

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

Salima KHELIFAOU

Thème

*Modélisation de la surface du silicium
en présence du fluor et de l'oxygène.*

Devant le jury d'examen composé de :

ZEMIRLI	Mourad	Professeur	U. M. M. T. O.	Président
MESSAD	Leila	Maître de Conférences B	U. M. M. T. O.	Examineur
LOUNIS	Amel	Maître de Conférences B	U. M. M. T. O.	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

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 nos calculs ont été effectués au centre de calcul "ASELKAM".

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur de Laboratoire LPCQ, le professeur Hamid BOUZAR 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 la secrétaire AZZAZ Dihiya et aux ingénieurs MADIOU Sabrina et SAAD Ghania.

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

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

Je n'oublierai pas d'exprimer ma gratitude à Madame MESSAD Leila, maître de conférences, en tant qu'examinatrice.

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 Lemya BOUA-MAMA. 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 : Tina, Linda, Mélissa, Soumaya, Samira, Zina et Leila sans oublié Ahcene et Lyes.

Je souhaiterai remercier des personnes qui comptent beaucoup pour moi, mon père, ma mère, mes frères et soeurs ainsi que mes nièces et mes neveux, qui ont été présents à mes cotés et pour leur soutien moral, je les remercis du fond du cœur.

Résumé

La gravure chimique du silicium par le plasma de fluor est l'une des techniques les plus importantes dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs. Le mécanisme de gravure par plasma fluoré, qui génère la présence d'une grande variété d'atomes réactifs de haute énergie d'ions est très compliqué. Il existe de nombreuses études théoriques ainsi que des études expérimentales mais toujours le mécanisme du processus de gravure de fluor n'est pas complètement compris.

L'objectif de ce mémoire est la modélisation des processus physiques à l'échelle atomique, qui sont la base de la gravure chimique du silicium par le plasma de fluor. L'étude de l'adsorption des atomes de fluor et oxygène sur Si(001) est effectuée par des simulations en appliquant des méthodes ab-initio basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous avons examiné tous les sites de haute symétrie possibles, pour les systèmes F/Si(001) et O/Si(001). Les énergies d'adsorption obtenues indiquent que le site bridge1 est le site le plus stable pour ces deux structures.

Dans un second temps, nous avons étudié l'adsorption de deux atomes de fluor et d'oxygène sur la surface Si(001). Nous avons remarqué que pour le système 2F/Si(001) les atomes de fluor ont tendance à se positionner sur un site top d'un même atome de silicium, tandis que pour le système 2O/Si(001) ces atomes préfèrent la position bridge comme position plus stable.

MOTS CLES : DFT, LDA , Si(001), VASP, SURFACE, ADSORPTION, FLUOR , OXYGÈNE.

Abstract

The chemical etching of silicon by fluorine plasma is one of the most important techniques in the fabrication of semiconductor devices. The fluorinated plasma etching mechanism, generates the presence of a large variety of reactive atoms of high ion energy is very complicated. There are many theoretical studies as well as experimental studies but the mechanism of the fluoride etching process still not completely understood.

The objective of this memory is modeling physical processes at the atomic scale, which are the basis of the chemical etching of silicon by the fluorine plasma. The adsorption study of fluorine and oxygen atoms on Si(001) is carried out by applying ab-initio methods based on the Functional Theory of Density (DFT). We have examined all possible adsorption sites, for F/Si(001) and O/Si(001). The adsorption energies obtained indicate that the bridge1 site is the most stable site for these two structures.

In a second step, we have studied the adsorption of two fluorine and oxygen atoms on the surface Si(001). We have noticed that for the system 2F/Si(001), the fluorine atoms tend to position themselves on a top site on the same silicon atom, while for the system 2O/Si (001) these atoms prefer the position bridge as a more stable position.

KEY WORDS : DFT, LDA , Si (001), VASP , SURFACE, ADSORPTION, FLUORINE, OXYGEN.

Table des matières

Introduction générale	3
1 Approche théorique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Equation de Schrödinger	5
1.3 Le code de calcul VASP	6
1.3.1 Pseudo-potentiels	6
1.4 Conclusion	6
2 Etude des propriétés physiques de la surface du Silicium Si(001).	7
2.1 Introduction	7
2.2 Propriétés structurales et électroniques du silicium à l'état massif	7
2.2.1 Structure cristalline	7
2.2.2 Propriétés électroniques	8
2.3 Etude de la surface Si (001)	9
2.3.1 Technique de la supercellule	10
2.3.2 Choix du vide	10
2.3.3 Energie de surface	11
2.4 Tests de convergence de l'énergie totale	12
2.4.1 Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure	13
2.4.2 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K	13
2.5 Conclusion :	14
3 Adsorption des atomes de Fluor F et de l'Oxygène O sur la surface Si(001).	15
3.1 Introduction	15
3.2 Sites d'adsorption de hautes symétrie	15
3.3 Energie d'adsorption :	16
3.4 Adsorption de l'atome F sur la surface parfaite Si(001) :	17
3.4.1 Structure électronique	19
3.5 Adsorption de deux atomes de fluor sur la surface Si(001)	20
3.6 Adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface parfaite Si (001) :	22
3.6.1 Energie d'adsorption	22
3.6.2 Structure électronique	25

3.7	Adsorption de deux atomes d'oxygène sur la surface Si(001)	26
3.8	Adsorption de F et O sur la surface Si(100)	27
3.9	Conclusion	28
	Conclusion générale	29
	Bibliographie	31

Introduction générale

Le domaine d'évolution des technologies, fait appel à des matériaux semi-conducteurs comme base de fabrication [1]. Les éléments tels que le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium sont devenus des éléments fondamentaux dans la construction des appareils électroniques et photovoltaïques. Ces dernières années, la réduction des dimensions du Si à l'échelle nanométrique a apporté de nouvelles fonctionnalités qui ont permis d'envisager de nombreuses applications à base de nanocristaux de silicium et suscité un très fort engouement de la recherche [2] .

Aujourd'hui, les circuits intégrés contiennent un milliard de transistors dans une puce dont la taille est inférieure à un centimètre carré. Cet axe de recherche a suscité de nombreuses études fondamentales afin d'interpréter les phénomènes liés aux effets de taille et de comportement quantique de ces systèmes.

Parmi les étapes élémentaires de fabrication des circuits intégrés, la gravure par plasma fluoré constitue l'une des clefs de cette miniaturisation car, lorsque la dimension des motifs décroît vers les échelles du nanomètre, la gravure plasma doit relever de nombreux défis [3] .

Ainsi, de nombreux modèles de gravure ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'interaction plasma-surface qui se déroulent lors de processus de gravure. La complexité dans l'étude des mécanismes fondamentaux de la gravure provient de la très grande diversité des paramètres physiques et chimiques pouvant intervenir dans un procédé de gravure donné et surtout de leurs nombreuses et très fortes interactions. Afin d'étudier ces mécanismes d'interaction des adsorbats sur les surfaces, des stratégies d'étude appropriées doivent être mises en place. Le choix de la surface sur laquelle la molécule sera adsorbée est également important.

La majorité des surfaces semi conductrices possèdent des caractéristiques électroniques provoquant l'adsorption des atomes comme (fluor et oxygène) à travers des réactions chimiques (chimisorption). Cette procédure met l'accent sur la réactivité et la richesse des reconstructions possibles des surfaces semi conductrices. Ces surfaces présentent une caractéristique spécifique qui est la présence de liaisons pendantes plus au moins réactives vis-à-vis de ces atomes une fois qu'ils sont chimisorbés, ils perdent leurs caractéristiques électroniques intrinsèques. Une solution possible est de pouvoir découpler les états électroniques de l'atome de ceux du substrat. Les propriétés intrinsèques de l'atome pourraient alors être directement accessibles. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi d'utiliser une surface de silicium adsorbée par les atomes de fluor et d'oxygène. Cela provoque aussi un transfert de charge entre ces adatoms avec le substrat de silicium, ce transfert électronique va diminuer la réactivité de la surface en passivant les liaisons pendantes des atomes de surface de silicium.

L'objectif principal de notre travail est d'étudier théoriquement par des méthodes ab-initio basées sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul VASP, les propriétés électroniques lors de l'adsorption des atomes de fluor sur la surface semi-conductrice de silicium Si(001) qui a fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan expérimental que théorique [4].

Ce mémoire est organisé comme suit : dans le premier chapitre, nous présenterons d'abord une rapide description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien qu'il s'agisse d'une théorie exacte dans son principe, sa mise en œuvre pratique dans un code de simulation nécessite un certain nombre d'approximations dont il faut impérativement contrôler la portée et l'influence sur la précision des résultats. Par la suite, nous décrirons brièvement le code ab-initio utilisé : VASP.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties : la première concerne l'étude électronique et cristalline de Si à l'état massif. Nous déterminerons le paramètre d'équilibre de cet élément, ainsi que sa structure de bande électronique. Dans la deuxième partie nous étudierons les propriétés en surface du silicium suivant la direction [001].

Dans le troisième chapitre, nous étudierons l'adsorption atomique du fluor et de l'oxygène sur la surface Si(001). Les différentes géométries d'adsorption sont étudiées ainsi que l'effet de la présence des deux atomes 2F et 2O sur la structure électronique de la surface Si(001).

Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale qui résumera les principaux résultats de ce travail.

Approche théorique

1.1 Introduction

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale à priori du système de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches, d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux.

1.2 Equation de Schrödinger

La description quantique d'un système moléculaire est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [5].

$$H\psi = E\psi \tag{1.1}$$

ψ est la fonction d'onde du système et E est son énergie. H est l'opérateur Hamiltonien qui est défini par la somme de cinq termes : terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à l'énergie cinétique des électrons, terme d'attraction électron-noyaux, terme de répulsion électron-électron et terme de répulsion noyaux-noyaux, .

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. La première approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer (1927), consiste à découpler le mouvement des électrons, particules légères, de celui des noyaux ainsi les électrons affectent peu le mouvement des noyaux qui sont alors supposés gelés, et le problème se ramène à la résolution de N -électrons interagissant mutuellement, soumis en outre au potentiel électrostatique engendré par les noyaux atomiques [6]. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [7]. Cette approximation ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli et néglige un terme important : énergie d'échange. Par ailleurs, Fock a remplacé la fonction d'onde monoélectronique par un déterminant de Slater [8]. Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree un terme d'échange.

Toutes ses approximations ont pour objectif d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs aux tout petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Par conséquent, d'autres approximations tel que l'approximation de la densité locale (LDA) [9] ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10] sont nécessaires pour le calcul de l'énergie d'échange et corrélation.

1.3 Le code de calcul VASP

Les calculs ab-initio présentés ici ont été réalisés avec le code VASP ("Vienna Ab-initio Simulation Package") dont le site officiels est <http://www.vasp.at>. Dans ce code, les concepts de la DFT sont mis en oeuvre pour résoudre l'Hamiltonien de Kohn-Sham mono-électronique à l'aide d'algorithmes performants [11]. Les fonctions d'onde sont développées dans une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels ultradoux de type Vanderbilt ou Projected augmented wave (PAW) [12]. Ces dernières sont adaptées aux calculs périodiques et présentant l'avantage d'être facilement mise en oeuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels.

1.3.1 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 Conclusion

Dans le but d'étudier l'adsorption des atomes du fluor et oxygène sur la surface (001) du silicium, 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.

Etude des propriétés physiques de la surface du Silicium Si(001).

2.1 Introduction

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène, il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de silice ou de silicates [13]. Cet élément est utilisé dans la fabrication de 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 [14]. Il se situe dans la quatrième colonne du tableau de Mendeleiev (groupe IV A, numéro atomique 14) et sa configuration électronique est $[\text{Ne}]3s^23p^2$. Le silicium est un semi-conducteur, il a la propriété d'être isolant à basse température et conducteur à haute température. La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite en énergie, dont la largeur, appelée gap, est d'environ 1.17 eV (gap indirect) à une température $T=0\text{K}$. Les liaisons atomiques du silicium sont covalentes, chaque liaison est généralement formée par deux électrons provenant chacun d'un atome lié. L'énergie de la liaison Si-Si est de 1.8 eV et l'énergie de cohésion du silicium est de 4.63 eV [4].

