

Numéro d'ordre : 3954

Thèse

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

Discipline : Sciences des Matériaux

Par

Pierre BOULENC

Etude théorique d'interfaces pour l'épitaxie de l'aluminate de lanthane sur silicium

Directeur de thèse :

Isabelle DEVOS

Membres du jury :

M.	A. Cappy	Président
M.	P. Ghosez	Rapporteur
M.	F. Finocchi	Rapporteur
Mme	I. Devos	Directeur de thèse
M.	G. Hollinger	Examineur
M.	H. Jaouen	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'IEMN¹, Département ISEN² à Lille. Je remercie Monsieur Alain Cappy, directeur de l'IEMN, d'une part pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'autre part pour avoir accepté de présider mon jury.

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame Isabelle Devos pour avoir su diriger efficacement mes recherches pendant ces trois années. Sa disponibilité ainsi que ses avis toujours éclairés m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Je suis également reconnaissant à Messieurs Fabio Finocchi, de l'INSP³, et Philippe Ghosez, du département de Physique Théorique de l'Université de Liège, et d'avoir accepté de juger mon travail en qualité de rapporteurs. En outre, je remercie vivement Monsieur Philippe Ghosez pour la très grande clarté de son exposé sur la DFT telle que présentée dans sa thèse et qui m'a servi de référence.

Je souhaite également remercier Messieurs Guy Hollinger, directeur du LEOM⁴, et Jean-Pierre Doumerc, de l'ICMCB⁵ pour m'avoir chaleureusement accueilli à toutes ces réunions de travail où nous avons pu échanger nos idées et points de vue pour mener à bien cette vaste entreprise.

Pour m'avoir offert la possibilité de réaliser cette thèse puis de m'avoir soutenu et accepté au sein de STMicroelectronics, je remercie Messieurs Vincent Le Goascoz, Hervé Jaouen, Patrick Cogeze et Daniel Bensahel.

Ce travail n'aurait jamais été aussi riche sans l'aide précieuse d'un groupe de doctorants lyonnais devenus amis au fil des réunions et conférences. Je tiens d'abord à remercier vivement Sébastien Gaillard, qui a posé avec courage et persévérance les bases de ce sujet (désolé pour Al₂O₅!!) et qui a transmis son savoir d'épitaxieur à Clément Merckling, qui s'est battu avec acharnement pour tenter de réaliser mes structures théoriques et me fournir un maximum de résultats expérimentaux (alors, à 45° ou pas?). Je voudrais également remercier Mario El Kazzi, monsieur XPS, Gabriel Delhaye, autre épitaxieur de pérovskites, et Yoann Rozier.

Je remercie aussi toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai partagé d'excellents moments, repas, cafés et autres speculoos pendant ces trois ans (en vrac) : Luis, Gautier, Dominique, Christophe, Didier, Florence, Arnaud, Jean-François, Patrick, Rares, Loïc, Bruno, Maxime, François, Sophie, Auxence, Mamadou, Georges, Peter et mon successeur Alexandre.

Je souhaiterais remercier toute ma famille et mes amis de toujours qui ont suivi mes travaux et supporté mes histoires d'aluminate de lanthane et de silicium!!

Enfin, je suis infiniment reconnaissant à ma petite Céline qui partage ma vie et malgré elle, mon goût de la physique!

¹Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologies.

²Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique.

³Institut des Nano-Sciences de Paris.

⁴Laboratoire d'Electronique d'Optoélectronique et Microsystèmes, Ecole Centrale de Lyon.

⁵Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Table des matières

Introduction générale	1
1 La problématique des oxydes high-κ	5
1.1 Un nouveau défi : la miniaturisation des dispositifs MOS	5
1.2 Quels oxydes sur silicium ?	8
1.2.1 Les critères requis	8
1.2.2 L'oxyde actuel : la silice	8
1.2.3 Quelle stratégie pour le dépôt de l'oxyde high- κ ?	9
1.2.4 La voie épitaxie	11
1.3 Le système visé : LaAlO_3	14
1.3.1 Des propriétés intéressantes	14
1.3.2 Structure cristallographique	15
1.3.3 Résultats expérimentaux sur la croissance de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$.	15
1.3.4 Etat de l'art sur l'étude théorique du système $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$. .	18
1.4 Conclusions actuelles	19
2 L'outil théorique d'étude de structure électronique	21
2.1 Introduction	21
2.2 Préambule	21
2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	22
2.2.2 Le principe variationnel	24
2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité	26

2.3.1	Le théorème de Hohenberg et Kohn	26
2.3.2	Le formalisme de Kohn-Sham	27
2.3.3	Approximation de l'énergie d'échange-corrélation	30
2.3.4	Le calcul de la bande interdite	32
2.4	La DFT dans le cas d'un solide périodique	34
2.4.1	Conditions aux limites périodiques	35
2.4.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin	36
2.5	Ondes planes, orbitales atomiques et pseudopotentiels	37
2.5.1	L'utilisation d'une base d'ondes planes	37
2.5.2	Le calcul en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques	38
2.5.3	L'utilisation de pseudopotentiels	39
2.6	Les codes de calcul DFT utilisés	42
2.6.1	ABINIT	42
2.6.2	SIESTA	43
2.7	Comparatif entre ABINIT et SIESTA	45
2.7.1	Matériel informatique	45
2.7.2	Applications	47
2.8	Conclusions sur l'outil théorique	51
3	Les systèmes de référence	53
3.1	Le silicium	53
3.1.1	Dans ABINIT	54
3.1.2	Dans SIESTA	56
3.2	L'aluminate de lanthane	58
3.2.1	Dans ABINIT	58
3.2.2	Dans SIESTA	60
3.3	Surface Si(001)-p(2×1) dans ABINIT	62
3.3.1	Optimisation de la géométrie	63
3.3.2	Densité de charge	65

Table des matières

3.3.3	Densité d'états	66
3.4	Relaxation des supercellules	66
3.4.1	Dans ABINIT	66
3.4.2	Dans SIESTA	67
3.5	Conclusions	67
4	Le calcul des discontinuités de bandes	69
4.1	Le modèle du Niveau de Charge Neutre	69
4.1.1	Description	69
4.1.2	Calcul du Niveau de Charge Neutre	71
4.1.3	Applications	72
4.2	La méthode du potentiel moyen	75
4.2.1	Description	76
4.2.2	Applications	78
4.3	Conclusions sur le modèle du CNL et la méthode du potentiel moyen	81
5	Interfaces directes entre LaAlO_3 et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$	83
5.1	Etude générale des liaisons à l'interface	84
5.1.1	Dépôt de lanthane sur silicium	84
5.1.2	Dépôt d'aluminium sur silicium	95
5.1.3	Oxydation des liaisons pendantes de Si sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$	97
5.1.4	Conclusions sur l'étude des liaisons à l'interface	98
5.2	Méthode de construction	99
5.2.1	Modèle de comptage d'électrons	99
5.2.2	Cas d'un oxyde non-polaire : SrTiO_3	100
5.2.3	Cas d'un oxyde polaire : LaAlO_3	103
5.3	Interfaces directes par comptage d'électrons	107
5.3.1	Plan AlO_2	107
5.3.2	Plan LaO	109

5.4	Interfaces directes à base de paires de cations	113
5.4.1	Paires d'atomes d'aluminium	113
5.4.2	Paires d'atomes de lanthane	124
5.5	Energies de formation des interfaces directes	130
5.6	Conclusions sur les interfaces directes entre Si et LaAlO ₃	132
6	Interfaces indirectes entre LaAlO₃ et Si(001)-p(2×1)	135
6.1	Plan Sr _{0.5} O	136
6.1.1	Départ LaO	137
6.1.2	Départ AlO ₂	139
6.1.3	Discussion sur Sr _{0.5} O comme couche d'accroche	140
6.2	γ-Al ₂ O ₃ comme couche d'accroche	142
6.2.1	γ-Al ₂ O ₃	143
6.2.2	L'interface entre γ-Al ₂ O ₃ (001) et Si(001)-p(2×1)	144
6.2.3	Vers l'interface entre LaAlO ₃ et γ-Al ₂ O ₃	161
6.3	Conclusions actuelles sur l'utilisation d'une couche d'accroche	169
Conclusion générale		171
Bibliographie		175

Introduction générale

L'industrie actuelle des semiconducteurs repose en grande partie sur la conception de circuits intégrés sur substrat de silicium. Depuis plusieurs décennies, l'évolution des technologies de fabrication est guidée par la miniaturisation des dispositifs, corollaire de l'amélioration des performances et de l'intégration d'un nombre croissant de composants sur des circuits de taille de plus en plus réduite. La recherche de performances est ainsi passée d'une application informatique originelle à usage professionnel à l'ouverture au domaine des applications domestiques désormais quotidiennes, comme le développement des télécommunications, des dispositifs électroniques dans les équipements industriels et autres débouchés largement diversifiés.

Cette miniaturisation des circuits imprimés, traduite par la loi empirique de Moore[1] qui prévoit le doublement du nombre de composants par circuit tous les 18 mois⁶, est orientée par une feuille de route : l'*International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS[3]). Celle-ci est rédigée par un consortium international d'entreprises de ce secteur. Son rôle est de prévoir les technologies requises dans les années à venir et d'évaluer les principaux enjeux et besoins en recherche et développement en définissant des modèles étalon, appelés "nœuds technologiques". Ainsi, l'industrie microélectronique a su s'adapter pour répondre à ces besoins et produire de nouvelles générations de composants en relevant les défis successifs.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à la miniaturisation des dispositifs MOS⁷ et les implications technologiques qui en découlent. La réduction des dimensions des dispositifs MOS a jusqu'à présent pu être menée en diminuant conjointement la longueur de grille et l'épaisseur physique de l'oxyde isolant de grille SiO₂. Le nœud technologique actuel 90 nm comprend une épaisseur de silice de 1.3 nm (pour les applications Haute Performance) à 2.5 nm (pour les applications Basse Consommation en Veille)[3]. Avec une épaisseur de silice inférieure à 1 nm (nœud technologique 65 nm, actuellement en

⁶Avec une augmentation de la période à 30-36 mois ces dernières années[2].

⁷Metal Oxide Semiconductor.

développement), les courants de fuite par effet tunnel deviennent trop importants pour maintenir les performances actuelles des dispositifs. Pour réaliser le passage à de futurs nœuds technologiques, la solution envisagée par l'industrie microélectronique consiste à remplacer la couche de silice par une couche plus épaisse d'un matériau de constante diélectrique supérieure, autrement appelé high- κ . Ces dernières années, les efforts de recherche se sont orientés sur l'utilisation d'oxydes amorphes tels que la silice nitrurée, Al_2O_3 , ZrO_2 et HfO_2 , permettant de continuer la minimisation à moyen terme.

Toutefois, pour atteindre les nœuds technologiques inférieurs à 45 nm, d'autres solutions devront être trouvées. En effet, le dépôt d'oxydes amorphes alternatifs présente le plus souvent l'inconvénient de générer des défauts électriquement actifs, soit dans la couche, soit à l'interface avec le substrat, dégradant les performances finales. Pour s'affranchir de telles limitations, il s'agit d'élaborer, par épitaxie, une couche monocristalline ayant une interface abrupte avec le silicium. Le choix du matériau à épitaxier est délicat puisque de nouvelles contraintes apparaissent tant sur le plan structural qu'électronique.

Ce travail de thèse s'inscrit pleinement dans cette stratégie innovante dont l'objectif final est la réalisation de l'épitaxie d'un oxyde high- κ monocristallin sur silicium. Ces recherches se sont déroulées dans le cadre d'une étroite collaboration entre différents partenaires, STMicroelectronics à Crolles, l'IEMN⁸ à Lille, le LEOM⁹ à Lyon et l'ICMCB¹⁰ à Bordeaux. Le matériau high- κ choisi est l'aluminate de lanthane (LaAlO_3) puisqu'il apparaît comme le candidat le plus prometteur en tant qu'isolant de grille pour les dispositifs MOS des nœuds technologiques inférieurs à 32 nm. Les travaux expérimentaux dans cette thématique se font par épitaxie par jet moléculaire (MBE¹¹) au LEOM. Le rôle de notre équipe à l'IEMN, ainsi que celui de l'ICMCB, consiste à apporter un appui théorique à la fois prédictif et explicatif en étant le plus réactif possible vis à vis des phénomènes rencontrés dans cette vaste entreprise.

Nous avons articulé cette thèse autour de six chapitres. Nous commencerons par effectuer une présentation générale de la problématique posée par la miniaturisation des dispositifs MOS impliquant le remplacement de SiO_2 par un oxyde à forte constante diélectrique. Nous aborderons les différentes stratégies possibles pour déposer l'oxyde high- κ et nous justifierons notre choix pour l'épitaxie de LaAlO_3 monocristallin sur Si. Après un état de l'art des croissances réalisées de LaAlO_3 sur Si, nous présenterons les résultats des rares études théoriques sur ce sujet et les points à développer.

⁸Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie.

⁹Laboratoire d'Electronique d'Optoélectronique et Microsystèmes.

¹⁰Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

¹¹Molecular Beam Epitaxy.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'outil théorique et informatique que nous avons utilisé dans ce travail. Dans ce contexte, nous présenterons d'abord les principes et fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité ainsi que son implémentation dans les deux codes *ab initio* employés pour cette étude.

Nous présenterons au chapitre 3 les résultats portant sur l'étude préliminaire de la structure électronique des systèmes Si et LaAlO₃. Ces résultats serviront de référence pour les calculs effectués par la suite.

Le chapitre 4 traitera du calcul des discontinuités de bandes entre Si et LaAlO₃ à travers un modèle empirique largement utilisé dans la communauté ainsi qu'une méthode plus complexe permettant la prise en compte de la structure de l'interface entre l'oxyde et le substrat. Afin d'obtenir des résultats fiables dans une approche la plus réaliste possible, nous verrons que la définition de l'interface est une étape inévitable et nécessaire.

