slater, John C. "The theory of complex spectra." Physical review 34.10 (1929) : 1293.
- [4] Wang, Lin-Wang, and Alex Zunger. "Local-density-derived semiempirical pseudopotentials." Physical Review B 51.24 (1995) : 17398.
- [5] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." Physical review letters 77.18 (1996) : 3865.
- [6] G. Kresse and J. Furthmüller, Physical Review B 54 , 11169 (1996), Efficient iterative schemes for a ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.
- [7] Kresse, Georg, and Jürgen Furthmüller. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." Physical review B 54.16 (1996) : 11169.
- [8] Perdew, John P., et al. "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation." Physical review B 46.11 (1992) : 6671.
- [9] Yang, JuCai, WenGuo Xu, and WenSheng Xiao. "The small silicon clusters Si_n ($n= 2-10$) and their anions : structures, thermochemistry, and electron affinities." Journal of Molecular Structure : THEOCHEM 719.1-3 (2005) : 89-102.
- [10] Huber, K. P. A. H. Molecular spectra and molecular structure : IV. Constants of diatomic molecules. Springer Science et Business Media, 2013.
- [11] M. R. Nimlos, L. B. Harding, and G. B. Ellison. The Journal of chemical physics, 87(9) :5116-5124, 1987.
- [12] Tam, Nguyen Minh, and Minh Tho Nguyen. "Heats of formation and thermochemical parameters of small silicon clusters and their ions, $\text{Si}_n^{+/-}$ with $n= 2-13$." Chemical Physics Letters 584 (2013) : 147-154.
- [13] Herzberg, Gerhard. The spectra and structures of simple free radicals : an introduction to molecular spectroscopy. Courier Corporation, 1988.

- [14] Kishi, Reiko, et al. "Geometric and electronic structures of fluorine bound silicon clusters." *The Journal of chemical physics* 108.19 (1998) : 8039-8058.
- [15] Chase, Malcolm W. "NIST-JANAF thermochemical tables for oxygen fluorides." *Journal of physical and chemical reference data* 25.2 (1996) : 551-603.
- [16] Walch, Stephen P. "Computed energetics for etching of the Si (100) surface by F and Cl atoms." *Surface science* 496.3 (2002) : 271-286.
- [17] Walsh, Robin. "Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications." *Accounts of Chemical Research* 14.8 (1981) : 246-252.
- [18] Violanda, Marites Labora, and Henrik Rudolph. "SiO adsorption on ap (2× 2) reconstructed Si (1 0 0) surface." *Surface science* 603.6 (2009) : 901-906.
- [19] Khelifaoui, Salima. Modélisation de la surface du silicium en présence du fluor et de l'oxygène, mémoire de master, UMMTO, 2018.
- [20] Walsh, Robin. "Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications." *Accounts of Chemical Research* 14.8 (1981) : 246-252.
- [21] Okada, Yasumasa, and Yozo Tokumaru. "Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K." *Journal of applied physics* 56.2 (1984) : 314-320.
- [22] Kittel, Charles, et al. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1993.
- [23] Kresse, Georg, and Daniel Joubert. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method." *Physical review b* 59.3 (1999) : 1758.
- [24] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976) : 5188.
- [25] Tanzia Chowdhury, Romel Hidayat, Tirta Rona Mayangsari, Jiyeon Gu, Hye-Lee Kim, Jongwan Jung, and Won-Jun Lee. Density functional theory study on the fluorination reactions of silicon and silicon dioxide surfaces using different fluorine-containing molecules. *Journal of Vacuum Science et Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 37(2) :021001, 2019.
- [26] Tinck, Stefan, Erik C. Neyts, and Annemie Bogaerts. "Fluorine–silicon surface reactions during cryogenic and near room temperature etching." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.51 (2014) : 30315-30324.
- [27] Seel, M., and P. S. Bagus. "Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si (111) surface." *Physical Review B* 28.4 (1983) : 2023.
- [28] Bouamama, Lemya. Approche multi-échelle dans la modélisation de la gravure de silicium par plasma à base de fluor, thèse doctorat, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2021.

- [29] Chatterjee, Abhijit, Takashi Iwasaki, and Takeo Ebina. "Adsorption and structural energetics of chemisorbed F atom on Si (100)-a density functional theory (DFT) study." *Japanese Journal of Applied Physics* 39.7S (2000) : 4279.
- [30] T. Hoshino, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan, VOLUME 59, NUMBER 3, 1999.

Résumé

La gravure du silicium par plasma fluoré est une technique largement utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs à l'échelle nanométrique. Cette technique est basée sur l'interaction chimique entre le fluor et la surface de silicium. Ce travail a pour objectif d'étudier la co-adsorption du fluor et de l'oxygène sur la surface Si(111), ce qui correspond au mécanisme de base de la gravure du silicium par plasma fluoré. Nous avons utilisé une méthode *ab-initio* fondées sur la Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT) via le code de calcul VASP. Pour le système F/Si(111), nous avons constaté que le site top est le plus stable, tandis que pour O/Si(111), c'est le site bridge qui est le site le plus stable. Dans le cas de la co-adsorption, nous avons trouvé que la stabilité énergétique de la co-adsorption est liée à la stabilité de l'adsorption atomique. En effet, la configuration de la co-adsorption la plus stable est quand les deux atomes F et O sont adsorbés sur leurs sites les plus favorables dans le cas de l'adsorption atomique, top pour F et bridge pour O.

Mots-clés : DFT, Si(111), Fluor, Oxygène, Adsorption, Co-adsorption, VASP

Abstract

Fluorine plasma etching of silicon is a widely used technique in microelectronics to structure devices at the nanoscale. This technique is based on the chemical interaction between fluorine and the silicon surface. This work aims to study the co-adsorption of fluorine and oxygen atoms on Si(111) surface. To carry out this study, we used *ab initio* simulations based on Density Functional Theory (DFT), performed with the VASP code. We examined all possible high symmetry sites. For F/Si(111) systems, we found that the top site is the most stable, while for O/Si(111), the bridge site is found to be the most stable site. The findings of the co-adsorption show that the stability of co-adsorbed configurations is directly influenced by the individual adsorption preferences. The most energetically favorable configuration is achieved when each atom occupies its most stable adsorption site, top for fluorine and bridge for oxygen.

Key words : DFT, Si(111), Fluor, Oxygen, Adsorption, Co-adsorption, VASP