L'étude de la structure électronique et cristalline à l'état massif est une première étape nécessaire permettant d'étudier les propriétés physiques et chimiques de la surface (001) du silicium.

2.2 Propriétés structurales et électroniques du silicium à l'état massif

2.2.1 Structure cristalline

Le Silicium cristallin présente une structure de type diamant de paramètre de maille $a = 5.43\text{\AA}$ [15]. Il est composé de deux sous-réseau cubiques à faces centrées (cfc), l'un décalé par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale. La base primitive de cette structure possède deux atomes identiques de coordonnées $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$ définies dans une base cartésienne. La maille conventionnelle de la structure diamant contient 8 atomes.

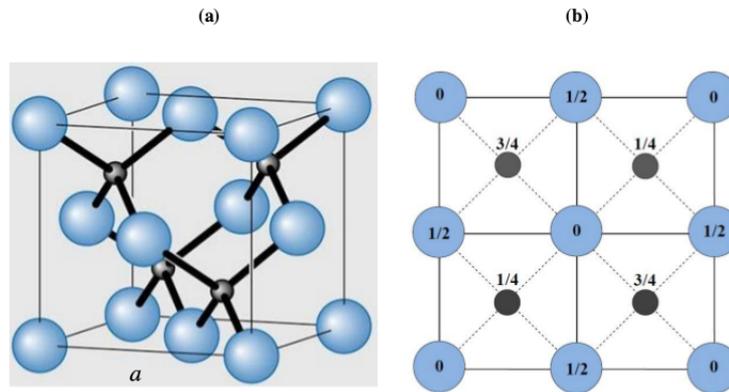


Figure 2.1: Structure cristalline de type diamant : (a) vue en perspective ; (b) projection sur le plan (paramètre de maille a).

L'optimisation structurale du Silicium en volume s'effectue en calculant son énergie totale en fonction de différentes valeurs du paramètre de maille en utilisant les deux approximations de la DFT : LDA et GGA (figure 2.2)

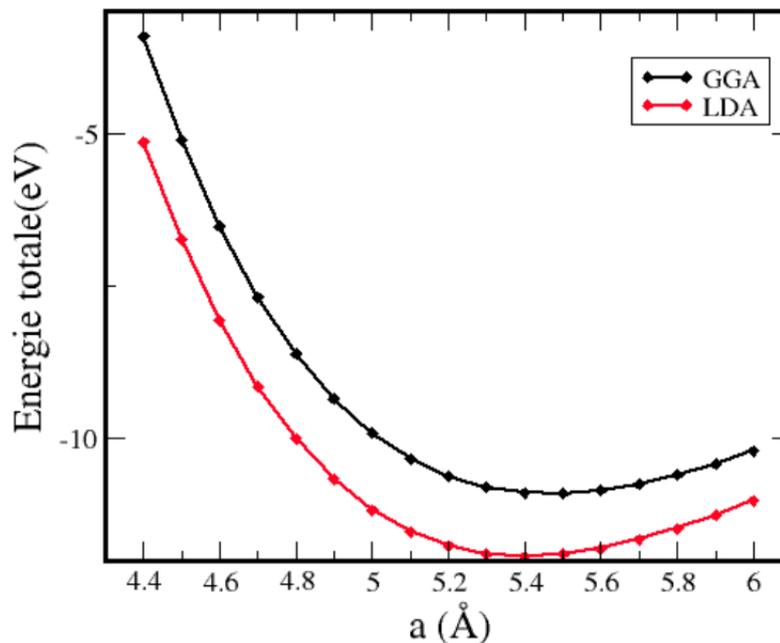


Figure 2.2: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille.

Les résultats obtenus indiquent que le paramètre de maille correspondant à l'énergie minimale du système dans le cas de la LDA (GGA) est de $a = 5.48\text{Å}$ (5.52Å) qui est 0.9% (1.6%) plus grand que la valeur expérimentale $a = 5.43\text{Å}$. Notons que le paramètre de maille obtenu par la LDA est le plus proche de l'expérience.

2.2.2 Propriétés électroniques

La structure de bande de silicium étudié dans ce chapitre a été calculé avec le paramètre de maille évalué dans la section précédente. La figure (2.3) représente la structure de bande électronique qui est complétée avec la densité d'état correspondente, obtenue par la résolution des équations de Kohn-Sham avec la fonctionnelle (LDA) au moyen de la méthode (PAW) [16]. Comme pour tout les semi-

conducteurs, le silicium se caractérise par une bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction.

Nos résultats montrent l'existence de deux bandes (bandes de conduction et bande de valence) séparées par un gap faible d'énergie 0.59 eV comparé au gap expérimental (1.17 eV) [17].

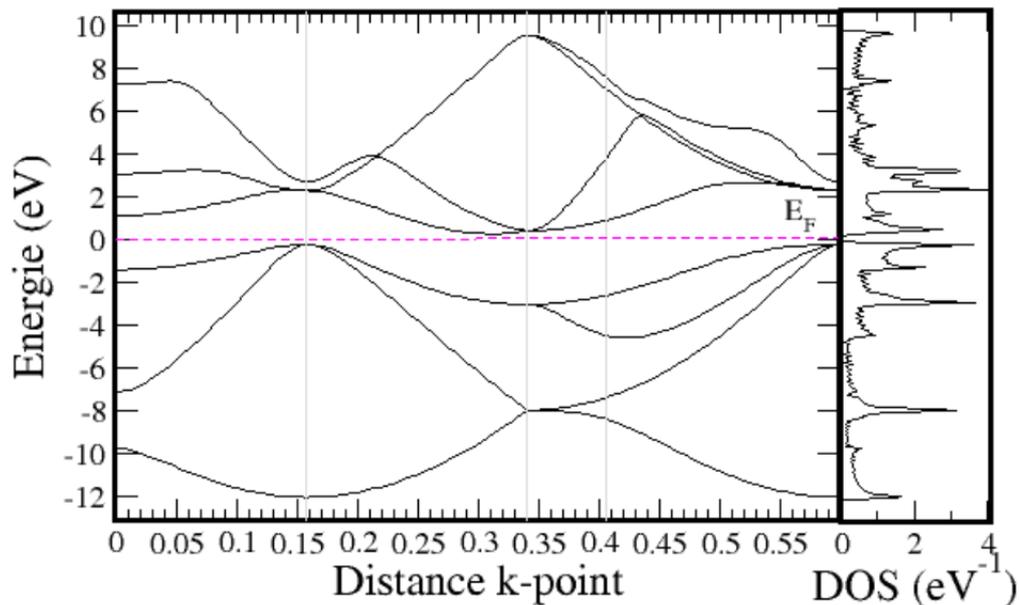


Figure 2.3: Structure électronique de silicium en volume.

L'approximation de la densité locale décrit bien l'allure globale de la structure de bandes mais sous-estime la valeur d'énergie de gap de silicium, alors que pour l'approximation de gradient généralisée ($E_g = 2.3eV$) cette valeur est sur-estimée. La différence constatée par rapport à la valeur expérimentale est due à l'utilisation de la théorie de fonctionnelle de densité qui décrit de façon incorrecte les états électroniques excités des solides [18], [19]

En résumé : Bien que le gap est sous estimé par l'approximation LDA, cependant le paramètre de maille est très proche de la valeur expérimentale. Par conséquent, dans la suite de nos calculs, nous utiliserons l'approximation de la densité locale et le paramètre d'équilibre issu, de cette approximation qui est de 5.48Å.

2.3 Etude de la surface Si (001)

La création d'une surface s'accompagne systématiquement d'une redistribution des charges électriques permettant de minimiser l'énergie du système. Un premier effet, dû à la création d'une surface, est un déplacement des plans atomiques le long de la normale à la surface ; c'est le phénomène de relaxation. On peut l'observer pour toutes les surfaces (métaux, semi-conducteurs, isolants). Le second effet se traduit par des reconstructions de surface. Les déplacements ne sont pas identiques pour tous les atomes, on observe alors une modification de la cellule élémentaire périodique et la création de surstructures. Pour les semi-conducteurs et les isolants, les liaisons pendantes, correspondant aux liaisons covalentes brisées, sont très coûteuses en énergie. Par conséquent, pour ces matériaux, le processus de reconstruction domine largement le processus de relaxation, afin de limiter le nombre de ces liaisons non saturées et très réactives.

2.3.1 Technique de la supercellule

Dans cette technique, les systèmes à deux dimensions sont modélisés par des slabs contenant un certain nombre de plans atomiques séparés par une distance $d_0 = \frac{a}{2} = 2.74\text{\AA}$. Un espace vide est introduit entre deux slabs successifs « vacuum » afin d'assurer la périodicité du système (figure 2.4). Le choix du nombre de plans atomiques se fait de telle manière que le plan centrale reproduit les propriétés électroniques en volume. L'espace vide est choisi de telle façon que l'interaction entre deux slabs successifs est nulle. Dans notre étude, la géométrie du slab, nombre de plans atomiques et l'espace vide ont été soigneusement optimisés afin d'obtenir la meilleure représentation possible de la surface (001) du silicium avec un minimum de couches atomiques.

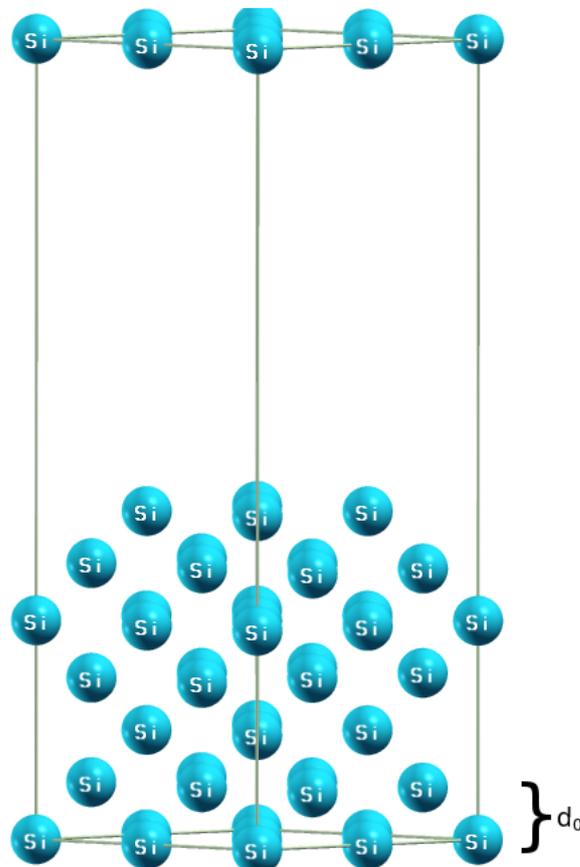


Figure 2.4: Présentation schématique de la supercellule de Si(001).

2.3.2 Choix du vide

La figure (2.5) montre l'influence de l'épaisseur de la région du vide sur l'énergie totale. L'énergie totale du système est constante pour une épaisseur égale à $3d_0 = 8.22\text{\AA}$. Pour l'étude de l'adsorption des atomes du F et O sur la surface Si(001), nous avons choisi un espace vide de 14\AA afin d'éviter toute interaction entre les adsorbats et le slab suivant.

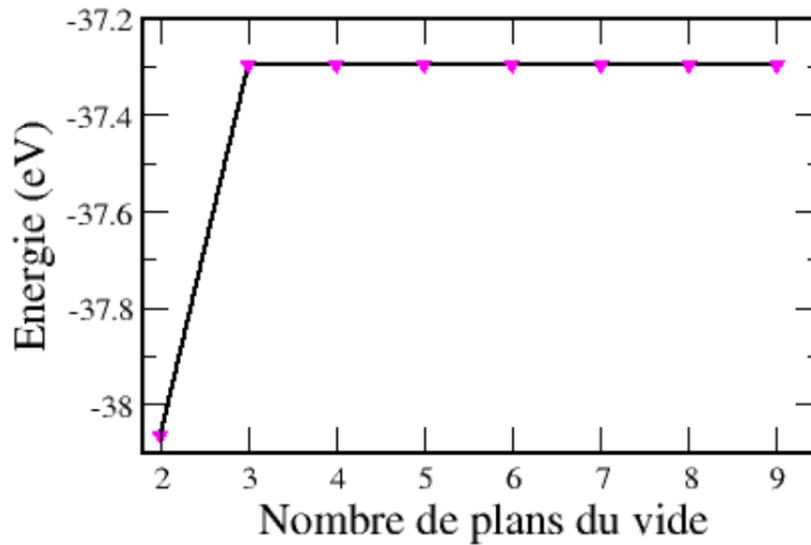


Figure 2.5: Énergie totale en fonction de nombre de plans du vide.