Au chapitre 5, nous étudierons les liaisons formées à la surface du silicium par l'adsorption de lanthane et d'aluminium afin d'apporter des pistes pour la réalisation d'une interface directe entre Si et LaAlO₃. Nous détaillerons ensuite la méthode généralement admise pour construire la couche interfaciale en montrant les spécificités propres à l'épitaxie de LaAlO₃. Enfin, nous présenterons les propriétés structurales et électroniques pour un ensemble d'interfaces directes, dont certaines sont issues de la littérature et d'autres sont le fruit de nos recherches.

Face aux difficultés rencontrées pour la réalisation d'une interface directe entre Si et LaAlO₃, nous consacrerons le dernier chapitre aux résultats les plus récents concernant l'utilisation possible d'une couche d'accroche faite d'un troisième matériau. Cette partie présentera notamment la piste actuellement développée avec le LEOM et qui offre les perspectives les plus prometteuses pour la réalisation du système final LaAlO₃ monocristallin épitaxié sur Si.

Enfin, nous conclurons sur les différents résultats à la fois théoriques et expérimentaux obtenus au cours de ce travail. Nous développerons également nos perspectives quant à la réalisation de notre objectif initial.

Chapitre 1

La problématique des oxydes high- κ

1.1 Un nouveau défi : la miniaturisation des dispositifs MOS

La grande majorité des circuits intégrés sur silicium (microprocesseurs, DRAM) repose sur la technologie planaire CMOS¹ des transistors pMOS et nMOS. Son principal avantage est sa faible consommation d'énergie. Depuis la première réalisation d'un transistor MOS en 1960, les efforts de recherche se sont portés à la fois sur l'intégration d'un nombre toujours plus grand de transistors ainsi que sur l'amélioration de leurs performances. La clef de cette évolution est leur miniaturisation.

En effet, la loi de Moore[1] énonce que la densité surfacique de transistors dans un microprocesseur double tous les 18 mois. D'après cette loi, les transistors devront atteindre très prochainement des dimensions tellement faibles que l'influence des effets quantiques deviendra primordiale. Ainsi, les technologies actuelles de fabrication deviendront caduques et des ruptures technologiques seront incontournables.

La miniaturisation d'un transistor MOS (figure 1.1) se traduit par la réduction de ses dimensions latérales. Comme le montre l'équation (1.1), une réduction de la surface S d'un transistor engendre une réduction de sa capacité C . Une façon relativement simple de maintenir la capacité constante consiste à réduire dans la même proportion l'épaisseur t de l'oxyde de grille de constante diélectrique κ .

$$C = \frac{S\kappa\epsilon_0}{t} \quad (1.1)$$

¹Complementary Metal Oxide Semiconductor.

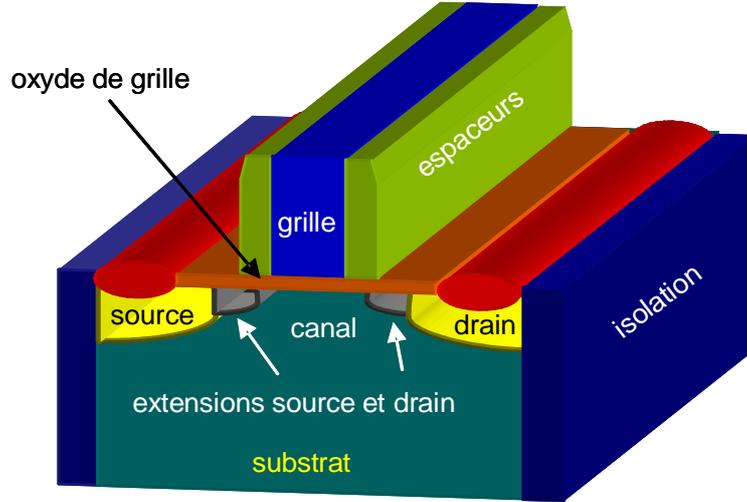


FIG. 1.1 – Schéma d'un transistor MOS.

Cependant, une réduction de t n'est pas sans limite. En effet, d'après l'équation (1.2) et la figure 1.2, une diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille entraîne une forte augmentation du courant de fuite J_{leak} par effet tunnel.

$$J_{leak} \propto \frac{S}{t} \exp(-t\sqrt{\phi_b}) \quad (1.2)$$

où ϕ_b est la hauteur de la barrière de potentiel à la jonction entre l'isolant de grille et le canal.

D'après l'équation (1.1), la première stratégie envisageable consiste à réduire l'épaisseur de l'oxyde de grille jusqu'aux limites acceptables du courant de fuite par effet tunnel (tableau 1.1). L'isolant de grille utilisé jusqu'à maintenant est la silice (SiO_2). Nous pouvons voir sur la figure 1.2 que pour une épaisseur de silice de 2 nm, le courant de fuite vaut environ 0.1 A.cm^{-2} à 1 V et devient 10000 fois plus important pour une épaisseur de silice de 1 nm. Par conséquent, le choix d'une nouvelle stratégie s'impose.

Suivant l'application choisie pour le fonctionnement du transistor (Haute Performance ou Basse Consommation), l'ordre de grandeur du courant de fuite est le paramètre critique à respecter. Celui-ci va ainsi déterminer les épaisseurs physiques de l'isolant de grille en dessous desquelles il ne faut pas descendre comme le montre le tableau 1.1.

Afin de pouvoir continuer à réduire les dimensions du transistor, il va falloir jouer sur un autre paramètre que l'épaisseur de l'oxyde de grille dans l'équation (1.1) : la constante diélectrique κ . La nouvelle stratégie consiste donc à remplacer l'oxyde de grille utilisé

1.1 Un nouveau défi : la miniaturisation des dispositifs MOS

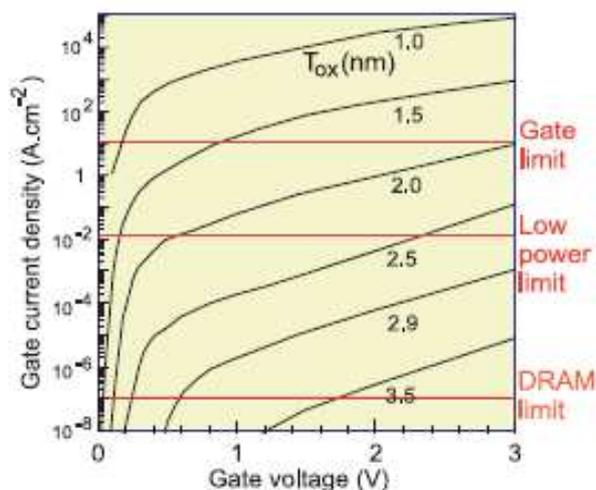


FIG. 1.2 – Evolution du courant de fuite J_{leak} en fonction de la tension de grille pour différentes épaisseurs T_{ox} de SiO_2 [5].

Nœud technologique			Haute Performance (High Performance Logic)			Application basse consommation en fonctionnement (Low Operating Power)			Application basse consommation en veille (Low Stand-by Power)		
Année de production	MPU half-pitch (nm)	DRAM half pitch (nm)	EOT (nm)	Lg (nm)	J (A/cm²)	EOT (nm)	Lg (nm)	J (A/cm²)	EOT (nm)	Lg (nm)	J(A/cm²)
2004	107	90	1.3	37	4.5×10^2	1.5	53	1.89	2.1	65	5.1×10^3
2007	65	65	0.9	25	9.3×10^2	1.2	32	5.21	1.6	37	2.3×10^2
2010	45	45	0.7	18	1.9×10^3	0.9	22	11	1.3	25	0.08
2013	32	32	0.6	13	7.7×10^3	0.8	16	21	1.1	18	0.15
2016	22	22	0.5	9	1.9×10^4	0.7	11	21	1.0	13	0.26
2018	18	18	0.5	7	2.4×10^4	0.7	9	111	0.9	10	0.33

TAB. 1.1 – Evolution des épaisseurs de silice équivalentes (Equivalent Oxide Thickness, EOT), des longueurs physiques de grille L_g et des courants de fuite J de l'oxyde de grille pour les futures générations de transistors MOS à effet de champ basées sur Si[3, 4]. Les valeurs sont données pour les applications logiques Haute Performance, Basse Consommation en Fonctionnement et Basse Consommation en Veille. Les données en rouge représentent les nœuds technologiques pour lesquels les solutions ne sont pas connues.

actuellement par un matériau de constante diélectrique beaucoup plus forte, autrement appelé matériau "high- κ ".

1.2 Quels oxydes sur silicium ?

1.2.1 Les critères requis

Les critères à satisfaire sont de deux ordres : structuraux et électroniques. Afin de maintenir une capacité et une épaisseur d'isolant de grille suffisantes, il convient à l'oxyde candidat de vérifier les conditions suivantes :

a) sur le plan structural :

- être thermodynamiquement stable avec le substrat à des températures dépassant 800 °C du fait des procédés technologiques de fabrication des transistors MOS ;
- avoir une interface avec le substrat comprenant un minimum de défauts ;

b) sur le plan électronique :

- avoir une large bande interdite (gap) avec des discontinuités de bandes (offsets) d'au moins 1 eV avec Si afin de garantir le caractère isolant de la jonction oxyde-substrat en assurant une hauteur de barrière suffisante pour les électrons et les trous ;
- avoir une forte constante diélectrique κ pour assurer une réduction suffisante des dimensions ;
- avoir une faible influence sur la mobilité des porteurs dans le canal.

Cependant, comme le montre la figure 1.3, peu d'oxydes à relativement grand gap ont à la fois une forte constante diélectrique, par rapport à celle de la silice, et des discontinuités de bandes avec Si d'au moins 1 eV.

1.2.2 L'oxyde actuel : la silice

La silice amorphe est un excellent oxyde de grille pour les transistors des générations précédentes, tant pour la maîtrise de son dépôt sur Si que pour ses propriétés électroniques très intéressantes. En effet, elle possède un gap de 9.0 eV, une discontinuité de bandes de conduction (resp. de valence) de 4.4 eV avec Si (resp. -3.5 eV) ce qui en font un candidat parfait pour une utilisation en tant qu'isolant de grille. Son seul point faible est sa constante diélectrique (3.9) qui ne permet pas une miniaturisation suffisante.

1.2 Quels oxydes sur silicium ?

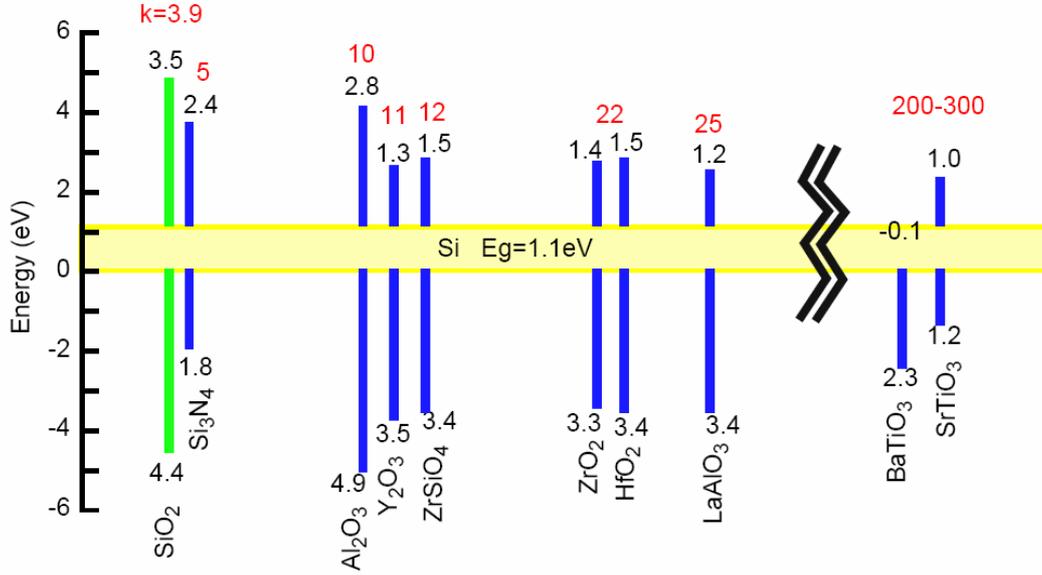


FIG. 1.3 – Constante diélectrique et discontinuités de bandes calculées (modèle du CNL[6, 7]) par rapport au silicium pour différents oxydes. D'après [6].

Afin d'évaluer la minimisation possible en utilisant un matériau high- κ à la place de SiO₂, l'épaisseur d'oxyde équivalente (EOT²) a été définie par la relation (1.3). Il s'agit de l'épaisseur de SiO₂ requise pour avoir la même capacité qu'en utilisant le matériau high- κ .

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} t_{high-\kappa} \quad (1.3)$$

où κ_{SiO_2} et $\kappa_{high-\kappa}$ sont les constantes diélectriques respectives de SiO₂ et du matériau high- κ et $t_{high-\kappa}$ est l'épaisseur du high- κ . Ainsi, un film de 5 nm d'épaisseur d'un matériau high- κ dont la constante diélectrique vaut 25 sera équivalent, en terme de capacité à surface égale, à un film de SiO₂ d'épaisseur (EOT) de 0.78 nm, soit approximativement l'enchaînement de 2.5 tétraèdres SiO₄ de silice.

1.2.3 Quelle stratégie pour le dépôt de l'oxyde high- κ ?

Il existe deux grandes orientations pour la croissance de l'oxyde high- κ : d'une part, la voie "dépôt d'un oxyde amorphe" et d'autre part la voie "épitaxie d'un oxyde cristallin" à plus long terme.

²Equivalent Oxide Thickness.