2.3.3 Energie de surface

L'énergie de surface d'un matériau est définie comme l'énergie nécessaire pour créer une surface (hkl) à partir d'un matériau à l'état massif [20]. Les énergies de surface sont souvent données par la relation suivante :

$$E_{surf} = \frac{1}{2A} [E_{slab}(n) - nE_{bulk}] \quad (2.1)$$

où : E_{surf} indique l'énergie de surface de système, A est la surface de silicium, n présente le nombre d'atome dans le slab, E_{slab} et E_{bulk} sont respectivement l'énergie totale de slab et de volume. La figure (2.6), représente la variation de l'énergie de surface Si(001) en fonction du nombre de plans atomiques constituant le slab. Nous constatons qu'à partir de sept plans atomiques l'énergie se stabilise et que la valeur calculée de cette énergie qui correspond à cette épaisseur est de 2.5 J.m^{-2} . Cette valeur est en très bon accord avec la valeur expérimentale qui est de (2.4 J.m^{-2}) [21].

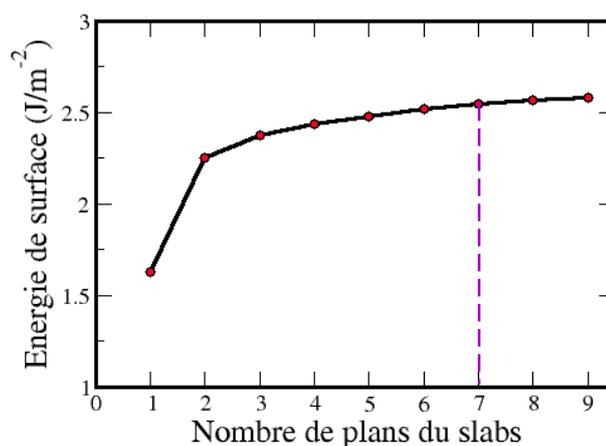


Figure 2.6: Énergie de surface en fonction de nombre de plans atomiques constituant le slab.

Pour une épaisseur de sept plans atomiques nous avons comparé les propriétés électroniques du plan central à celle du Si à l'état massif (figure 2.7(b)). Nous remarquons que le plan central reproduit la densité de Si à l'état massif. Par ailleurs, la densité d'état en surface Si(001) (figure 2.7(a)) présente un pic au niveau de Fermi, la bande de valence est jointe à la bande de conduction (disparition de gap) alors qu'en volume la densité d'état au niveau de Fermi est nulle. Donc, la surface Si (001) présente les propriétés de conduction électrique : le silicium devient métal en surface.

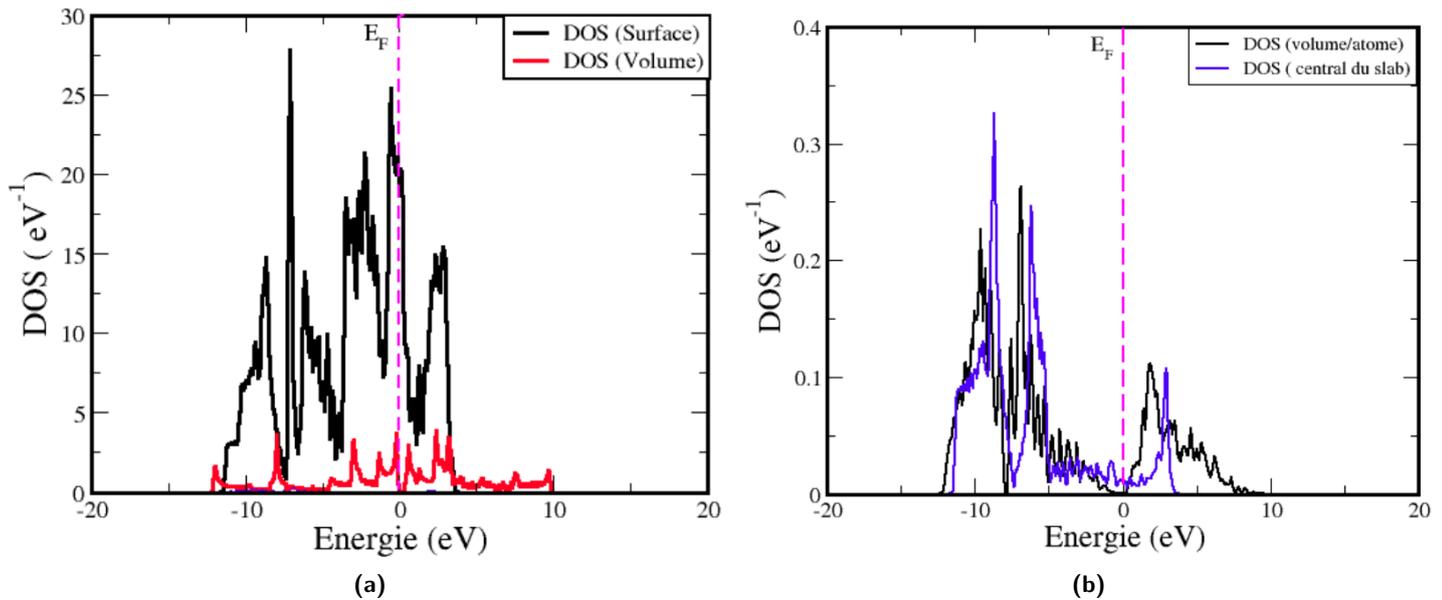


Figure 2.7: (a) Densité d'état totale en volume et en surface et (b) Densité d'état par atome en volume et au plan central du slab.

2.4 Tests de convergence de l'énergie totale

Pour obtenir un résultat valide, il est nécessaire que l'énergie totale du système soit indépendante de la valeur des paramètres de calcul :

1. L'énergie de coupure qui détermine la taille de la base d'onde planes utilisée, elle joue un rôle important dans la précision et la durée de calcul.
2. Le maillage de points k qui correspond au nombre de points k décrivant l'espace réciproque. Ce dernier a une grande influence sur la précision des calculs et il doit être choisi avec prudence.

2.4.1 Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure

La figure (2.8) représente l'évolution de l'énergie totale de Si(001) en fonction de l'énergie de coupure.

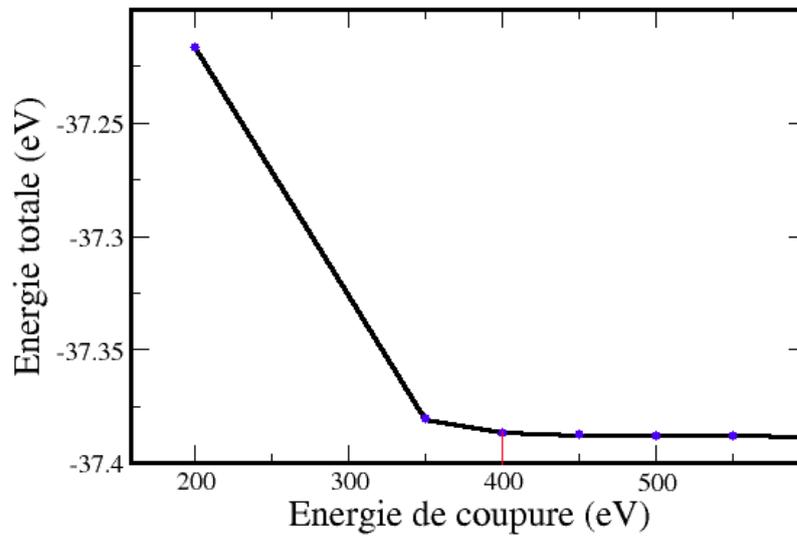


Figure 2.8: Convergence de l'énergie totale d'une maille de (Si) en fonction de l'énergie de coupure.

Nous remarquons qu'à partir de 400 eV, un plateau est atteint on pourra donc considéré par la suite qu'une énergie de coupure de 400 eV est suffisante pour obtenir une bonne convergence.

2.4.2 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K

La figure (2.9) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k. Nous remarquons que l'énergie totale de système oscille avec le nombre de points K. Néanmoins, l'amplitude de ces oscillations diminuent au fur et à mesure que la densité de points K augmente jusqu'à une valeur de $(8 \times 8 \times 1)$ où l'énergie se stabilise. D'après la figure (2.9), on a choisi de fixer la densité du points K à $(9 \times 9 \times 1)$ pour la suite du calcul, pour une meilleure précision de calcul.

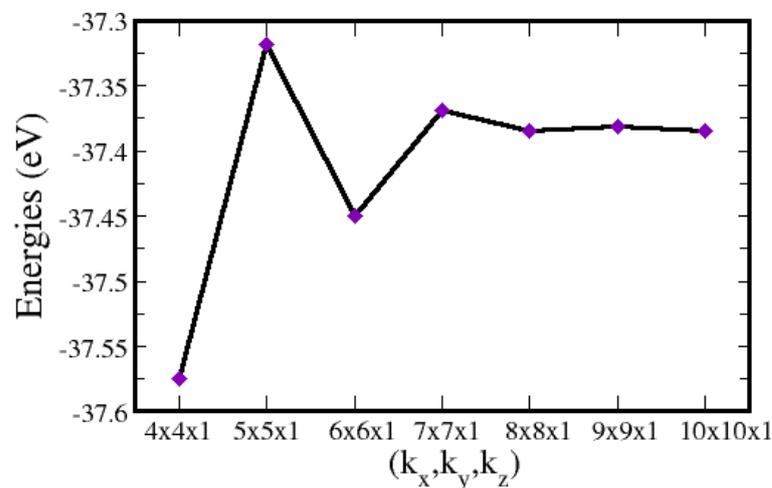


Figure 2.9: Convergence de l'énergie totale d'une maille de (Si) en fonction de la densité k-points pour la surface Si(001).

2.5 Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre, les premiers calculs obtenus du silicium à l'état massif et en surface. À travers nos résultats, nous avons constaté que les propriétés énergétiques et structurales dépendent fortement de la fonctionnelle utilisée. Les grandeurs physiques calculées avec les deux approches LDA et GGA dans le cadre du formalisme DFT sont qualitativement semblables mais quantitativement différentes. Nos résultats ont montré que le paramètre de réseau calculé dans le cadre de la LDA est en accord avec l'expérience.

D'un autre côté nous nous sommes intéressés à la surface de silicium dans la direction [001] que nous avons construit grâce à la technique de la supercellule où nous avons montré que pour une énergie de coupure de 400 eV et un nombre de point k égale à $(9 \times 9 \times 1)$ pour une meilleure précision de calcul.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'adsorption des atomes de fluor et d'oxygène sur la surface Si(001). Pour cela, nous utiliserons le code VASP avec les mêmes pseudopotentiels et approximations utilisés dans ce chapitre.

Adsorption des atomes de Fluor F et de l'Oxygène O sur la surface $Si(001)$.

3.1 Introduction

L'adsorption représente la formation d'une liaison entre un atome (ou une molécule) et une surface solide. Le matériau formant la surface et la substance qui s'y adsorbée sont qualifiés d'adsorbant et d'adsorbat respectivement. Selon le type d'interaction et la nature de la liaison formée, on distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption physique (physisorption) : c'est la formation d'une liaison faible dûe aux forces attractives de Van der Waals. L'énergie de liaison entre (les atomes ou molécules) adsorbé(e)s et la surface est généralement inférieure à 200 meV [22]. Ces liaisons n'impliquent généralement pas de changements dans la structure interne des molécules ou atomes en interaction.

L'adsorption chimique (chimisorption) : l'adsorbat se lie généralement à l'adsorbant par des liaisons covalentes ou ioniques. Ces forces sont de courtes portées et souvent attractives. En outre une molécule est adsorbée chimiquement si sa structure électronique est perturbée de façon significative par le processus d'adsorption. L'énergie de liaison varie de quelques centaines de meV à plusieurs eV.

Ce chapitre porte sur l'étude théorique de l'adsorption des atomes du fluor et oxygène sur la surface (001) du silicium. Nous nous intéresserons aux énergies ainsi que les longueurs de liaisons Si-F et Si-O sur les différents sites d'adsorption.

3.2 Sites d'adsorption de hautes symétrie

La surface (001) du Si présente quatre sites d'adsorption atomiques de haute symétrie. Ces quatre sites sont illustrés dans la figure (3.1)

- **Le site top (T)** : l'adsorbat se trouve en liaison avec un atome de surface. Il est au dessus d'un atome de surface.

- **Le site hollow (H)** : l'adsorbat est au centre de la maille entre quatre atomes de la surface.
- **Le site bridge1 (B_1)** : l'adsorbat se situe entre deux atomes de la surface et au dessus d'un creux.
- **Le site bridge2 (B_2)** : l'adsorbat est entre deux atomes de Si de la surface et au dessus d'un atome de Silicium de subsurface.

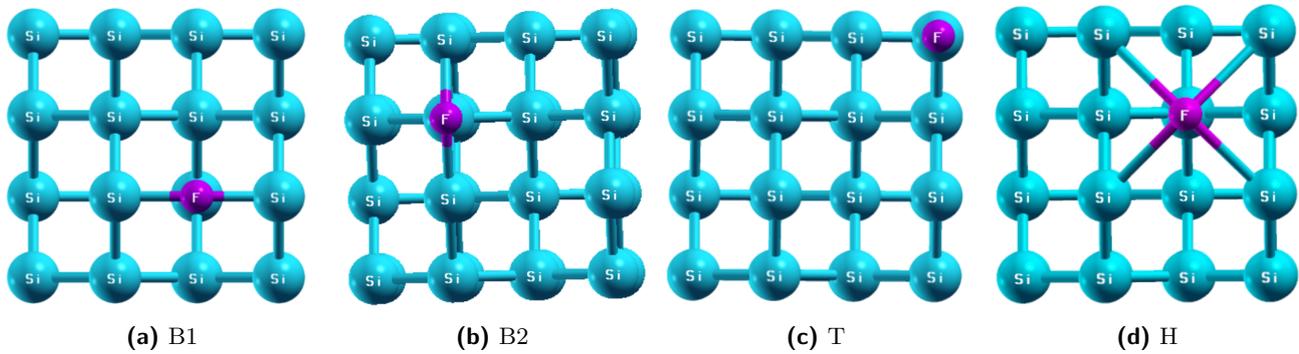


Figure 3.1: Sites de haute symétrie de la surface (001) du silicium.

Dans ce qui suit, nous adapterons une maille de 2×2 (quatre atomes par plans) pour le calcul de l'énergie d'adsorption. Notons que seule la distance verticale entre l'adsorbat et le plan de surface qui est relaxée.

3.3 Energie d'adsorption :

L'énergie d'adsorption est l'énergie qu'il faut fournir pour former une liaison entre l'adsorbat et la surface. Elle est calculée par [23] :

$$E_{ads} = E_{at/slab} - E_{réf} \quad (3.1)$$

où $E_{at/slab}$ désigne l'énergie totale du système (atome+slab), $E_{réf}$: est l'énergie totale du système de référence ou l'interaction entre l'adsorbat et le silicium est nulle. La figure (3.2) représente la variation de l'énergie totale en fonction de la distance adsorbat-surface Si(001).

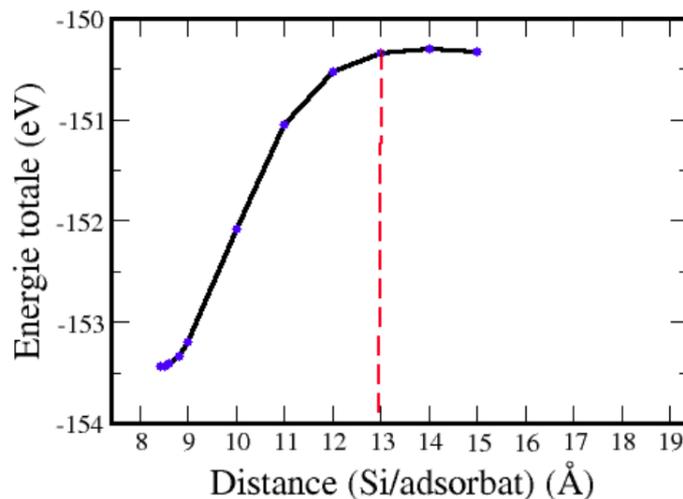


Figure 3.2: Énergie totale en fonction de la distance (adsorbat/adsorbant).

Nous remarquons que cette énergie augmente avec l'augmentation de la distance entre Si(001) et l'adsorbat. Pour une valeur supérieure à 13 Å, l'énergie est constante : c'est pour cette distance que l'énergie du système de référence est calculée pour tous les sites d'adsorption.

3.4 Adsorption de l'atome F sur la surface parfaite Si(001) :

Dans cette première partie, nous présentons nos résultats concernant l'adsorption du fluor sur la surface Si(001) sur les différents sites d'adsorption de haute symétrie. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de F. leij et al. [24]

Site d'adsorption	Bridge1	Top	Hollow	Bridge2
E_{ads} calculée (eV)	5.50	5.02	3.18	3.05
E_{ads} théorique (eV) [24]	6.86	5.51	-	-
ΔE (eV)	0	0.07	2.37	2.44
d_{Si-F} calculée (Å)	1.95	1.59	2.75	2.21
d_{Si-F} théorique (Å) [24]	1.93	1.60	2.78	-

Table 3.1: Énergies d'adsorption (eV), ΔE variation d'énergie du système (eV) et les distances d_{Si-F} en (Å) du fluor sur la surface du Silicium (001). Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques.

D'après les résultats du tableau (3.1), nous remarquons que l'énergies d'adsorption est très importante sur le site bridge1(figure 3.3), elle est de l'ordre de 5.5 eV. L'atome du fluor forme deux liaisons avec deux atomes du silicium du surface de longueur $d_{Si-F} = 1.95\text{Å}$. Cette liaison est bien représentée par la distribution de charges électroniques illustrée sur la (figure 3.3(d)).

Site bridge1

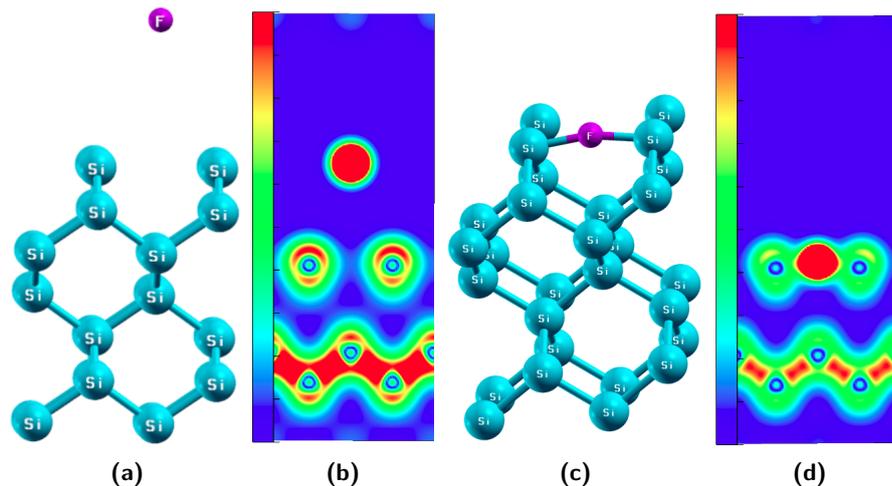


Figure 3.3: Bridge1 : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

Le deuxième site obtenu est le site top (figure 3.4). Notons que les sites top et bridge1 sont dégénérés ($\Delta E = 0.072\text{eV}$). Dans cette géométrie, l'atome du F est lié à un atome de Si en surface avec une énergie

d'adsorption de 5.02eV et une faible longueur de liaison de 1.59Å comparée à celle du site bridge1. En comparant la distribution de charge du F/Si(001) avant et après adsorption, nous constatons une déformation du nuage électronique au niveau des atomes du Si et F de la surface. Ce qui se traduit par la forte interaction entre les atomes Si et F.

site top

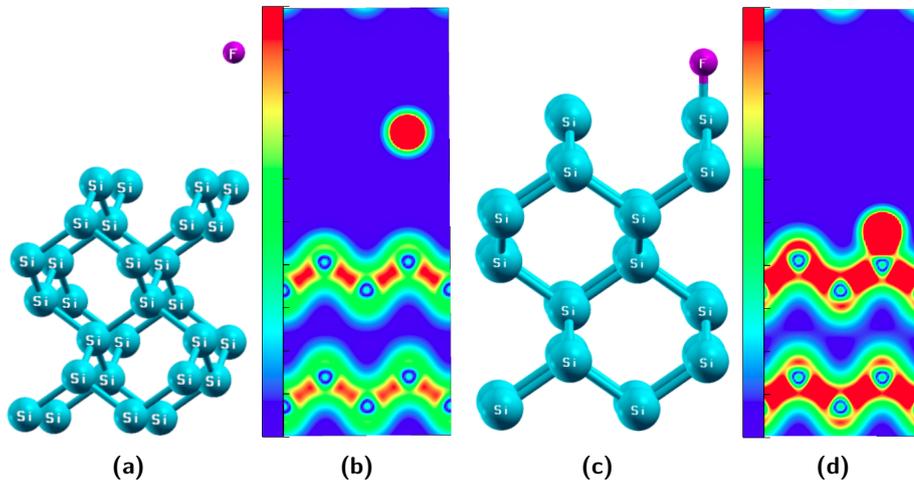


Figure 3.4: Top : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

Les deux derniers sites obtenus sont les sites hollow et bridge2. Ils se trouvent à une énergie de l'ordre de 2 eV par rapport au site bridge1. Ils présentent des énergies d'adsorption de 3.18 eV et 3.05 eV respectivement. Les figures 3.5(d) et 3.6(d) montrent bien la faible interaction entre l'atome du fluor et les atomes de la surface où les longueurs de liaisons Si-F calculées sont supérieures à 2Å.