La stratégie "dépôt d'un oxyde amorphe"

La voie "oxyde amorphe" est la continuité de la technologie "silice" utilisée jusqu'à présent. Il s'agit de remplacer la silice amorphe par un autre oxyde amorphe mais dont la constante diélectrique est plus forte. D'après la figure 1.3, les principaux candidats sont Al_2O_3 , HfO_2 et ZrO_2 . L'avantage de cette stratégie est l'évolution moindre des techniques de déposition à l'échelle industrielle.

Cependant, elle comporte quelques points délicats. Le premier est la difficulté à reproduire une interface abrupte comme dans le cas Si-SiO₂. Dans la plupart des études menées sur la croissance d'un oxyde high- κ sur Si, une couche interfaciale (généralement de la silice ou un silicate) est formée. La conséquence est la réduction de la capacité totale puisqu'on a alors une capacité faible $C_{interface}$ en série avec une capacité beaucoup plus grande $C_{high-\kappa}$ ce qui réduit considérablement la capacité totale C_{tot} (équation (1.4)) et augmente fortement l'EOT (équation (1.5)) :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{high-\kappa}} + \frac{1}{C_{interface}} \quad (1.4)$$

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} t_{high-\kappa} + \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{interface}} t_{interface} \quad (1.5)$$

Par exemple, pour atteindre une EOT de 0.6 nm, il faut 4.5 nm d'un oxyde dont la constante diélectrique vaut 25, sans couche interfaciale. La présence d'une couche interfaciale de 0.6 nm silice, soit 1.5 maille³ dans la direction \vec{c} , doublerait alors l'EOT initialement prévue. Par conséquent, la minimisation, voire l'absence de couche interfaciale à faible constante diélectrique, est impérative pour obtenir des EOT inférieures à 1 nm.

Par ailleurs, il s'agit de réaliser une croissance où la densité d'états d'interface est inférieure à $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ et la densité de charges fixes est inférieure⁴ à $5 \times 10^{10} \text{charges} \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus, un traitement thermique à haute température de l'oxyde peut entraîner une recristallisation, ce qui provoquerait la diffusion d'impuretés et des courants de fuite au niveau des joints de grain.

³Maille α -quartz de SiO₂.

⁴A titre comparatif, HfO₂ ($\kappa = 25$) permet d'atteindre une EOT proche de 1 nm avec une densité de d'états d'interfaces 10 fois plus grande[4].

1.2 Quels oxydes sur silicium ?

La stratégie "épitaxie d'un oxyde cristallin"

L'utilisation d'un oxyde de grille monocristallin adapté en maille au silicium permettrait en premier lieu de réaliser des matériaux d'une grande qualité et des interfaces abruptes comprenant une faible densité de défauts. En outre, des constantes diélectriques beaucoup plus grandes que celles des oxydes amorphes peuvent être atteintes. C'est le cas de SrTiO_3 monocristallin dont la constante diélectrique vaut 300. Cependant, cette stratégie impose de nombreuses contraintes structurales en plus des précédentes contraintes électroniques comme nous allons le voir maintenant.

1.2.4 La voie épitaxie

Nous avons choisi la voie épitaxie pour la croissance de l'oxyde high- κ sur silicium. Ceci nous confronte à de nouvelles contraintes absentes dans les technologies actuelles de dépôt d'oxydes amorphes. De plus, il s'agit de sélectionner le meilleur candidat possible satisfaisant les critères structuraux que nous allons détailler.

Le paramètre de maille

Le matériau high- κ doit avoir un faible désaccord de maille avec le silicium pour espérer réaliser une épitaxie sans défauts avec une interface abrupte et sans états intrinsèques dans le gap du silicium. Le désaccord de maille Δa est défini par la relation (1.6) :

$$\Delta a = \frac{a_{high-\kappa} - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (1.6)$$

où $a_{high-\kappa}$ est le paramètre de maille de l'oxyde high- κ et a_{Si} celui du substrat de silicium.

Il convient d'avoir un désaccord de maille n'excédant pas quelques pourcents afin d'espérer avoir une croissance pseudomorphe de l'oxyde. Ceci signifie que les paramètres de maille de l'oxyde dans le plan orthogonal à la direction de croissance seront contraints à celui du substrat. Ce type de croissance est possible jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle l'oxyde va relaxer pour créer des dislocations, défauts électriquement actifs.

Les différents systèmes possibles

D'un point de vue purement structural, les oxydes à structure cubique sont des candidats particulièrement intéressants. En effet, il existe deux façons d'assurer un faible désaccord de maille avec le substrat de silicium :

- épitaxie "cube sur cube" (figure 1.4-a), qui consiste à faire correspondre directement la maille cubique de l'oxyde avec la maille cubique de Si ;
- épitaxie à 45° (figure 1.4-b), où la maille cubique de l'oxyde est pivotée de 45° autour de l'axe \vec{z} .

Parmi les matériaux pouvant satisfaire une épitaxie "cube sur cube" avec un désaccord de maille inférieur à 3%, BaO et ZrO₂ cristallin sont des candidats potentiels. Cependant, BaO n'est pas thermodynamiquement stable sur Si[8]. ZrO₂ ne présente hélas pas des discontinuités de bandes suffisantes avec Si (figure 1.3).

Parmi les cristaux cubiques permettant une épitaxie à 45°, la famille des pérovskites comporte de nombreux candidats intéressants. Cette famille désigne les minéraux dont la structure est identique à la pérovskite CaTiO₃. Leur formule générale est ABO₃ où A est un cation situé à chaque coin du cube, B un autre cation situé au centre du cube et O occupe le centre de chaque face du cube (figure 1.5).

Les pérovskites sont particulièrement bien adaptées à l'épitaxie par jet moléculaire (MBE⁵). En effet, la structure de ces cristaux peut être considérée comme un empilement de deux types de plans qui peuvent être déposés alternativement :

- AO
- BO₂

comme décrit sur la figure 1.5.

Parmi les pérovskites, SrTiO₃ est très intéressant pour sa très forte constante diélectrique et sa compatibilité structurale avec Si (mismatch de 1.4 % après rotation de 45°). Cependant, sa discontinuité de bandes de conduction avec Si a été calculée comme étant trop faible. D'après Robertson[6], qui l'a calculée dans le cadre du modèle du CNL⁶, elle vaut -0.1 eV. Pour Demkov[9], la structure atomique de l'interface entre SrTiO₃ et Si a une grande influence sur la valeur des discontinuités de bandes. En effet, en utilisant entre autres la méthode du potentiel moyen⁷, il obtient, suivant les structures, une discontinuité de bandes de conduction pouvant aller jusqu'à 0.9 eV, ce qui reste proche de la limite acceptable. Par ailleurs, il a également montré[10] qu'en prenant en compte

⁵Molecular Beam Epitaxy.

⁶Charge Neutrality Level, décrit au chapitre 4.

⁷La méthode du potentiel moyen sera décrite au chapitre 4.

1.2 Quels oxydes sur silicium ?

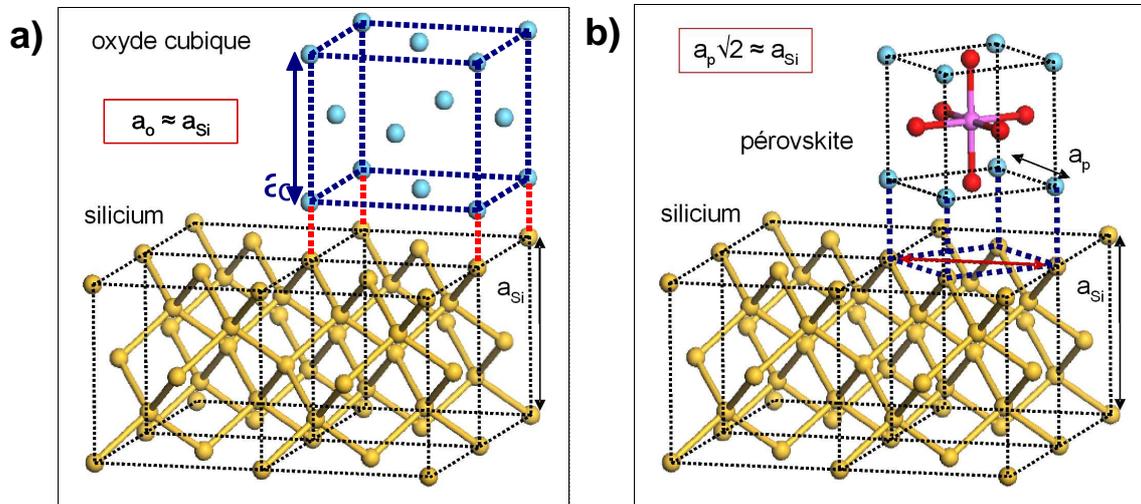


FIG. 1.4 – a) Epitaxie "cube sur cube"; b) Epitaxie à 45°. Le silicium est représenté en jaune.

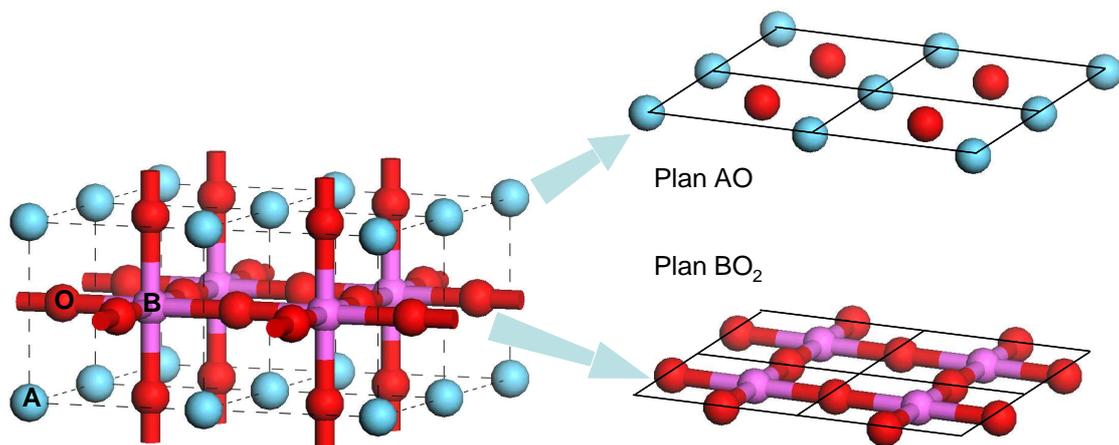


FIG. 1.5 – Structure pérovskite. Les cations sont représentés par les boules bleues et roses et l'oxygène par les boules rouges.

la structure de bandes complexe pour le calcul du CNL, le résultat était compris entre +1.6 et +0.1 eV. Cette dernière valeur est en accord avec les résultats expérimentaux[11]. Först et al. ont également montré[12], en utilisant la méthode du potentiel moyen, que la valeur des discontinuités de bandes dépendait fortement de l'interface considérée. Pour une interface sans oxygène ($\text{Sr}_{0.5}$), la valeur obtenue est +0.1 eV et s'élève à +1.2 eV pour une interface oxydée ($\text{Sr}_{0.5}\text{O}$). Il est donc délicat de conclure sur l'utilisation possible de SrTiO_3 en tant qu'oxyde de grille sur Si.

En revanche, LaAlO_3 semble beaucoup plus prometteur comme nous allons le voir à présent.

1.3 Le système visé : LaAlO_3

En accord avec nos collaborateurs, le choix s'est porté sur LaAlO_3 puisqu'il satisfait de manière plus franche que les autres oxydes high- κ conventionnels les critères électroniques et structuraux présentés précédemment.

1.3.1 Des propriétés intéressantes

Dans la famille des pérovskites, LaAlO_3 est le candidat le plus intéressant pour remplacer SiO_2 en tant qu'oxyde de grille. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- κ vaut 24 en phase amorphe[13, 14] et cristalline ;
- le gap vaut 6.2 eV en phase amorphe[15][16] et 5.6 eV en phase cristalline[17] ;
- en phase amorphe, les discontinuités de bandes de conduction (resp. de valence) avec Si ont été mesurées à +1.8 eV (resp. -3.2 eV)[15] et plus récemment à +2.0 eV (resp. -3.2 eV)[16] ;
- le mismatch avec Si est de -0.7 %, après une rotation de 45° autour de la direction [001] ; ce mismatch diminue avec l'augmentation de la température.

Par ailleurs, LaAlO_3 est stable à l'atmosphère et vis à vis du Si lors de traitements thermiques à haute température (son point de fusion est situé au dessus de 2000 °C). Ainsi, Klenov et al.[21] ont réussi à réaliser l'épitaxie de Si sur LaAlO_3 et ont démontré que l'interface "inverse" Si/ LaAlO_3 était abrupte et stable jusqu'à 1000 °C.

1.3 Le système visé : LaAlO₃

1.3.2 Structure cristallographique

LaAlO₃ possède une structure rhomboédrique ($R\bar{3}c$), pseudo-cubique, à température ambiante avec un paramètre de maille $a = 5.37 \text{ \AA}$ et $c = 13.15 \text{ \AA}$ [4]. A 530 °C, LaAlO₃ subit une transition de phase du second ordre[18] vers une structure cubique ($Pm\bar{3}m$) (figure 1.6) de paramètre de maille $a = 3.79 - 3.81 \text{ \AA}$ [19][20]. Dans notre cas, la croissance est effectuée à des températures supérieures à la température de transition, c'est pourquoi nous considérerons uniquement la phase cubique de LaAlO₃ dans la suite de ce travail.

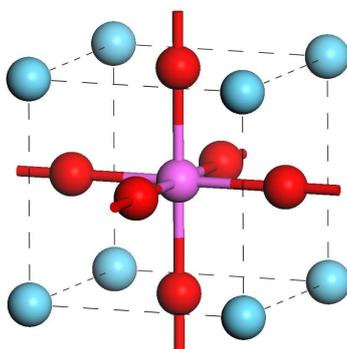


FIG. 1.6 – Structure cristalline de LaAlO₃ en phase cubique. Les boules bleues, roses et rouges représentent respectivement les atomes La, Al et O.

Les atomes La (de degré d'oxydation +III) ont 12 O (-II) premiers voisins tandis que les atomes Al (+III) ont 6 O premiers voisins (Al est situé au centre d'un octaèdre d'oxygènes). Nous verrons au chapitre 3 que les liaisons La-O sont plutôt de caractère ionique dans ce matériau.

1.3.3 Résultats expérimentaux sur la croissance de LaAlO₃ sur Si(001)

LaAlO₃ a rapidement été considéré comme très prometteur parmi les matériaux high- κ potentiellement intéressants. Toutefois, bien que sa croissance en phase amorphe ait été réalisée, aucun groupe n'a, à l'heure actuelle, réussi à épitaxier un monocristal de LaAlO₃ sur Si. Dans cette partie, nous allons présenter un état des lieux des résultats obtenus sur le dépôt de LaAlO₃ amorphe et sur les tentatives effectuées par les différents groupes pour l'épitaxie sur Si.

Dépôts amorphes

Les travaux de Edge[15] visaient à l'origine l'épitaxie de LaAlO_3 cristallin par MBE mais n'ont montré que des résultats sur LaAlO_3 amorphe avec une très fine couche interfaciale de SiO_2 (0.2 Å). Ils ont cependant permis de mesurer expérimentalement les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 . Les valeurs obtenues sont +1.8 eV pour les bandes de conduction et -3.2 eV pour les bandes de valence. Ces résultats ont été confirmés par les récentes mesures d'Afanas'ev[16] qui trouve une discontinuité de bandes de conduction de +2.0 eV sur du LaAlO_3 amorphe avec et sans couche interfaciale de SiO_2 .

Le groupe du Tokyo Institute of Technology a réussi à déposer du LaAlO_3 amorphe sur Si. La constante diélectrique obtenue est de 21 pour un film de 25 nm d'épaisseur et 25 pour une épaisseur de 80 nm. Ils ont pu ainsi obtenir une EOT de 2.3 nm avec des courants de fuite de 1 A.cm^{-2} à 1 V pour des échantillons non recuits. Les courants de fuite diminuent de 8 ordres de grandeur après un recuit à 800 °C sans recristallisation[22].

Le groupe de l'Université de Nanjing a obtenu par PLD⁸ et LMBE⁹ du LaAlO_3 et du LaAlO_xN_y amorphes. Avec LaAlO_3 , ils atteignent une EOT de 4.5 nm et une constante diélectrique entre 25 et 27[23]. La grande EOT est causée par la présence d'un silicate de La interfacial de 2.8 nm d'épaisseur. En revanche, avec LaAlO_xN_y , il n'y a pas de couche interfaciale, l'azote empêchant la diffusion de l'oxygène, et une EOT de 1.1 nm a été obtenue[24]. Les courants de fuite sont de $7.4 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ à 1 V, soit 1000 fois moins que pour une épaisseur équivalente de SiO_2 [25]. Ce groupe a montré enfin que l'augmentation de la pression d'oxygène provoquait l'augmentation de l'EOT et réduisait les courants de fuite par la recroissance d'une couche de SiO_2 interfaciale[26].

Yan et al.[27] de l'Université de Beijing ont réussi à obtenir une couche de LaAlO_3 amorphe avec une constante diélectrique de 14.2, une EOT de 1.44 nm et des courants de fuite de $2.3 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Pour des couches de 2, 5, 12 et 50 nm d'épaisseur, la constante diélectrique respective est de 5.2, 9.4, 12.5 et 23.1. La première raison pouvant expliquer la dépendance de la constante diélectrique en fonction de l'épaisseur est l'influence plus importante d'une couche interfaciale de faible constante diélectrique sur les couches les plus minces. La seconde raison est que la couche déposée serait composée de phases Al_2O_3 et La_2O_3 au lieu de LaAlO_3 . Devine[28] a montré que dans un composé $(\text{La}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ amorphe déposé par pulvérisation, pour $x > 0.61$, la constante diélectrique ne dépasse pas 13.4. Yan et al[29] ont utilisé une couche d'accroche d'alumine (1.5 nm d'épaisseur) entre LaAlO_3 et Si. Bien qu'ils n'aient pas résolu le problème de la dépendance en épaisseur de

⁸Pulse Laser Deposition.

⁹Laser Molecular Beam Epitaxy.

1.3 Le système visé : LaAlO₃

la constante diélectrique, ils obtiennent une valeur de 23.4 pour une épaisseur de 10.5 nm de LaAlO₃, ce qui est près de 2 fois plus qu'auparavant. Cependant, pour une épaisseur de 3.5 nm de LaAlO₃, la constante diélectrique vaut 14.4 et l'EOT est de 1.39 nm.

Epitaxie

Le groupe de Beijing s'est également intéressé à l'épitaxie de LaAlO₃ cristallin. Cependant, ils n'ont pas réussi à réaliser l'épitaxie directe sur Si. Xiang et al.[30] ont utilisé des couches d'accroche de SrO et SrTiO₃ sur Si. Par ablation laser entre 600 et 830 °C, ils ont obtenu des couches de bonne cristallinité mais sans interfaces abruptes. La réaction de SrO avec le substrat a formé un silicate de strontium d'environ 7 nm d'épaisseur. Dans le cas de la couche SrTiO₃, cette dernière est séparée du substrat par une couche de SiO_x de 5 nm d'épaisseur.

Nos collaborateurs du LEOM¹⁰ ont réussi à faire croître LaAlO₃ sous plusieurs formes par MBE. Tout d'abord, ils ont montré qu'il était nécessaire d'avoir une température entre 600 et 700 °C pour assurer une bonne qualité cristalline de LaAlO₃[4, 31]. Cependant, la croissance avec une interface naturelle¹¹ a donné d'une part des silicates à l'interface quand la température dépassait 450 °C et d'autre part une couche amorphe en dessous de 450 °C. La meilleure constante diélectrique obtenue est de 12.9. Ils ont ensuite obtenu des résultats plus encourageants en utilisant une couche interfaciale Sr_{0.5}O sur Si(001) en dessous de 450 °C pour éviter la formation de silicates[32]. Dans ces conditions, la couche de LaAlO₃ était formée de petits domaines monocristallins (de quelques nm) dans une matrice amorphe[31]. Enfin, la dernière piste envisagée depuis 2005 et présentée à la fin de ce travail consiste à utiliser une couche d'accroche d'alumine en phase γ . En effet, ce matériau est stable sur Si à des températures élevées (autour de 800 °C), a une structure cristalline cubique avec un faible désaccord de maille avec Si ($\simeq 3$ %) et est isolant. Les derniers résultats (début 2006) sont prometteurs et montrent qu'il est possible d'obtenir une couche pseudomorphe d'alumine pouvant servir de point de départ pour reprendre la croissance de LaAlO₃[33].

Ces multiples résultats sont encourageants car ils montrent qu'il est possible de faire croître LaAlO₃ cristallin sur Si à condition de maîtriser les phénomènes à l'interface. C'est dans ce contexte d'épitaxie de LaAlO₃ sur Si avec une interface directe que nous avons débuté ce travail de thèse. Notre objectif est donc la détermination de la meilleure interface possible et réalisable entre LaAlO₃ et Si(001).

¹⁰Laboratoire d'Electronique d'Optoélectronique et Microsystèmes, Ecole Centrale de Lyon.

¹¹Fin 2004.

1.3.4 Etat de l'art sur l'étude théorique du système $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$

Il existe très peu d'études théoriques portant sur le système LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. Comme l'épitaxie de LaAlO_3 n'a pas été réalisée à l'heure actuelle, ces études ont une vocation prédictive pour différentes grandeurs comme la constante diélectrique, les interfaces possibles et les discontinuités de bandes avec Si.

Robertson[6] a été le premier à calculer une valeur de discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 en utilisant le modèle du CNL. Toutefois, les valeurs obtenues (+1.0 eV de discontinuités de bandes de conduction[7]) souffrent de l'imprécision quant à la valeur elle-même du CNL calculée pour ce matériau. Nous verrons au chapitre 4 que la gamme de discontinuités de bandes obtenues avec ce modèle va de +1.0 eV[7] à +3.5 eV suivant la valeur calculée pour le CNL. Robertson propose dans une étude plus récente trois structures atomiques d'interfaces, non relaxées, entre $\text{Si}(001)$ et LaAlO_3 [35]. Ces interfaces théoriques sont élaborées à partir de règles de comptage d'électrons afin d'assurer leur neutralité. Nous les détaillerons, ainsi que les résultats que nous avons obtenus en les relaxant, au chapitre 5.

Knizhnik et al.[36] ont proposé une étude théorique d'interfaces directes entre Si et LaAlO_3 . En utilisant la DFT¹², ils ont calculé les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 pour chacune de leurs interfaces ainsi que la constante diélectrique (29 contre 24[13, 14]). Les valeurs de discontinuités de bandes de conduction obtenues, déduites des discontinuités de bandes de valence, sont comprises entre +2.0 eV et +3.6 eV. Les interfaces proposées explorent plusieurs stœchiométries afin de supprimer le dipôle dans la tranche de LaAlO_3 modélisée. Ceci est obtenu en transférant des atomes du dessus de la couche vers le dessous, créant deux interfaces chargées. Ce type de construction offre l'avantage de comparer des énergies d'interfaces mais à notre avis, ces dernières restent théoriques et nous semblent refléter faiblement ce qui peut se produire expérimentalement. Toutefois, d'après Knizhnik et al. l'interface de stœchiométrie LaO est la plus favorable en énergie et conduit à la valeur de discontinuités de bandes la plus proche du résultat expérimental.

Först et al.[37] ont étudié en DFT l'adsorption de La sur une surface $\text{Si}(001)-(2\times 1)$ en vue de proposer une stœchiométrie idéale pour réaliser l'épitaxie de LaAlO_3 sur Si. L'objectif était de construire une interface directe à base de La, comme ils l'avaient fait pour le strontium[12, 38] pour l'interface entre SrTiO_3 et Si. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de déposer une couche $\text{La}_{0.33}$ (construite sur la base de paires de La)

¹²Density Functional Theory, présentée au chapitre 2.

1.4 Conclusions actuelles

sur Si pour former une interface neutre et isolante. Nous reprendrons ces résultats pour calculer les discontinuités de bandes au chapitre 5. De plus, Först et al.[39], en se basant sur les résultats expérimentaux de Klenov[21], ont calculé les propriétés électroniques de plusieurs structures correspondant à l'interface "inverse" formée par l'épitaxie de Si sur LaAlO₃. Le résultat important est que l'interface présente des arrangements de paires de rangées de La, dans l'esprit de leur précédente étude[37]. Ils ne proposent pas de valeurs de discontinuités de bandes mais soulignent que ces interfaces sont chargées et que cela nuit à leurs propriétés isolantes. Afin de s'affranchir de ce problème et retrouver la neutralité de l'interface, ils proposent de doper la surface de Si avec de l'aluminium.

1.4 Conclusions actuelles

Le remplacement de SiO₂ par un matériau high- κ est nécessaire pour les technologies sub-45nm. Les pistes actuellement développées par l'industrie se concentrent sur le dépôt d'oxydes amorphes tels que HfO_xSi_yN_z et ZrO₂. Toutefois, des limitations structurales et électroniques persistent et vont nécessiter une nouvelle stratégie à plus long terme.

La voie épitaxie a été lancée en 1998 par le succès de la croissance de SrTiO₃ sur Si[40]. Cependant, le meilleur candidat à l'heure actuelle, LaAlO₃, n'a toujours pas été épitaxié sous forme monocristalline sur Si avec une interface abrupte. Les premières études théoriques se sont d'abord orientées vers le calcul des discontinuités de bandes entre Si et LaAlO₃ dans un but prédictif. Cependant, les valeurs obtenues sont comprises dans une large gamme de plusieurs eV. Avec le développement des ressources informatiques, plusieurs constructions théoriques complexes d'interfaces sont apparues sans pour autant apporter de réponse définitive aux problèmes rencontrés par les expérimentateurs.

Ce travail a pour vocation, certes ambitieuse, d'apporter aux expérimentateurs les orientations favorisant la croissance de LaAlO₃ monocristallin avec la meilleure interface possible tout en obtenant les meilleures propriétés électroniques.

Chapitre 2

L'outil théorique d'étude de structure électronique

2.1 Introduction

La description des propriétés structurales et électroniques d'un système solide dans le cadre d'une approche *ab initio* est fondée sur la détermination de son état fondamental en mécanique quantique, associé aux électrons et noyaux composant ce système. Nous rappellerons d'abord dans ce chapitre les caractéristiques générales du problèmes à N corps avant de présenter sa résolution dans le cadre d'une théorie puissante, la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)¹.

Nous aborderons ensuite les techniques employées pour l'application pratique de la DFT au cas des solides périodiques en vue de son implémentation informatiques. Nous consacrerons enfin une partie à la description des deux codes que nous avons utilisés dans ce travail. Les paramètres les plus importants seront alors détaillés et nous terminerons ce chapitre par la comparaison de ces deux outils informatiques pour montrer leur complémentarité dans le cadre de notre étude de systèmes complexes.

2.2 Préambule

Compte tenu de la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux atomiques, nous pouvons nous placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer

¹Density Functional Theory.

qui permet de séparer l'étude de leurs propriétés dynamiques. Cette approximation considère les noyaux comme des ions dont les positions sont fixées. Il s'agit dès lors de résoudre un problème à N_e électrons dans un ensemble d'ions fixes.