Site hollow

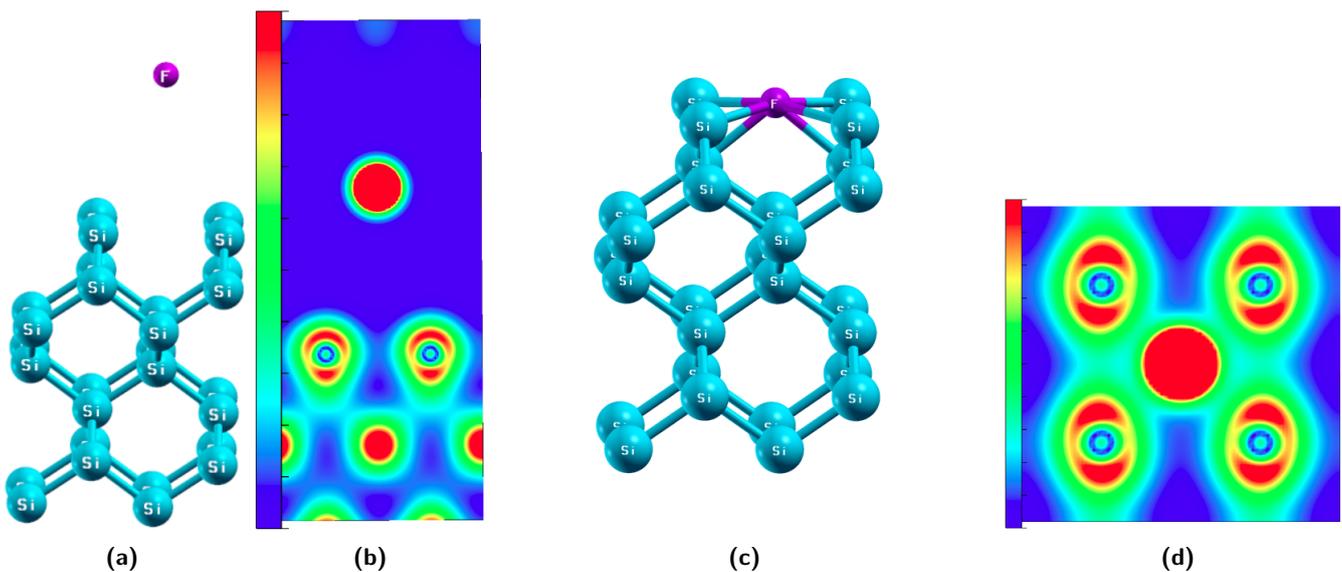


Figure 3.5: Hollow : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

Site bridge2

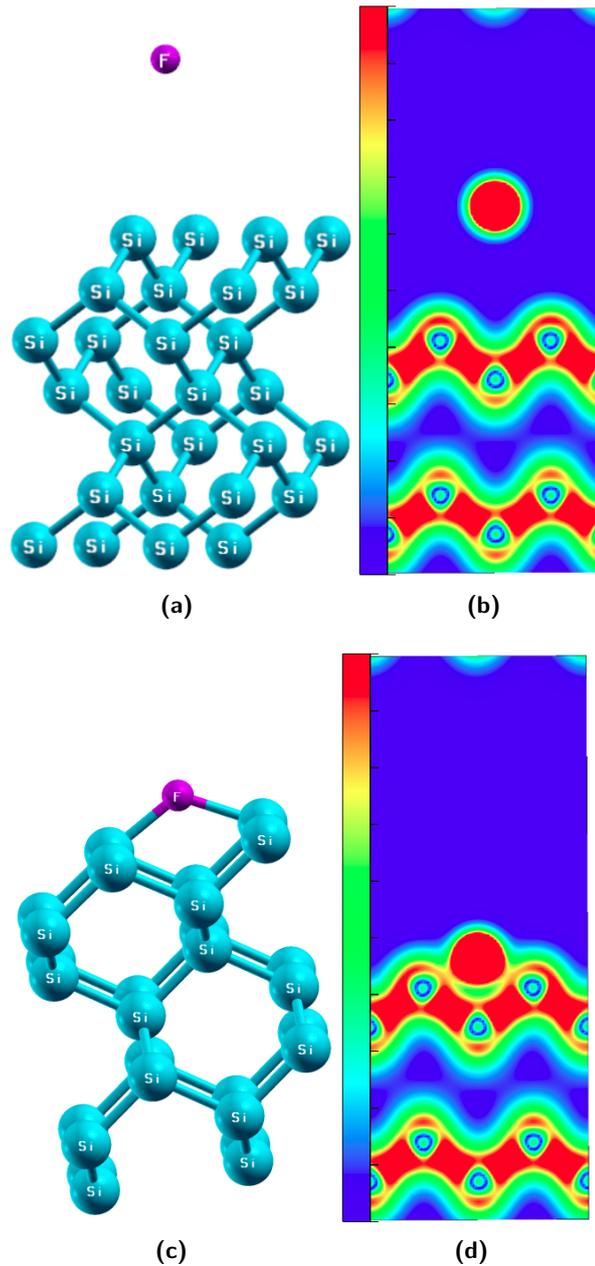


Figure 3.6: Bridge2 : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

3.4.1 Structure électronique

Les figures (3.7(a) et 3.7(b)) représentent les densités d'états locales (LDOS : local density of states) des orbitales s et p des atomes Si et F avant et après adsorption pour les sites les plus stables bridge1 et top. L'adsorption de F sur le site bridge1 présente une légère modification de la densité dans la bande de conduction alors que aucune modification n'est observée au niveau de Fermi. Ce résultats explique bien la faible interaction entre ces deux atomes. Par contre, pour le site top, la densité au niveau de Fermi diminue en plus de l'apparition de nouveaux pics dans la bande de valence comparé au système de référence qui se traduit par la formation d'une forte liaison entre les atomes F et Si.

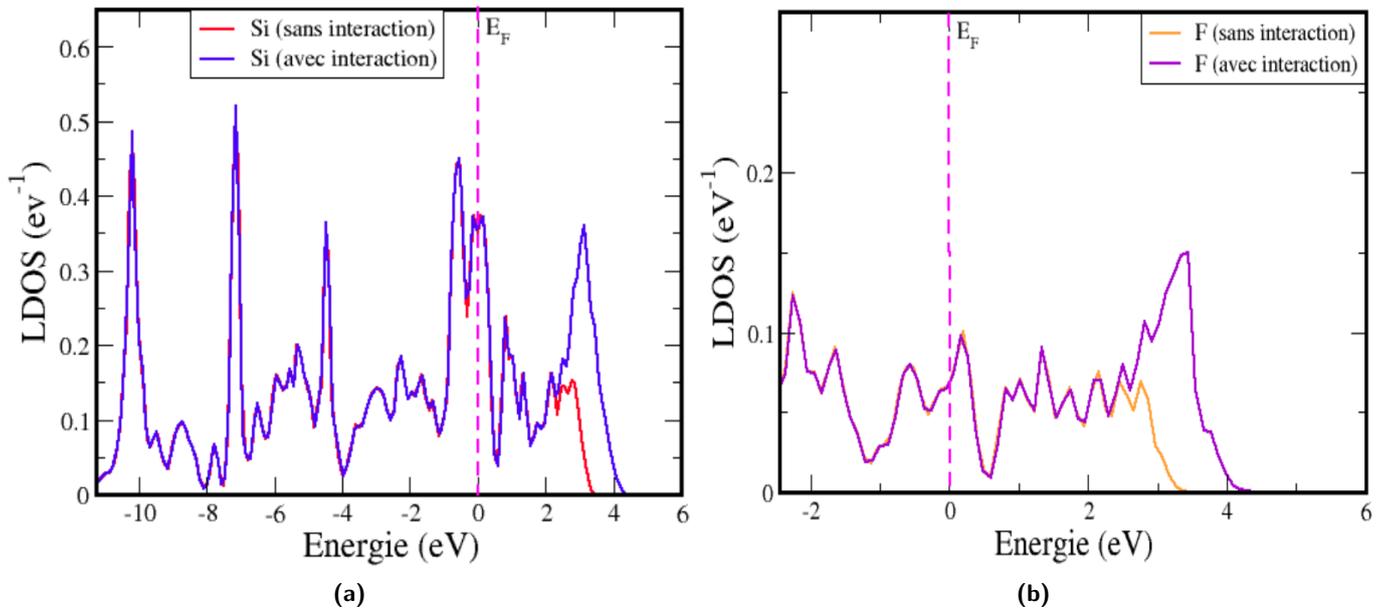


Figure 3.7: LDOS de site bridge1 projetée sur les orbitales (s et p) : (a) Si avant et après adsorption, (b) F avant et après adsorption .

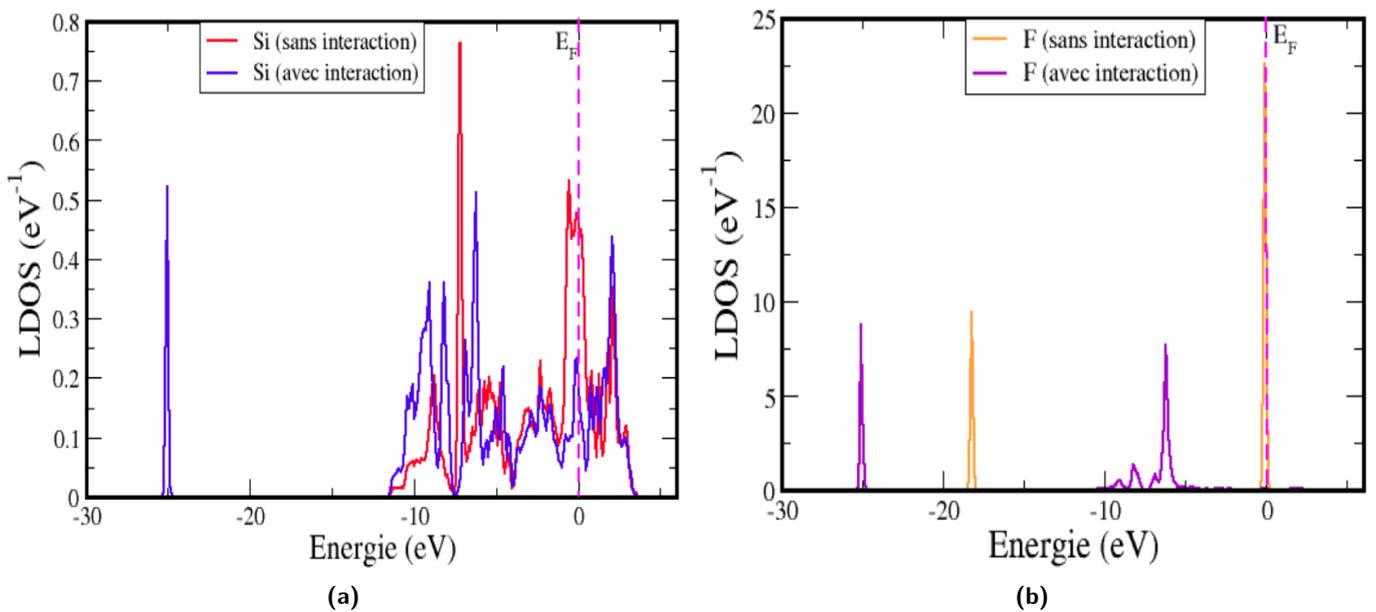


Figure 3.8: LDOS de site top projetée sur les orbitales (s et p) : (a) Si avant et après adsorption, (b) F avant et après adsorption .

3.5 Adsorption de deux atomes de fluor sur la surface Si(001)

Avant d'exposer nos résultats de l'adsorption du deux atomes de fluor sur la surface de Si(001), nous avons fait une série de tests en positionnant les deux atomes sur les différents sites d'adsorption possibles dans le but de chercher les sites les plus stables énergétiquement. Nos résultats montrent que les deux atomes du fluor ont tendance à se liés avec le même atome Si de surface pour former

la molécule SiF_2 . La longueur de liaison de cette molécule est de 1.6\AA . Elle est comparable à celle obtenue lors de l'adsorption d'un seul atome de F sur Si(001).