Plutôt que de résoudre directement l'équation de Schrödinger, l'état fondamental des N_e électrons peut être obtenu par la minimisation d'une fonctionnelle de l'énergie de ces N_e électrons. L'énergie électronique est, *a priori*, une fonctionnelle de la fonction d'onde des N_e électrons du système. Nous allons voir que grâce au théorème de Hohenberg et Kohn[41], cette énergie peut être reformulée comme une fonctionnelle de la densité d'électrons. De plus, dans le formalisme de Kohn et Sham[42], cette énergie électronique apparaît comme une fonctionnelle de fonctions d'ondes à un seul électron, indépendant des autres. Le formalisme de Kohn-Sham sera celui utilisé dans ce travail. Il est important que préciser que les électrons décrits par ce formalisme sont en fait des particules fictives, fruits d'une construction mathématique. Néanmoins, ceci permet de décrire correctement la densité et l'énergie électronique dans l'état fondamental.

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Afin d'obtenir l'état fondamental d'un système de N_i noyaux et N_e électrons en interaction, il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

où $H(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est l'opérateur Hamiltonien du système, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde des N_i noyaux et N_e électrons en interaction et E la valeur propre associée.

En dehors de toute approximation, l'expression de H est celle donnée par l'équation (2.2) :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_i(\mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

où $T_i(\mathbf{R})$ et $U_{ii}(\mathbf{R})$ sont les opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle pour les noyaux, $T_e(\mathbf{r})$ et $U_{ee}(\mathbf{r})$ sont les opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle pour les électrons et $U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est l'opérateur d'interaction électrostatique entre électrons et noyaux. La notation \mathbf{R} est une abréviation pour les positions de tous les noyaux ($R_{\kappa\alpha}$, pour $\alpha = 1, 2, 3$ et $\kappa = 1, \dots, N_i$), tandis que \mathbf{r} est une abréviation pour les positions de tous les électrons ($r_{j\alpha}$, pour $\alpha = 1, 2, 3$ et $j = 1, \dots, N_e$).

2.2 Préambule

Les différents termes dans l'équation (2.2) ont pour expressions détaillées² :

$$T_i(\mathbf{R}) = - \sum_{\kappa} \frac{1}{2M_{\kappa}} \nabla_{\mathbf{R}_{\kappa}}^2 \quad (2.3)$$

$$U_{ii}(\mathbf{R}) = + \sum_{\kappa < \kappa'} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{|\mathbf{R}_{\kappa} - \mathbf{R}_{\kappa'}|} \quad (2.4)$$

$$T_e(\mathbf{r}) = - \sum_j \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 \quad (2.5)$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = + \sum_{i, \kappa} \frac{Z_{\kappa}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\kappa}|} \quad (2.7)$$

où M_{κ} est la masse du noyau κ exprimée en unités atomiques.

En se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les masses des noyaux sont très grandes devant celle des électrons, ce qui permet de traiter l'opérateur T_i (2.3) comme une perturbation. On peut alors exprimer le Hamiltonien comme suit :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + T_i(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

où

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Le Hamiltonien non perturbé H_{e+i} ne contient pas d'opérateurs différentiels par rapport aux positions atomiques. Ainsi, les positions atomiques peuvent être considérées non plus comme des variables quantiques mais classiques. Le problème devient alors la recherche de la solution du système électronique où les positions atomiques sont devenues des paramètres du Hamiltonien. On peut interpréter ceci par l'adaptation instantanée et adiabatique des électrons aux positions des noyaux. Nous sommes tout à fait dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

²Dans ce chapitre, $m_{e^-} = |e^-| = 1$.

Le Hamiltonien H_{e+i} vérifie l'équation de Schrödinger suivante pour un ensemble donné de positions atomiques :

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{e+i}(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

où E_{e+i} est appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système et $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde pour l'ensemble donné de positions atomiques.

Puisque les positions atomiques sont des paramètres fixés dans l'équation (2.10), nous pouvons décomposer H_{e+i} :

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

où la partie électronique du Hamiltonien est définie par :

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

De même, l'énergie de l'état fondamental du système E_{e+i} peut être séparée en :

$$E_{e+i}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + E_{ii}(\mathbf{R}) \quad (2.13)$$

où $E_{ii}(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle des ions et $E_{el}(\mathbf{R})$ est l'énergie des électrons en présence des ions. $E_{ii}(\mathbf{R})$ est formellement équivalente à l'opérateur $U_{ii}(\mathbf{R})$ qui se réduit alors à un scalaire. L'expression de E_{el} est :

$$E_{el}(\mathbf{R}) = K_e(\mathbf{R}) + E_{ee}(\mathbf{R}) + E_{ei}(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

où $K_e(\mathbf{R})$ est l'énergie cinétique des électrons, $E_{ie}(\mathbf{R})$ est l'énergie d'interaction électron-électron et $E_{ie}(\mathbf{R})$ est l'énergie d'interaction électron-ion pour un ensemble donné de positions atomiques. Or, le terme $E_{ii}(\mathbf{R})$ de l'équation (2.13) est fixé pour un ensemble donné de positions atomiques. Par conséquent, $E_{el}(\mathbf{R})$ est la seule inconnue qui reste. Pour la suite, nous considérons que la dépendance en \mathbf{R} est implicite.

2.2.2 Le principe variationnel

Comme nous l'avons vu précédemment, après la reformulation du problème à N_e électrons, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger 2.15.

2.2 Préambule

$$H_{el}(\mathbf{r}) = E_{el}\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

La fonction d'onde à N_e électrons $\varphi(\mathbf{r})$, solution de l'équation (2.15) est choisie de manière à satisfaire la condition de normalisation :

$$\int |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1 \quad (2.16)$$

De plus, $\varphi(\mathbf{r})$ doit être antisymétrique par rapport à la permutation de 2 électrons. Aussi, pour toute paire d'électrons i et j :

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.17)$$

Au lieu de résoudre directement l'équation (2.15), il est plus intéressant d'utiliser la méthode variationnelle. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que H_{el} possède une valeur propre minimale E_{el} et que la valeur moyenne d'un opérateur ne peut pas être inférieure à sa valeur propre minimale. En d'autres termes, nous pouvons écrire :

$$E_{el} \leq E_{el}[\varphi] = \langle \varphi | H_{el} | \varphi \rangle \quad (2.18)$$

où $E_{el}[\varphi]$ est une fonctionnelle de l'énergie électronique. La fonction d'onde de l'état fondamental φ_0 est un point stationnaire de la fonctionnelle de l'énergie $E_{el}[\varphi]$ si :

$$|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\delta\varphi\rangle \quad (2.19)$$

alors

$$E_{el}[\varphi] = E_{el} + \sigma[(\delta\varphi)^2] \quad (2.20)$$

Maintenant que nous avons défini les bases du problème de N_e électrons en interaction, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet de réduire le problème initial en un ensemble d'équations à une seule particule. Cette approche est celle utilisée dans cette thèse à travers les codes de calcul ABINIT[43] et SIESTA[44, 45] rendant son implémentation possible.

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Au lieu de chercher directement la fonction d'onde à N_e électrons du système, la DFT utilise une autre approche. Elle considère la densité électronique comme quantité fondamentale du problème. Ceci a pour conséquence la réduction du problème de $3 \times N_e$ à 3 variables d'espace.

Tout d'abord, nous allons expliquer comment passer du problème de N_e électrons en interaction à un problème ne faisant intervenir que la densité électronique. Ensuite, nous montrerons que cette densité électronique peut être déduite de l'étude d'un système de particules fictives indépendantes.

2.3.1 Le théorème de Hohenberg et Kohn

Les bases de la DFT, que nous allons présenter, ont été élaborées par Hohenberg et Kohn en 1964[41].

Soit un ensemble de Hamiltoniens ayant tous les mêmes opérateurs énergie cinétique T_e et interaction électron-électron U_{ee} , mais qui diffèrent par leur potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ ³ :

$$H_{el,V} = T_e + U_{ee} + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Le théorème de Hohenberg et Kohn peut être formulé comme suit :

La densité $n(\mathbf{r})$ dans l'état fondamental du système à N_e électrons détermine de manière univoque le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ à une constante près.

La démonstration de ce théorème dans le cas de solides périodiques infinis n'entre pas dans le cadre de ce travail et le lecteur peut se rapporter à la référence [46] pour une étude approfondie.

Puisque la densité définit de manière univoque le potentiel extérieur⁴, le Hamiltonien $H_{el,V}$ peut être déterminé. De plus, toutes les quantités pouvant *a priori* être déduites quand $H_{el,V}$ est fixé (comme par exemple les fonctions d'ondes, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron) peuvent désormais être exprimées sous la forme de fonctionnelles de la densité.

³ $V_{ext}(\mathbf{r})$ est généralement un potentiel à une seule particule.

⁴La constante peut être définie en prenant comme référence $V(\infty) = 0$.

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

En combinant ce résultat avec le principe variationnel, la recherche de l'état fondamental pour le problème à N_e électrons peut être reformulée en termes de la densité. Ainsi l'énergie totale peut être exprimée comme suit :

$$E_{el,V} = \min_{\varphi} \{ \langle \varphi | H_{el,V} | \varphi \rangle \} = \min_n \{ \min_{\varphi \rightarrow n} \{ \langle \varphi | H_{el,V} | \varphi \rangle \} \} \quad (2.22)$$

$$= \min_n \left\{ \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \min_{\varphi \rightarrow n} \{ \langle \varphi | T_e + U_{ee} | \varphi \rangle \} \right\} \quad (2.23)$$

$$= \min_n \left\{ \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \right\} \quad (2.24)$$

où nous avons introduit $F[n]$, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, définie par :

$$F[n] = \min_{\varphi \rightarrow n} \{ \langle \varphi | T_e + U_{ee} | \varphi \rangle \} \quad (2.25)$$

Par conséquent, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient à minimiser la fonctionnelle de la densité électronique donnée par la relation (2.26) :

$$E_{el,V}[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (2.26)$$

en vérifiant que l'intégrale de la densité donne le nombre correct d'électrons. Toutefois, bien qu'il ait été prouvé que $F[n]$ existe, sa forme reste assez vague.

2.3.2 Le formalisme de Kohn-Sham

Kohn et Sham[42] ont proposé un formalisme permettant de séparer la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn en plusieurs parties simplifiant son implémentation. La technique de Kohn-Sham repose sur la supposition suivante.

Tout d'abord, introduisons un système de particules indépendantes dans un potentiel extérieur V_s . Le Hamiltonien H_s est donné par :

$$H_s = T_e + V_s(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

où l'interaction particule-particule U_{ee} est nulle et la densité est $n(\mathbf{r})$.

L'état fondamental d'un tel système est décrit par une fonction d'onde φ_s obtenue comme un déterminant de Slater d'orbitales ψ_i , satisfaisant les équations :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

tandis que la densité électronique est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

En appliquant le théorème de Hohenberg et Kohn à ce système de particules indépendantes, nous déduisons qu'il existe au plus un potentiel extérieur, V_s (à une constante près), qui génère la densité n . Pour une densité donnée, toutes les observables du système sont déterminées et en particulier $T_s[n]$ et $E_s[n]$ correspondent à :

$$T_s[n] = \sum_i^{occ} -\frac{1}{2} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

$$E_{el,s}[n] = T_s[n] + \int V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

La fonctionnelle $T_s[n]$ est l'énergie cinétique de Kohn-Sham. C'est également la fonctionnelle de HK $F[n]$ dans le cas où $U_{ee} = 0$. Elle satisfait :

$$T_s[n] = \min_{\varphi \rightarrow n} \{\langle \varphi | T_e | \varphi \rangle\} \quad (2.32)$$

La densité dans l'état fondamental du système précédent, normalisée à N_e , est aussi solution des équations d'Euler-Lagrange suivantes :

$$0 = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} (E_s[n] - \mu_s [\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N_e]) \quad (2.33)$$

$$= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_s(\mathbf{r}) - \mu_s \quad (2.34)$$

Revenons maintenant au système réel avec interactions, pour lequel la fonctionnelle de l'énergie s'écrit :

$$E_{el,v}[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (2.35)$$

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

et définissons la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}[n] = F[n] - \frac{1}{2} \int \frac{n_\varphi(\mathbf{r}_1)n_\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - T_s[n] \quad (2.36)$$

Comme $T_s[n]$ n'est définie que pour les densités dans l'état fondamental de systèmes sans interactions, nous supposons dès lors que pour toute densité dans l'état fondamental, n , d'un système avec interactions, il existe un système sans interactions avec la même densité dans l'état fondamental n . Dans le cadre de cette supposition, l'équation d'Euler-Lagrange pour le système avec interactions est donnée par :

$$0 = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} (E_{el,V}[n] - \mu[\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N_e]) \quad (2.37)$$

$$= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \quad (2.38)$$

où le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.39)$$

et le potentiel de Hartree correspond à :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.40)$$

En comparant les équations (2.34) et (2.38), nous déduisons que le système sans interactions donnera la même densité que le système avec interactions pourvu que :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

En suivant la procédure précédente, le problème réel à N_e électrons en interaction a été calqué sur un autre problème de particules indépendantes, avec la même densité, exacte, dans l'état fondamental.

Dans la pratique, cette densité peut être obtenue à partir de l'ensemble des fonctions d'ondes à une particule, solution du système d'équations (2.28), (2.29) et (2.41) qui peut être résolu de manière auto-cohérente :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.43)$$

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.44)$$

tout en vérifiant les conditions d'orthonormalisation des fonctions d'ondes à une particule :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.45)$$

Toutefois, l'énergie électronique dans l'état fondamental (2.26) n'est pas égale à la somme des énergies propres des particules indépendantes fictives. Cette somme compte deux fois les effets des interactions électron-électron. On a en fait :

$$E_{el} = \sum_i^{occ} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n_\varphi(\mathbf{r}_1)n_\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[n] - \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

Il est important de noter que la forme du potentiel d'échange-corrélation à prendre en compte reste inconnue, comme celle de $E_{xc}[n]$. Dans la pratique, $E_{xc}[n]$ doit être évaluée par une approximation. Dans la partie suivante, nous présenterons brièvement quelques approximations, dont la plus utilisée est l'approximation de la densité locale (LDA)⁵.