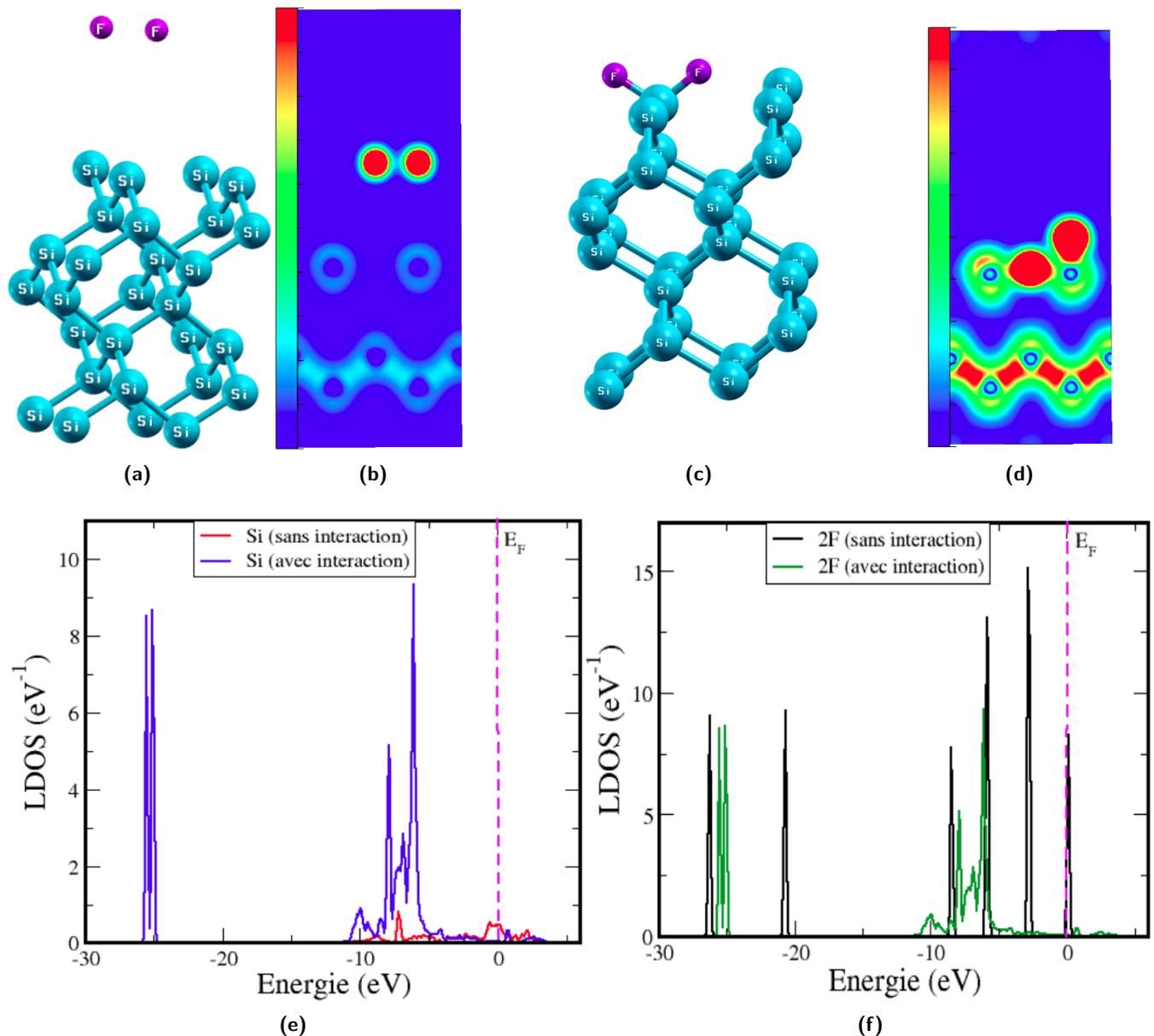


Figure 3.9: Présentation de site a : deux atomes de fluor en position top sur un même atome de la surface du silicium.

Pour étudier l'interaction entre les deux atomes du F et la surface nous avons représenté la distribution de charge de ces derniers avant et après adsorption (figure 3.9(d)). Il est important de signaler la redistribution de charges électroniques de Si en surface lors de la formation de la molécule SiF_2 . L'effet de la présence de deux atomes de fluor sur la surface Si(001) est aussi observé sur la structure électronique du système. Nous avons tracé les densité d'états des atomes Si et 2F (figure 3.9(e)) et (figure 3.9(f)) respectivement, ces dernières sont comparées à celle de F/Si(001). Il est important de remarquer que LDOS de l'atome de surface Si a fortement diminué en présence des deux atomes du fluor comparé à celle obtenue dans le cas d'adsorption d'un seul atome du fluor. Ce résultat peut être expliqué par la saturation des liaisons pendantes de l'atome du silicium de surface.

3.6 Adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface parfaite Si (001) :

3.6.1 Energie d'adsorption

Energétiquement, le site bridge1 (figure 3.10) est le site le plus stable pour l'oxygène. Il forme deux liaisons Si-O de longueurs 1.94 Å avec une énergie d'adsorption de 8.6 eV. Nos calculs sont en bon accord avec les résultats de Miyamoto et al. [25], [26] et [27].

Site bridge1

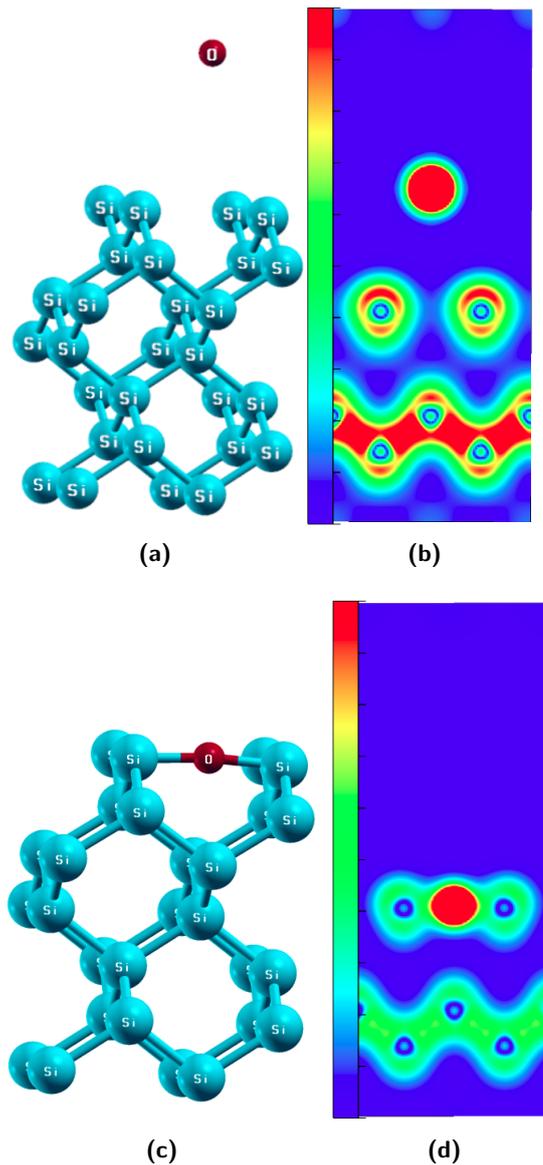


Figure 3.10: Bridge1 : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

Le second site obtenu est le site top (figure (3.11)) avec une énergie d'adsorption $E_{ads}=7.89$ eV. Son énergie est de 0.7 eV plus importante que celle du site bridge 1. Dans ce site, l'atome d'oxygène forme une seule liaison de longueur 1.53Å avec l'atome du surface. Cette liaison est faible comparée à celle du site bridge1.

Site Top

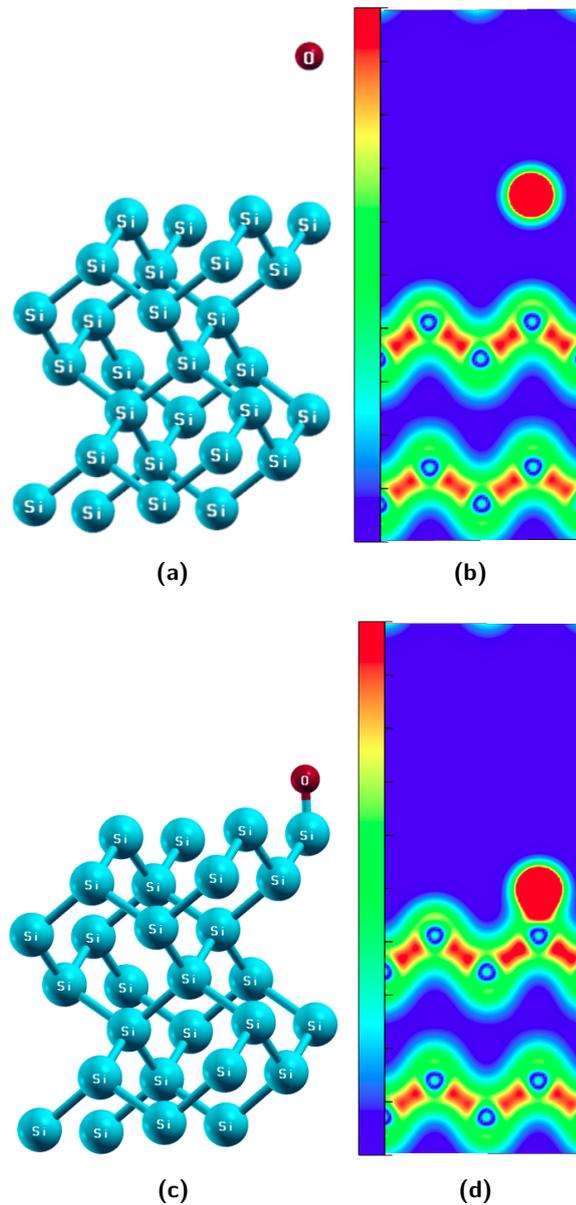


Figure 3.11: Top : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

La différence d'énergie entre les sites bridge2 (figure 3.12), hollow (figure 3.13) et le site le plus stable bridge1 est supérieure à 1 eV. Les énergies d'adsorption sont de 6.87 eV pour le site bridge2 et 6.11 eV pour le site hollow. Les longueurs de liaisons calculées sont $d_{Si-O}=1.93 \text{ \AA}$ et $d_{Si-O}=2.91 \text{ \AA}$ pour les sites bridge 2 et hollow respectivement.

Site bridge2

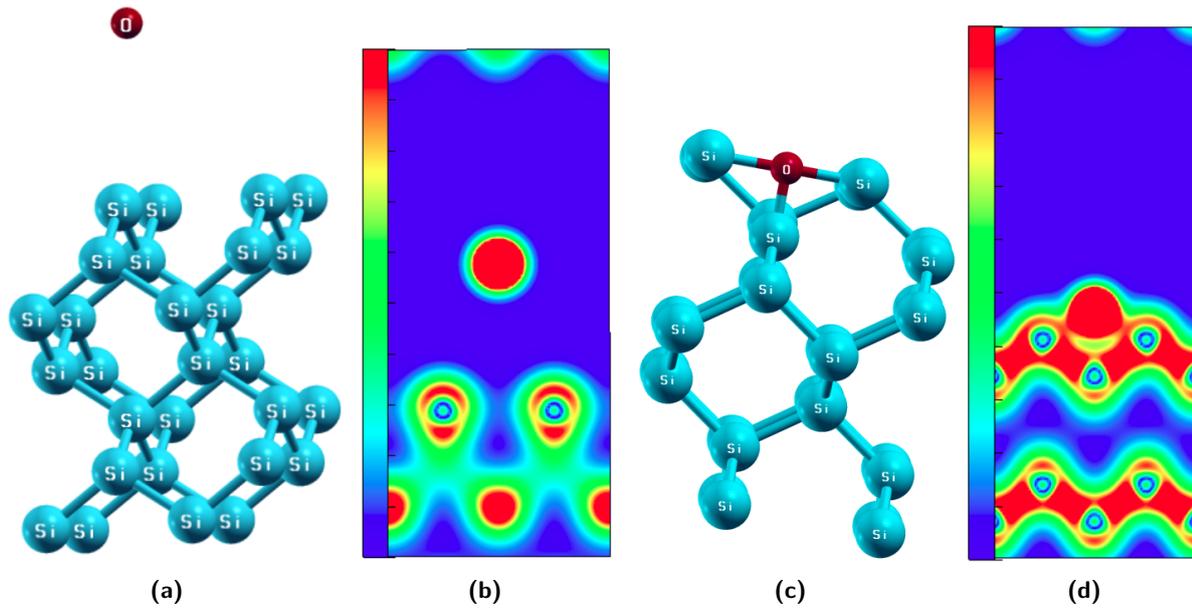


Figure 3.12: Bridge2 : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

Site hollow

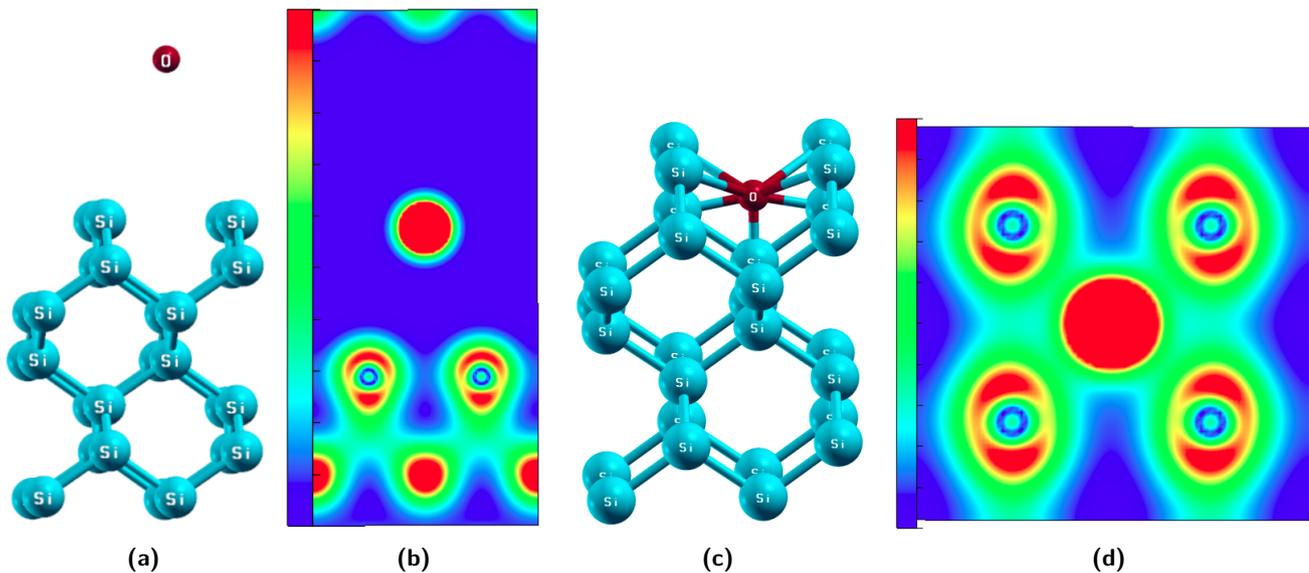


Figure 3.13: Hollow : (a) géométrie avant adsorption, (b) distribution de charge avant adsorption, (c) géométrie après adsorption et (d) distribution de charge après adsorption.