2.3.3 Approximation de l'énergie d'échange-corrélation

L'approximation de la densité locale

Comme nous venons de le voir, la forme exacte de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation n'est pas connue. Dans la pratique, $E_{xc}[n]$ doit être approchée. Nous présentons dans cette partie l'approximation que nous allons utiliser dans la suite de ce travail : l'approximation de la densité locale (LDA).

⁵Local Density Approximation.

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

D'après le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité en tout point. L'approximation de la densité locale suppose que :

- l'énergie d'échange-corrélation par particule au point \mathbf{r} , $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, ne dépend que de la densité en ce point ;
- l'énergie d'échange-corrélation est égale à $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ qui est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$ dans un environnement neutralisant.

On peut alors écrire :

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.47)$$

où $\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$ vaut :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (2.48)$$

La forme de $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ utilisée dans les calculs peut être obtenue de différentes manières. On peut se rapporter aux valeurs obtenues par Ceperley-Alder[47] issues de simulations Monte-Carlo de l'énergie d'un gaz homogène d'électrons. A des fins pratiques, ces résultats ont été interpolés[48, 49, 50] pour donner une expression analytique de $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ comme fonction de $n(\mathbf{r})$. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons l'énergie d'échange-corrélation approchée par la paramétrisation de Teter-Pade[50].

La LDA est une approximation assez grossière mais qui a l'avantage d'être simple. De plus, ses performances permettent de décrire correctement de nombreuses propriétés structurales et dynamiques[46] comme les longueurs et angles de liaisons (à quelques pourcents près) et les fréquences de phonons (généralement à 5-10 % près). Des exceptions connues sont l'énergie de cohésion et la susceptibilité diélectrique[46].

Autres approximations possibles

Nous évoquons ici brièvement les autres approximations de l'énergie d'échange-corrélation.

Une première alternative est l'approximation du gradient généralisé (GGA⁶). L'idée est de construire une fonctionnelle "semi-locale" qui ne dépend pas que de la densité en

⁶Generalized Gradient Approximation.

\mathbf{r} mais aussi de son gradient (à différents ordres possibles). Cette approximation peut améliorer la description des longueurs de liaisons et des paramètres de maille. La correction sur la constante diélectrique est minimale[46]. La GGA reste une approximation quasi-locale qui ne prend pas en compte la dépendance de la densité à grande échelle dans $E_{xc}[n]$.

D'autres fonctionnelles moins utilisées existent[46], comme l'approximation de la densité moyenne (ADA⁷) ou l'approximation de la densité pondérée (WDA⁸) mais les décrire sortirait du cadre de ce travail.

2.3.4 Le calcul de la bande interdite

Le plus grand inconvénient de la DFT est sa difficulté à reproduire la bande interdite (gap) des semi-conducteurs et isolants avec précision. En effet, comme le montre la figure 2.1, la DFT⁹ sous-estime généralement le gap de 30 à 50 %. L'erreur apportée par la DFT réside dans sa difficulté à décrire précisément les états inoccupés.

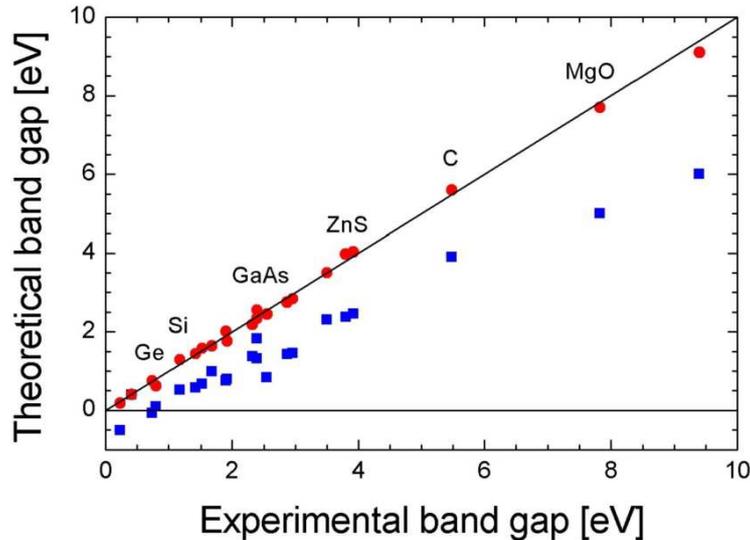


FIG. 2.1 – Comparaison entre les valeurs théoriques du gap calculées en LDA (carrés bleus) et GW (ronds rouges) et la valeur expérimentale (ligne droite noire). D'après [51].

Cependant, il est possible, grâce à l'approximation GW, d'apporter aux bandes de

⁷Average Density Approximation.

⁸Weighted Density Approximation.

⁹L'énergie d'échange-corrélation est ici calculée dans le cadre de la LDA.

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

valence et de conduction proches du gap la correction suffisante pour retrouver un gap proche de la valeur expérimentale (à quelques pourcents près). Cette approximation est basée sur le concept de quasiparticules.

Tout d'abord, nous savons que dans un système réel, les électrons sont corrélés par l'interaction de Coulomb. Il s'agit d'une interaction forte, reliant chaque électron à tous les autres. Il est possible de se ramener à un système de particules quasiment indépendantes en définissant le concept de quasiparticule. Lorsqu'on ajoute un électron dans le système, l'interaction répulsive de Coulomb crée un trou autour de cet électron. De même, lorsqu'on enlève un électron du système, son trou de Coulomb disparaît. Par rapport à l'état fondamental à N_e électrons, l'ajout (resp. le retrait) d'un électron crée (resp. annihile) un ensemble formé par l'électron lui-même et son trou de Coulomb associé, de charge positive. Cet ensemble peut-être considéré comme une quasiparticule. Puisque le trou de Coulomb réduit la charge totale de la quasiparticule, l'interaction effective entre quasiparticules est écrantée et elle est beaucoup plus faible que celle des électrons. Les quasiparticules sont alors considérées comme étant presque indépendantes.

Dans le formalisme des quasiparticules, les énergies et les fonctions d'ondes sont obtenues grâce à l'équation de Dyson :

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\right\}\psi_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i)\psi_i(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

où Σ_{xc} est appelé l'opérateur self-énergie d'échange-corrélation. L'équation (2.49) ressemble fortement à l'équation de Kohn-Sham. L'approximation *GW* réside dans la restriction au premier terme d'une expansion de Σ_{xc} en termes de la fonction de Green à une particule (*G*) et de l'interaction de Coulomb écrantée (*W*). Il est également possible de prendre en compte des corrections de vertex[52] (*GWT*) dans le calcul de *W*, ce qui améliore la précision du calcul *GW* standard.

Dans le cas de Si[52, 53], l'effet des corrections apportées par l'approximation *GW* aux énergies des états occupés obtenues en LDA est principalement un décalage de 0.2 à 0.4 eV du haut de bande de valence (par dilatation de la largeur des bandes de valence). Toutefois, les corrections apportées par *GWT* réduisent ce décalage à 0.01 à 0.07 eV[52, 53] par rapport à la LDA. La position du haut de la bande de valence telle qu'obtenue en LDA peut donc être considérée comme valable pour le calcul futur des discontinuités de bandes. La correction *GW* sur le gap, c'est à dire sur le bas de la bande de conduction, se ramène finalement à un décalage en bloc des bandes de conduction de manière à obtenir le gap expérimental.

Dans le cas des pérovskites, aucune étude n'a été publiée pour LaAlO_3 sur les corrections GW et GWT du gap théorique et de la position du haut de la bande de valence. Nous avons tenté de calculer ces corrections en utilisant l'implémentation de l'approximation GW dans ABINIT[43] mais nous utilisons des pseudopotentiels trop complexes (pseudopotentiels HGH¹⁰ avec plusieurs orbitales de même nombre quantique angulaire par atome) pour cette implémentation. De plus, pour LaAlO_3 , les pseudopotentiels Troullier-Martins[55] autorisant le calcul GW ne nous ont pas permis d'obtenir un paramètre de maille relaxé suffisamment proche de la valeur expérimentale (10 % d'écart), ce qui pose un problème non négligeable pour les relaxations de nos supercellules avec LaAlO_3 . Nous pensons que cette erreur provient de l'impossibilité pour les pseudopotentiels de type Troullier-Martins[55] de traiter suffisamment d'électrons de semi-cœur et de valence correctement pour le lanthane. Par ailleurs, Cappellini et al.[56] ont effectué des calculs de corrections GW sur la structure de bandes de la pérovskite SrTiO_3 et ont montré que la largeur de bande calculée avec GW était équivalente à celle calculée en LDA¹¹. Aussi, nous avons supposé que l'erreur sur la position du haut de bande de valence dans LaAlO_3 obtenue en LDA était négligeable et que les bandes de conduction pouvaient être obtenues par décalage en bloc pour retrouver les gaps expérimentaux comme dans le cas de Si.

Notons que pour le calcul des discontinuités de bandes de conduction entre Si et LaAlO_3 , la correction GW se reporterait de la même manière sur toutes les discontinuités calculées quelle que soit la structure de l'interface¹² et ne changerait donc pas la gamme de variation obtenue. Enfin, nous soulignons que la majorité des études théoriques de calcul de discontinuités de bandes entre des oxydes et Si[6, 7, 9, 10, 12, 34, 35, 36, 57] ne prend pas en compte les corrections GW et considère que l'erreur faite par la LDA sur les bandes de valence est négligeable.

2.4 La DFT dans le cas d'un solide périodique

Dans cette partie, nous allons présenter les techniques et constructions générales utilisées dans nos calculs. Nous montrerons en particulier comment les fonctions d'ondes électroniques peuvent être étendues sur une base d'ondes planes combinées avec l'utilisation de pseudopotentiels, facilitant une implémentation numérique¹³.

¹⁰Hartwigsen, Goedecker et Hutter[54].

¹¹L'écart de largeur de la bande de valence vaut 0.1 eV au point R et 0.01 eV suivant la direction Δ .

¹²Dans le cadre de la méthode du potentiel moyen que nous détaillerons au chapitre 4.

¹³Le code ABINIT[43] utilise des ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes alors que SIESTA[44] utilise une base d'orbitales atomiques. Néanmoins, l'idée générale est proche.

2.4 La DFT dans le cas d'un solide périodique

2.4.1 Conditions aux limites périodiques

Les systèmes que nous allons étudier au long de ce travail sont périodiques. Ils sont construits à partir de mailles unitaires de base répétées périodiquement dans les trois directions de l'espace. Ainsi, la position $\mathbf{R}_{a,\kappa}$ d'un atome κ dans la maille unitaire a peut être séparée par :

$$\mathbf{R}_{a,\kappa} = \mathbf{R}_a + \tau_\kappa \quad (2.50)$$

où \mathbf{R}_a est un vecteur du réseau et τ_κ est le vecteur position de l'atome dans la maille unitaire.

Un solide macroscopique peut être considéré comme étant la limite d'un système fini dont on ferait croître la taille. Le traitement d'un solide macroscopique par une description en système périodique est obtenu en imposant les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman[58]. C'est une approximation qui paraît raisonnable et qui offre de nombreux avantages pratiques.

Dans un solide périodique, les fonctions d'ondes électroniques ont la forme de fonctions de Bloch et peuvent être écrites comme le produit d'une onde plane avec une fonction périodique dans la maille :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (N\Omega_0)^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

où N est le nombre de mailles unitaires répétées dans la boîte périodique de Born-von Karman et Ω_0 est le volume de la maille unitaire.

Un facteur de normalisation a été introduit de telle sorte que la condition de normalisation imposée à $\psi_{n\mathbf{k}}$ s'exprime en fonction de $u_{n\mathbf{k}}$:

$$\langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle = \delta_{mn} \quad (2.52)$$

Le produit scalaire de deux fonctions périodiques est défini par :

$$\langle f | g \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

Dans notre solide infini, \mathbf{k} peut prendre n'importe quelle valeur. Par conséquent, le théorème de Bloch a transformé le problème du calcul d'une infinité de fonctions d'ondes électroniques en la détermination d'un nombre fini d'états électroniques en un nombre

infini de points- \mathbf{k} . Comme chaque électron du solide doit être pris en compte, les états occupés à chaque point- \mathbf{k} contribuent à la densité électronique et au potentiel dans le solide.

Toutefois, comme l'espace réel est périodique, l'espace des points- \mathbf{k} (espace réciproque) est également périodique[58]. En pratique, les seuls vecteurs- \mathbf{k} à prendre en compte sont ceux situés dans la zone de Brillouin (BZ). La densité électronique s'écrit alors :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_m^{occ} s.u_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})d\mathbf{k} \quad (2.54)$$

où s est le nombre d'occupation des états dans la bande de valence¹⁴.

2.4.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'utilisation des fonctions de Bloch doit être associée à l'intégration sur la zone de Brillouin et devrait demander *a priori* le calcul des différentes quantités à un grand nombre de points- \mathbf{k} . Heureusement, la fonction d'onde électronique à des points- \mathbf{k} proches est presque identique de sorte qu'il est possible de représenter la fonction d'onde dans une région de l'espace réciproque par celle en un seul point- \mathbf{k} [46]. Par conséquent, les intégrations sur toute la zone de Brillouin se réduisent à des sommes sur un nombre limité de points- \mathbf{k} .

Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous utiliserons la méthode proposée par Monkhorst et Pack[59, 60].