L'adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface Si(001) à un faible effet sur la distribution des charges obtenue pour les différentes géométries sauf dans le site bridge2. Cette différence est due à l'existence de la liaison de l'oxygène avec l'atome de subsurface. La longueur de cette liaison est de 1.7 Å, elle est inférieure à celle de sa liaison avec l'atome de surface.

3.6.2 Structure électronique

Afin de relier les différentes stabilités énergétiques à la structure électronique du système, nous avons reporté pour le site bridge1 et bridge 2 les différentes densités d'états d'un atome de Si du surface et celles de O. Les densités des atomes Si et O au site bridge2 présentent une grande perturbation sur les densités au voisinage de niveau de Fermi contrairement aux sites bridge1, top et hollow où l'atome d'oxygène n'a pas d'influence sur les structure électronique. Cette différence s'explique par la formation d'une liaison atomique entre O et Si de la subsurface qui est de longueur de 1.7Å. Ce résultat est bien illustré en comparant les distributions de charges des deux sites bridge2 (figure 3.14) et bridge1 (figure 3.15).

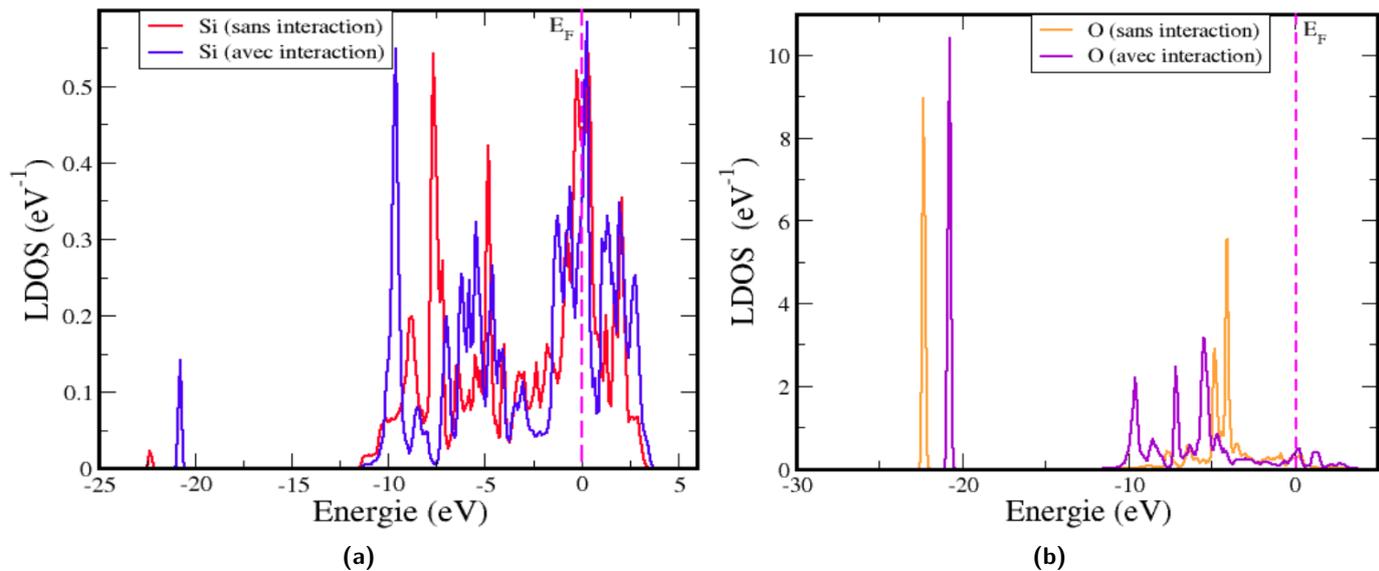


Figure 3.14: LDOS de site bridge2 projetée sur les orbitales (s et p) : (a) Si avant et après adsorption et (b) O avant et après adsorption .

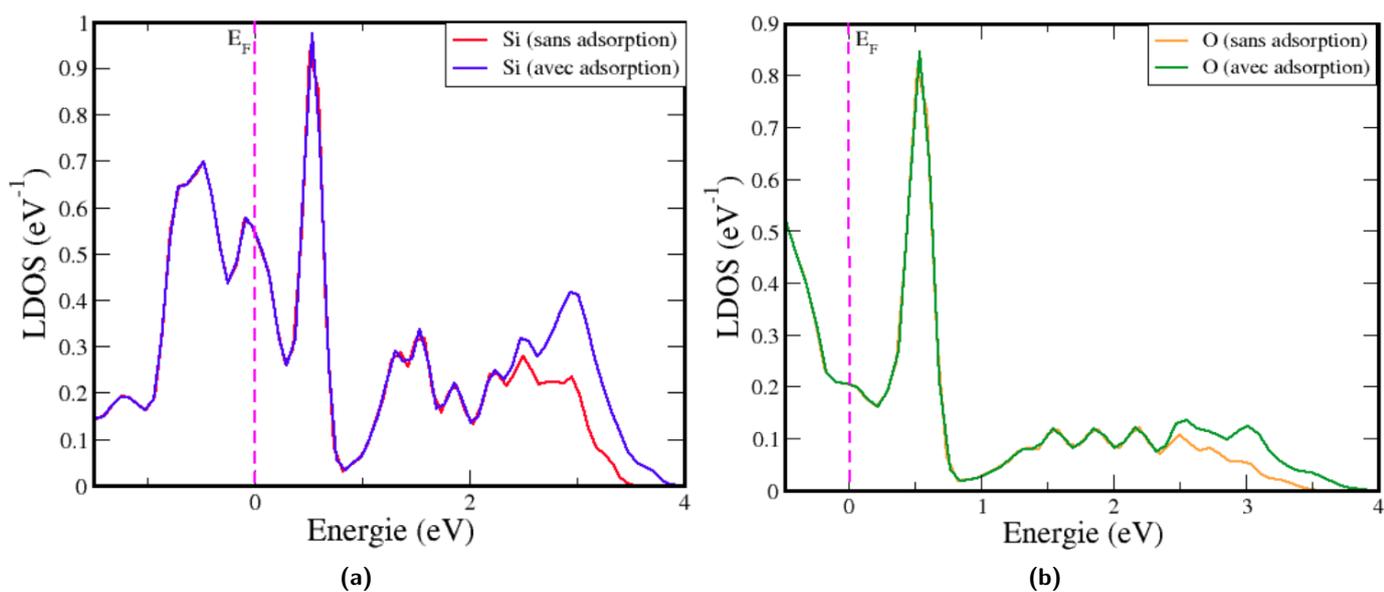


Figure 3.15: LDOS de site bridge1 projetée sur les orbitales (s et p) : (a) Si avant et après adsorption et (b) O avant et après adsorption .

3.7 Adsorption de deux atomes d'oxygène sur la surface Si(001)

Une étude de l'adsorption de deux atomes d'oxygène sur la surface Si(001) a également été réalisée. Contrairement au système 2F/Si(001), tous les sites d'adsorption de 2O/Si(001) testés ont convergé vers le site bridge1. Chaque un des atomes de O forme une liaison de longueur 1.93 Å avec deux atomes de surface. Cette liaison est illustrée dans la figure (3.16). L'interaction entre les deux atomes d'oxygène et Si induit une importante modification sur la LDOS (figure 3.16(d)) des atomes d'oxygène. En revanche, la densité de Si est légèrement diminuée au niveau de Fermi après adsorption (figure 3.16(c))

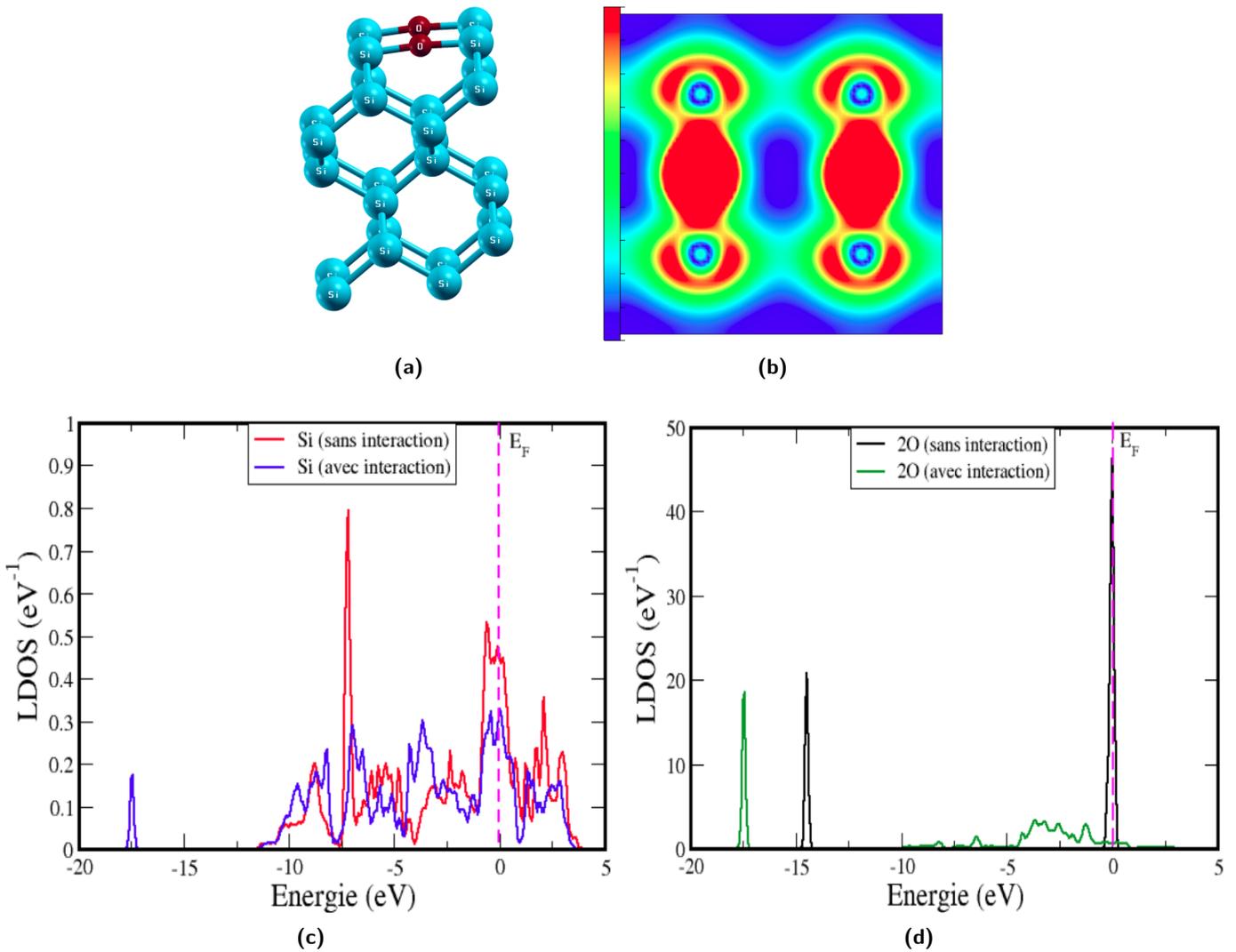


Figure 3.16: Présentation de site b : les deux atomes d'oxygène en position breadge avec les atomes de surface du silicium.

3.8 Adsorption de F et O sur la surface Si(100)

L'adsorption des atomes de fluor et d'oxygène est étudiée dans ce paragraphe. Nos résultats montrent la formation de la molécule SiFO. En effet, les deux atomes F et O s'adsorbent sur le même atome de la surface avec une longueur de liaison de 1.59 Å et 1.67 Å respectivement. Par ailleurs, l'oxygène forme une liaison de 1.74 Å avec un atome de la subsurface. Rappelons que ces mêmes valeurs ont été obtenues lors de l'adsorption de F/Si(001) en site top et O/Si(001) en site bridge2.

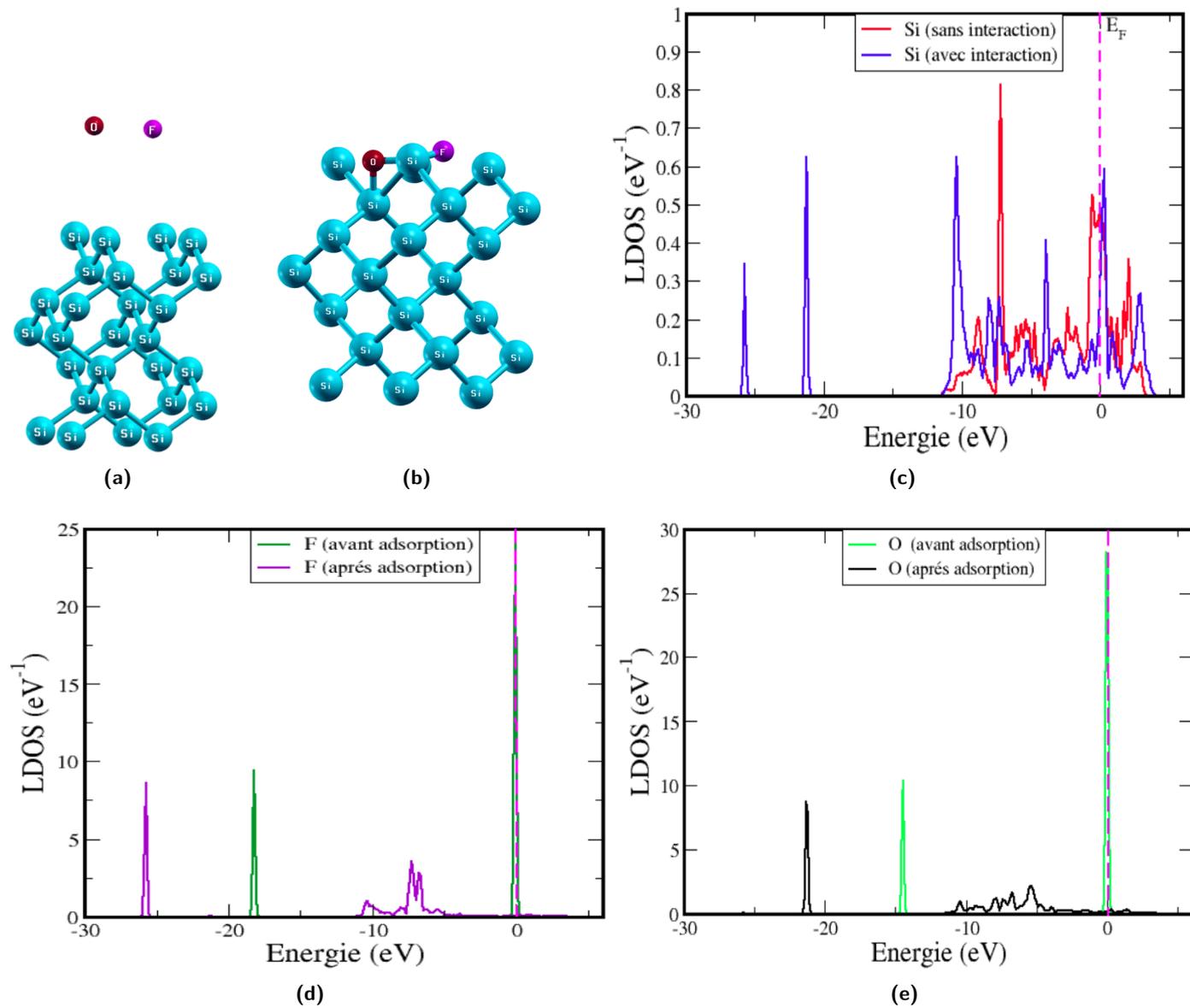


Figure 3.17: Site c : l'atome de fluor en position top et l'atome d'oxygène en position bridge avec un atome de surface et de subsurface du silicium.

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption atomique du fluor et d'oxygène sur la surface Si(001), en considérant toutes les géométries possibles. Pour le fluor ainsi que pour l'oxygène, les énergies d'adsorption obtenues indiquent que le site bridge1 est le site le plus stable. Le site top se trouve à une faible énergie par rapport au site bridge1.

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 sur le site top induit des perturbations importantes de la densité électronique comparée au site bridge1. Pour l'adsorption de deux atomes de F et deux atomes de O sur la surface Si(001), l'analyse des LDOS a montré que l'interaction entre adsorbats est très forte avec la surface du silicium ce qui confirme le caractère chimique de cette interaction.

Nous avons, par la suite étudié l'adsorption de F et O sur la surface Si(001). Toutes les géométries possibles ont convergé vers la formation de la molécule SiFO sur Si(001) où le fluor et l'oxygène se positionnent sur le même atome de surface Si.

Conclusion générale

la gravure de la surface Si(001) par des atomes de fluor conduit à la formation des molécules volatiles SiF et SiF₂ ainsi que la couche de passivation SiFO en présence des atomes d'oxygène. Le travail présenté dans ce mémoire de Master porte essentiellement sur l'étude des propriétés électroniques lors de l'adsorption des atomes de fluor et de l'oxygène sur la surface de Si suivant la direction [001].

Nos calculs ont été effectués en utilisant le code ab-initio VASP. Code basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans sa version pseudopotentielle où les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du Si à l'état massif et en surface. En volume, nous avons obtenus un paramètre d'équilibre de 5.48 Å et un gap énergétique de 0.6 eV. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats ultérieurs. Nous avons aussi étudié la surface (001) du silicium. Nos calculs montrent l'apparition d'un état de surface en plein milieu du gap de la densité d'états de volume correspondant à la création d'une liaison pendante.

Nous nous sommes aussi intéressés aux géométries ainsi qu'aux propriétés électroniques de l'adsorption des atomes de fluor et d'oxygène sur la surface Si(100). Nous avons montré que les atomes de fluor se lient avec l'atome de surface pour former les molécules SiF et SiF₂. Les énergies d'adsorption sont de l'ordre de 5.5 eV et les longueurs de liaisons Si-F sont de 1.6 Å. Les atomes d'oxygène ont tendance à se positionner en site bridge et se lient avec un atome de la subsurface. Par ailleurs, la formation de la molécule SiFO est obtenue lors de l'adsorption des deux atomes O et F sur Si(001).

Bibliographie

- [1] K. Boukari, *De la molécule unique au tapis supramoléculaire sur surface de silicium passivée : Simulations numériques à l'échelle atomique*, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2013.
- [2] J. Barbé, *Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques.*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2013.
- [3] T. L. Phan, *Etude fondamentale des mécanismes physico-chimiques de gravure plasma basés sur les effets stériques et de diffusion. Comportements prévisionnels de la gravure des éléments de la colonne IV et des composés III-V par les halogènes : loi de similitude*, Thèse de doctorat, Grenoble, 2013.
- [4] J. Godet, *Etude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis à des contraintes*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004.
- [5] K. BOUBENDIRA, *étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires Al 1-x B x P, Al 1-x B x As, Al 1-x B x Sb*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2015.
- [6] G. Zheng, S. Clark, P. Tulip, S. Brand, and R. Abram, “*Ab initio dynamics study of poly-paraphenylene vinylene*”, The Journal of chemical physics, vol. 123, no. 2, p. 024904, 2005.
- [7] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods”, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge University Press, 1928.
- [8] F. V, “*Selfconsistent field mit austausch für natrium*”, Zeitschrift für Physik, vol. 62, no. 11-12, pp. 795–805, 1930.
- [9] L.-W. Wang and A. Zunger, “*Local-density-derived semiempirical pseudopotentials*”, Physical Review B, vol. 51, no. 24, p. 17398, 1995.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “*Generalized gradient approximation made simple*”, Physical review letters, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [11] W. Kohn, “*W. kohn and lj sham, phys. rev. 140, a1133 (1965).*”, Phys. Rev., vol. 140, p. A1133, 1965.

- [12] D. Vanderbilt, “*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*”, Physical Review B, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [13] D. Christian, *Docteur de l Université Louis Pasteur Strasbourg I Discipline Sciences pour l Ingénieur*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2003.
- [14] A. Hemeryck, *Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : théorie de la fonctionnelle de la densité et Monte Carlo cinétique*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2008.
- [15] J. E. Northrup and J. Neugebauer, “*Theory of the adatom-induced reconstruction of the sic (0001) surface*”, Physical Review B, vol. 52, no. 24, p. R17001, 1995.
- [16] N. BOUDALIA, “*Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium bex (x= s, se, te)*”, 2012.
- [17] A. Chovet and P. Masson, “*Physique des semi-conducteurs*”, Cours de l'école polytechnique universitaire de Marseille, 2004.
- [18] L. Sham and M. Schlüter, “*Density-functional theory of the energy gap*”, Physical Review Letters, vol. 51, no. 20, p. 1888, 1983.
- [19] J. P. Perdew and M. Levy, “*Physical content of the exact kohn-sham orbital energies : band gaps and derivative discontinuities*”, Physical Review Letters, vol. 51, no. 20, p. 1884, 1983.
- [20] L. Bers, *Riemann Surfaces : Lectures, 1957-58*, New York University [Institute of Mathematical Sciences, 1958.
- [21] J. Dabrowski, R. Casali, H.-J. Müssig, R. Baierle, M. Caldas, and V. Zavodinsky, “*Mechanism of dopant segregation to sio 2/si (001) interfaces*”, Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 18, no. 4, pp. 2160–2164, 2000.
- [22] É. Poirier, *Étude de l'adsorption d'hydrogène sur des nanostructures de carbone*, Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2000.
- [23] P. Moussounda, M. Haroun, B. M Passi-Mabiala, and P. Légaré, “*A dft investigation of methane molecular adsorption on pt (1 0 0)*”, Surface science, vol. 594, no. 1-3, pp. 231–239, 2005.
- [24] V. Barone, F. Leij, N. Russo, and M. Toscano, “*On the interaction of halogen atoms with (111) and (100) surfaces of silicon*”, Solid state communications, vol. 59, no. 7, pp. 433–436, 1986.
- [25] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, “*Atomic and electronic structures of oxygen on si (100) surfaces : Metastable adsorption sites*”, Physical Review B, vol. 41, no. 18, p. 12680, 1990.
- [26] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, “*Energetics in the initial stage of oxidation of silicon*”, Physical Review B, vol. 43, no. 11, p. 9287, 1991.
- [27] I. P. Batra, P. Bagus, and K. Hermann, “*Chemisorption of atomic oxygen on si (100) : self-consistent cluster and slab model investigations*”, Physical review letters, vol. 52, no. 5, p. 384, 1984.