Dans le cas de l'étude d'un isolant, la grille de points- \mathbf{k} n'a pas besoin d'être dense. Pour étudier BaTiO₃, Ghosez[46] a utilisé une grille 6×6×6, qu'il qualifie de relativement dense par rapport à ce qui est utilisé en général pour d'autres isolants. Par contre, pour décrire correctement les propriétés électroniques des métaux, l'utilisation d'une grille plus fine est nécessaire.

Ainsi, l'erreur induite par l'échantillonnage des points- \mathbf{k} ne provient pas d'une approximation d'ordre physique mais d'ordre numérique. En effet, on peut toujours réduire cette erreur en augmentant la finesse de la grille de points- \mathbf{k} .

¹⁴Dans les systèmes dégénérés en spin, $s = 2$.

2.5 Ondes planes, orbitales atomiques et pseudopotentiels

Nous allons présenter maintenant les approches implémentées pour traiter les fonctions d'ondes électroniques dans les deux codes que nous avons utilisés : ABINIT[43] et SIESTA[44]. Cette partie permet de définir les principes généraux : l'expansion des fonctions d'ondes sur une base précise (ondes planes pour ABINIT et orbitales atomiques pour SIESTA), ainsi que la notion de pseudopotentiel, commune à ABINIT et SIESTA.

2.5.1 L'utilisation d'une base d'ondes planes

D'après le théorème de Bloch, la fonction d'onde électronique $\psi_{n\mathbf{k}}$ est reliée à une fonction périodique $u_{n\mathbf{k}}$ qui satisfait :

$$u_{n\mathbf{k}} = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.55)$$

pour tout vecteur \mathbf{R} qui satisfait la périodicité du réseau. Par conséquent, $u_{n\mathbf{k}}$ peut être facilement étendue sur une base d'ondes planes.

La transformée de Fourier d'une fonction périodique est nulle sauf pour le vecteur réciproque \mathbf{G} défini par $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = m\cdot 2\pi$, où m est un nombre entier. La fonction est ainsi reliée à sa transformée de Fourier par la relation :

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.56)$$

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (2.57)$$

La fonction d'onde électronique globale peut aussi être exprimée comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (N\Omega_0)^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.58)$$

D'un point de vue mathématique, la somme sur les vecteurs \mathbf{G} est infinie et dans la pratique, cette somme doit être restreinte à un nombre limité de vecteurs \mathbf{G} . Le choix

conventionnel est de considérer seulement les ondes planes dont l'énergie est inférieure à une certaine énergie de coupure E_{cut} (cutoff) définie par :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.59)$$

La base d'ondes planes peut sembler ne pas être adaptée pour l'expansion des fonctions d'ondes parce qu'il faudrait une énergie de coupure très grande afin de décrire les orbitales de cœur des atomes ou pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'ondes de valence dans la région du cœur en raison du fort potentiel ionique qui y règne. Cependant, conjuguée à l'utilisation de pseudopotentiels, cette méthode s'avère performante.

La troncature de la base infinie à une certaine énergie de coupure introduit une erreur numérique supplémentaire. Comme dans le cas de la grille de points- \mathbf{k} , l'erreur peut être réduite en augmentant l'énergie de coupure.

Une autre difficulté apparaît dans la pratique. Un changement de taille de la maille unitaire va modifier le nombre de vecteurs \mathbf{G} dans la sphère de coupure et par conséquent, le nombre d'ondes planes dans la base. Comme l'énergie totale est monotone et décroissante avec le nombre d'onde planes, ce phénomène sera associé à des sauts discontinus dans l'énergie totale. Ainsi, les valeurs d'énergie totale pour différentes mailles unitaires, obtenues à des énergies de coupure données, sont associées à différentes bases d'ondes planes et ne peuvent pas être directement comparées.

2.5.2 Le calcul en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

SIESTA utilise une approche différente de celle d'ABINIT pour l'expansion des fonctions d'ondes. Au lieu d'utiliser une base d'ondes planes, SIESTA utilise une base d'orbitales atomiques pour exprimer les fonctions d'ondes en tant que combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques (LCAO¹⁵).

Les bases d'orbitales atomiques vérifient les deux propriétés suivantes :

- les fonctions utilisées doivent avoir un caractère "atomique", sous la forme de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques ;
- chaque orbitale doit être strictement nulle au delà d'un certain rayon de coupure.

la dernière propriété est cruciale puisqu'elle définit la portée des orbitales.

¹⁵Linear Combination of Atomic Orbitals.

2.5 Ondes planes, orbitales atomiques et pseudopotentiels

A l'intérieur de la sphère de rayon de coupure r_{cut} , les bases d'orbitales atomiques sont définies pour l'atome I situé en \mathbf{R}_I par :

$$\Phi_{Inlm}(\mathbf{r}) = \Phi_{Inl}(r_I)Y_{lm}(\mathbf{u}_{rI}) \quad (2.60)$$

où $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$, $r = |\mathbf{r}|$ et $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$. Le nombre quantique angulaire peut être arbitrairement grand et en général, on utilisera plusieurs orbitales n avec la même dépendance angulaire mais différentes dépendances radiales. Une telle base sera appelée par la suite une base *multiple* - ζ .

Une hiérarchie des bases peut être établie. Les bases vont ainsi de *single* - ζ (SZ) pour des calculs rapides mais peu précis à *multiple* - ζ avec polarisation pour des calculs plus longs mais plus précis.

Une base *single* - ζ possède une seule fonction radiale par nombre quantique angulaire et seulement pour les orbitales de valence. Ce type de base offre la possibilité de réaliser des calculs rapides donnant des tendances sur les liaisons chimiques entre autres. Cependant, une telle base est inadaptée pour des calculs précis. En partant de cette base SZ, une meilleure base peut être obtenue en ajoutant une deuxième fonction par nombre quantique angulaire. On obtient ainsi une base *double* - ζ (DZ), qui améliore la précision du calcul.

Il est également possible d'ajouter des couches ayant un nombre quantique angulaire supérieur. L'orbitale $l + 1$ est générée par perturbation des orbitales l par un champ électrique. Une telle orbitale sera appelée orbitale de polarisation. On peut ainsi générer des bases *single* - ζ ou *multiple* - ζ +polarisation (SZP ou DZP) améliorant encore la précision du calcul.

Par conséquent, la qualité et la complexité des bases d'orbitales atomiques aura une grande influence sur la précision des calculs comme nous le verrons par la suite.

2.5.3 L'utilisation de pseudopotentiels

Comme nous l'avons vu précédemment lors de l'expansion des fonctions d'ondes en ondes planes, deux problèmes apparaissent. Considérant un atome, il est difficile de décrire d'une part les états de cœur et d'autre part les oscillations rapides des orbitales de valence dans la région du cœur.

La première difficulté peut être évitée en utilisant l'approximation dite du "noyau gelé". Cette approximation est basée sur les observations suivantes. Dans beaucoup de

situations, les propriétés physiques et chimiques de solides dépendent principalement des électrons de valence. De plus, on s'attend à ce que les électrons de cœur (les plus proches du noyau) ne participent pas directement aux liaisons chimiques et ne subissent que faiblement les modifications de l'environnement de l'atome. Il semble alors raisonnable que la configuration des électrons de cœur dans le solide soit équivalente à celle d'atomes isolés. En termes de densité électronique, cela revient à supposer que :

$$n(\mathbf{r}) = n_c^{atom}(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

où $n_c^{atom}(\mathbf{r})$ est la densité des électrons de cœur et $n_v(\mathbf{r})$ celle des électrons de valence.

Dans le cadre de cette approximation, l'étude du système revient à considérer le comportement des électrons de valence dans le potentiel ionique, en partie écranté par les électrons de cœur. Il est important de rappeler que la séparation cœur-valence n'est pas nécessairement fixée d'après les critères chimiques usuels. En effet, nous verrons par la suite que pour des éléments comme La, Sr et O, il est nécessaire de traiter certains électrons *a priori* de cœur comme des électrons de valence.

L'approximation "pseudopotentiel" consiste à remplacer le potentiel ionique écranté par les électrons de cœur par un autre potentiel fictif de sorte que les fonctions d'ondes de valence restent inchangées au delà d'un rayon de coupure (distance par rapport au centre de l'atome) et soient remplacées par des pseudo-fonctions lisses dans la région du cœur (en deçà du rayon de coupure). La figure 2.2 illustre cette construction mathématique.

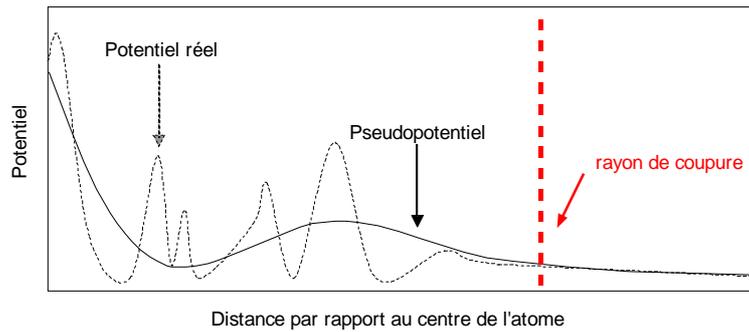


FIG. 2.2 – Principe de la construction d'un pseudopotentiel. Les courbes en pointillés et pleine représentent respectivement le potentiel réel et le pseudopotentiel. Dans la région inférieure au rayon de coupure, le pseudopotentiel est beaucoup plus lisse que le potentiel réel. Au delà du rayon de coupure, le pseudopotentiel est idéalement identique au potentiel réel.

2.5 Ondes planes, orbitales atomiques et pseudopotentiels

Il existe plusieurs transformations possibles pour construire un pseudopotentiel à partir du potentiel réel. Dans tous les cas, plusieurs conditions doivent être vérifiées pour assurer la transférabilité du pseudopotentiel, c'est à dire sa capacité à être utilisé dans tous types de systèmes. La première condition est que les énergies propres de l'atome et du pseudo-atome soient identiques. On peut également citer la conservation de la norme de la fonction d'onde, de la dureté chimique et la conformité du potentiel réel et du pseudopotentiel au delà du rayon de coupure. Parmi les transformations possibles, celle de Troullier-Martins[55] (TM) est la plus couramment utilisée. Il existe également celle de Hartwigsen, Goedecker et Hutter[54] (HGH).

Les pseudopotentiels que nous avons utilisés dans ABINIT ont été construits selon la méthode proposée par Hartwigsen, Goedecker et Hutter. Ces pseudopotentiels sont exprimés comme des combinaisons linéaires de produits d'harmoniques sphériques et de gaussiennes. Ces pseudopotentiels contiennent les poids relatifs de chaque fonction. Ils ont donc une forme analytique, ce qui permet de réduire le temps de calcul lors du passage de l'espace de Fourier à l'espace réel.

Les pseudopotentiels HGH sont hautement transférables et produisent des résultats proches de ceux obtenus sans pseudopotentiels avec des énergies de coupure très importantes. Le parti pris de la méthode est de privilégier avant toute chose l'accord entre les énergies propres des deux problèmes. Ces pseudopotentiels respectent en outre la conservation de la norme, de la dureté chimique et de la charge. En revanche, le pseudopotentiel ne fait que converger de façon exponentielle vers son homologue réel au-delà de la sphère de cœur. Toutefois, cette différence est très faible. Enfin, cette méthode prend en compte la correction relativiste dans le calcul du potentiel réel, non-négligeable à proximité du noyau pour des éléments lourds comme le lanthane ($Z = 57$).

En revanche, nous avons utilisé des pseudopotentiels de type Troullier-Martins dans SIESTA puisque les pseudopotentiels HGH ne sont pas compatibles. Les pseudopotentiels TM sont construits à partir de tableaux de valeurs donnant les fonctions d'ondes relatives à chaque nombre quantique angulaire pour diverses valeurs de r . Dans SIESTA, la qualité de la génération des bases est tout aussi importante que la qualité du pseudopotentiel utilisé. Nous avons utilisé les pseudopotentiels standards disponibles sur le site de SIESTA pour les éléments H, Si, Al et O. Le pseudopotentiel pour La que nous avons utilisé est celui que nous a fourni Knizhnik[36].

Les détails concernant les pseudopotentiels utilisés dans cette thèse seront donnés au chapitre suivant, lors de l'exposé des systèmes de référence pour la suite de ce travail.

2.6 Les codes de calcul DFT utilisés

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé deux codes de calcul décrivant les atomes avec des pseudopotentiels et dont les domaines d'application sont complémentaires.

Le premier est le code ABINIT[43], dans lequel les fonctions d'ondes sont décrites comme la superposition d'ondes planes. L'utilisation d'ondes planes peut conduire cependant à des calculs très longs, voire irréalisables, lorsqu'on étudie un système comprenant un grand nombre d'atomes (plus de 40 atomes).

Pour pallier cet inconvénient, nous avons développé l'utilisation du code SIESTA[44] qui s'est avérée très efficace. Basé sur une méthode différente d'expansion des fonctions d'ondes sur une base d'orbitales atomiques localisées, ce dernier code nous a permis de combiner précision et rapidité de calcul pour des systèmes contenant un grand nombre d'atomes.

2.6.1 ABINIT

Principes généraux

Ce code prend en compte la description de la maille unitaire et les positions des atomes pour générer un potentiel cristallin à partir des pseudopotentiels atomiques. Le code utilise ensuite soit une fonction d'onde d'entrée, soit un ensemble d'ondes planes (défini par son énergie de coupure) pour générer la densité de charge initiale ainsi que le potentiel d'écrantage. Un algorithme auto-cohérent ajuste de manière itérative les coefficients des ondes planes jusqu'à ce qu'une certaine convergence (choisie par l'utilisateur) de l'énergie soit atteinte.

Les dérivées de l'énergie par rapport aux positions atomiques et aux translations primitives de la maille unitaire permettent d'obtenir les forces¹⁶ subies par les atomes ainsi que le tenseur des contraintes. Le code peut également modifier les positions atomiques pour minimiser les forces et ajuster les paramètres de la maille afin de réduire les contraintes. En ce sens, il permet d'effectuer des relaxations de structures à l'état fondamental. La stabilité de deux structures différant par les positions atomiques peut être comparée en mesurant l'écart d'énergie totale (pour la même énergie de coupure) et celle ayant l'énergie totale la plus basse sera la plus stable. Il est important de noter que

¹⁶D'après le théorème de Hellman-Feynman, les forces \mathbf{F} peuvent être obtenues par la relation : $\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{r}}\langle E(\rho(\mathbf{r})) \rangle$ pour une densité de charge ρ déterminée, définissant alors l'énergie totale E .

2.6 Les codes de calcul DFT utilisés

les valeurs d'énergie calculées ne sont pas comparables à des mesures expérimentales et que seules des différences d'énergie ont un réel sens physique.

Paramètres importants

Les performances de ce code dépendent principalement de trois paramètres :

- *ecut* : il s'agit de l'énergie de coupure pour la génération de la base d'ondes planes. Ce paramètre contrôle le nombre d'ondes planes utilisées. Par conséquent, plus *ecut* est grand, meilleure est la qualité des résultats et plus long est le calcul.
- grille de points-k : ce paramètre permet de décrire par un ensemble discret de points la zone de Brillouin. Plus le nombre de points-k est grand, meilleure est la précision pour le calcul des structures de bandes et densités d'états. Le temps de calcul est proportionnel au nombre de points-k.
- le critère de convergence du calcul : il peut porter sur plusieurs grandeurs calculées. En effet, on peut choisir d'arrêter le calcul lorsque la différence d'énergie totale, des forces ou des coefficients des fonctions d'ondes entre deux étapes successives est inférieure à une valeur choisie. On peut également fixer une valeur maximale pour les forces, ce qui arrêtera leur minimisation.

2.6.2 SIESTA

Principes généraux

Le code SIESTA partage de nombreuses caractéristiques avec ABINIT, cependant, il y a quelques différences qui en font un code mieux adapté aux systèmes comprenant un grand nombre d'atomes par maille (plus de 40).

SIESTA décrit également les atomes par des pseudopotentiels. La principale différence avec ABINIT réside dans le fait que la base pour l'expansion des fonctions d'ondes est construite par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. La génération de la base peut être effectuée manuellement ou automatiquement ce qui permet d'en définir sa complexité. La densité de charge et les fonctions d'ondes sont projetées sur un ensemble discret de points dans l'espace réel afin de calculer les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation. On peut ainsi obtenir la densité de charge et le potentiel dans le système à l'état fondamental, la structure de bandes et la densité d'états (totale ou projetée par atome et orbitale). Ce code permet également d'effectuer la relaxation des positions atomiques et l'optimisation de la maille par minimisation des forces ou de l'énergie totale.

Les algorithmes et méthodes de résolution utilisés par SIESTA peuvent être différents de ceux utilisés dans ABINIT. On a en effet le choix entre la méthode auto-cohérente de résolution des équations de Kohn-Sham ([42]) et l'utilisation de la fonctionnelle de Harris[45] (2.62), dont les points fixes sont théoriquement identiques. La résolution avec la fonctionnelle de Harris n'étant pas auto-cohérente, le temps de calcul est grandement réduit.

$$E_H[n, V] = \sum \epsilon_i[V] - \int nV + \int nV_{ext} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] + E_{ion} \quad (2.62)$$

SIESTA est également doté d'une méthode puissante[45] qui permet d'avoir un temps de calcul directement proportionnel au nombre d'atomes dans la maille. Il s'agit de construire des fonctions d'ondes localisées à partir d'orbitales atomiques (2.63) :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu} |\phi_\mu\rangle \quad (2.63)$$

où $|\phi_\mu\rangle$ est l'orbitale atomique localisée μ et $C_{i\mu}$ le coefficient linéaire de l'orbitale μ pour la fonction d'onde $|\psi_i\rangle$. Les fonctions d'ondes localisées sont construites dans une sphère de rayon R_c où elles s'expriment seulement en termes des orbitales atomiques contenues dans cette sphère.

Ainsi, pour chaque fonction d'onde $|\psi_i\rangle$, il y a un nombre limité d'orbitales pour lesquelles $C_{i\mu}$ est différent de 0. Par conséquent, le calcul des fonctions d'ondes localisées est indépendant de la taille du système. En effet, le calcul des éléments de matrice du Hamiltonien (dans cette base de fonctions d'ondes localisées) et des intégrales de recouvrement ne prend en compte que les fonctions d'ondes $|\psi_j\rangle$ contenues dans la sphère de rayon R_c autour de $|\psi_i\rangle$. Cette méthode est très performante, toutefois, le choix du rayon de coupure de la sphère de localisation est primordial et il convient d'être extrêmement prudent quant à la fiabilité du résultat obtenu. Il nous est apparu que pour apprécier la performance de cette méthode, le système à considérer doit présenter une certaine isotropie or, les supercellules que nous avons étudiées étant anisotropes, cette méthode ne nous a pas été bénéfique.

2.7 Comparatif entre ABINIT et SIESTA

Paramètres importants

Les principaux paramètres qui influent sur les performances de SIESTA sont :

- *Meshcutoff* : il s'agit de la finesse de la grille de points dans l'espace réel. Plus ce paramètre est grand, meilleure est la précision et plus long est le calcul ;
- le nombre de points-k : les caractéristiques sont identiques à celles définies dans ABINIT ;
- la précision de la base d'orbitales atomiques : SIESTA permet de définir le nombre d'orbitales atomiques¹⁷ par atome prises en compte pour la génération de la base (par ordre croissant de complexité : SZ=*single* – ζ , SZP=*single* – ζ +Polarisation, DZ=*double* – ζ , DZP=*double* – ζ +Polarisation). Plus la base est complexe, meilleure est la précision et plus long est le calcul
- le choix de la fonctionnelle : auto-cohérente (Kohn-Sham) ou Harris. L'utilisation de la fonctionnelle de Harris permet de minimiser les forces beaucoup plus rapidement que dans le cas auto-cohérent pour une convergence donnée. Cependant, pour des grandeurs comme la densité de charge, le potentiel, la structure de bandes ou la densité d'états, les résultats obtenus par la fonctionnelle de Harris ne sont généralement pas assez convergés et un calcul auto-cohérent supplémentaire s'avère nécessaire.

2.7 Comparatif entre ABINIT et SIESTA

Afin de comparer les performances relatives de ces deux codes DFT, il convient de préciser les ressources informatiques utilisées. Un système type sera pris comme exemple pour illustrer le domaine idéal d'application de chacun des deux codes.

2.7.1 Matériel informatique

Les calculs effectués dans ce travail ont été réalisés sur différentes architectures informatiques regroupées dans le tableau 2.1.

Il existe deux approches informatiques pour réaliser un calcul. La première, la plus intuitive, consiste à utiliser 1 processeur pour effectuer 1 calcul. Il s'agit de l'utilisation en mode "séquentiel". Elle peut être mise en place assez facilement sur n'importe

¹⁷La base est construite à partir d'orbitales pseudo-atomiques d'expansion spatiale définie manuellement ou générées automatiquement par le code.

Architecture	Nombre de CPUs [Fréquence]	Mémoire disponible
Station Sun Blade 100	1 UltraSPARC-IIIe [0,5 MHz]	256 Mo
PC Pentium	1 Pentium IV [3,2 GHz]	2 Go
Station Fujitsu	2 Opteron 240 [2,4 GHz]	8 Go
PC Athlon	1 Athlon XP [2,2 GHz]	1 Go
Grappe de PCs IEMN*	16 Athlon [1,1 GHz]	32 Go

TAB. 2.1 – Architectures informatiques utilisées dans ce travail.

quelle machine par la compilation standard du code. La seconde, appelée mode "parallèle", consiste à utiliser n processeurs d'une machine multi-processeurs pour effectuer 1 calcul. La mise en place est beaucoup plus délicate que dans le cas "séquentiel" et une compilation particulière du code permet d'étendre le calcul des routines internes sur plusieurs processeurs. Ceux-ci travaillent de manière indépendante pour effectuer des tâches intermédiaires identiques et communiquent ensemble pour le calcul du résultat final.

Nous avons compilé ABINIT et SIESTA pour une utilisation en calcul séquentiel ou parallèle. D'un point de vue pratique, il est possible de paralléliser un calcul de deux manières différentes :

- sur les points-k : le nombre de points-k du système est réparti sur le nombre de processeurs. Ainsi, pour un système comprenant 4 points-k, un calcul en parallèle sur une machine bi-processeur va durer pratiquement 2 fois moins de temps qu'en mode séquentiel sur la même machine (utilisation d'un seul processeur).
- sur le nombre de bandes (ABINIT) ou d'orbitales (SIESTA) : dans ce cas, le nombre de bandes ou d'orbitales est réparti sur le nombre de processeurs. Un facteur n peut pratiquement être gagné.

La parallélisation sur les points-k s'avère être la plus fiable et la plus efficace. Le calcul des propriétés électroniques en chaque point-k peut s'effectuer de manière indépendante sans altérer le résultat final. Au contraire, la parallélisation sur les bandes ou orbitales demande beaucoup de précautions. Le nombre de bandes ou d'orbitales dépassant largement le nombre de processeurs utilisés, la division du nombre de bandes ou

2.7 Comparatif entre ABINIT et SIESTA

d'orbitales en blocs indépendants peut conduire à des résultats erronés suivant la taille des blocs. Ceci est particulièrement sensible avec ABINIT.

La grande majorité des calculs effectués dans ce travail a été réalisée sur des architectures locales et ce pour plusieurs raisons. D'une part, les calculs d'optimisation de maille, de structures de bandes, de densités d'états et de potentiel dans les matériaux massifs peuvent tout à fait être traités dans un temps raisonnable (quelques minutes) sur un PC ou une station de travail récents puisqu'il y a généralement peu d'atomes par maille. D'autre part, le même type de calculs, effectués pour des supercellules de plusieurs dizaines voire centaines d'atomes, demande beaucoup plus de ressources informatiques. Cependant, les supercellules considérées étant généralement grandes devant les mailles unitaires des massifs, au moins dans une direction de l'espace, il n'est pas nécessaire d'utiliser un grand nombre de points-k pour décrire la zone de Brillouin. Par conséquent, le temps de calcul par point-k reste le facteur limitant et les ressources par noyau informatique dans les centres de supercalculateurs se sont avérées moins adaptées pour nos travaux que notre station de travail Bi-Opteron.

2.7.2 Applications

Le choix des systèmes pour effectuer la comparaison est délicat puisqu'il s'agit de considérer un système maîtrisé à la fois dans ABINIT et dans SIESTA. De plus, il ne faut pas que le nombre d'atomes soit trop important afin d'éviter de trop longs calculs.

Avant d'effectuer la comparaison entre ABINIT et SIESTA sur des systèmes complexes, les paramètres de pseudopotentiels et bases d'orbitales utilisés dans SIESTA ont été validés par la confrontation avec les résultats d'ABINIT sur des systèmes simples (Si massif, LaAlO_3 massif, surfaces de Si) présentés au chapitre suivant.

Deux types de calculs tests ont été effectués. Le premier permet la comparaison directe des codes ABINIT et SIESTA au niveau précision et temps de calcul. Le second consiste en l'étude des performances de SIESTA pour traiter les systèmes inaccessibles par ABINIT. Les résultats présentés ont été obtenus avec la station de travail Bi-Opteron (Station Fujitsu, dans le tableau 2.1) sous Linux 64 bits en utilisation séquentielle (un calcul par processeur).

Un système de référence : lignes d'Al sur Si(001)

Nous avons comparé les deux codes DFT sur un système considéré comme ayant beaucoup d'atomes pour ABINIT et peu d'atomes pour SIESTA. Il s'agit de la relaxation d'une paire d'atomes d'Al sur une surface Si(001) reconstruite $p(2\times 1)$. La maille (figure 2.3) contient 38 atomes (8 H pour passiver le dessous de la couche de 28 atomes de Si avec 2 Al à la surface supérieure). Les dimensions de la supercellule sont $7.63\times 7.63\times 25$ Å. Le critère de convergence sur le maximum des forces est de 0.1 eV/Å à la fois pour ABINIT et pour SIESTA.

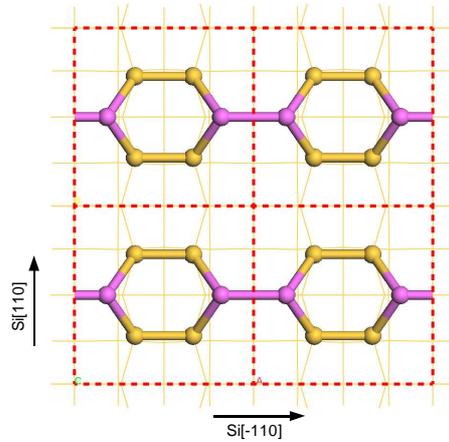


FIG. 2.3 – Lignes d'Al sur Si(001)- $p(2\times 1)$, supercellule relaxée par ABINIT. Les boules jaunes et roses correspondent aux atomes Si et Al à la surface. Les lignes jaunes représentent les liaisons Si-Si dans la tranche de Si.

Dans ABINIT, l'optimisation des positions atomiques avec un *ecut* de 10 Ha et 1 point-k a duré environ 16200 secondes (soit 4.5 heures et 100 Mbytes de mémoire). L'utilisation d'un *ecut* deux fois plus grand augmente considérablement le temps de calcul (près de 10 fois) pour un gain de précision inférieur à 0.01 Å sur les positions atomiques. L'utilisation de 4 points-k au lieu de 1 n'apporte qu'une précision inférieure à 0.001 Å sur les positions atomiques et multiplie le temps de calcul et la mémoire utilisée par 4.

Dans SIESTA, l'étude est beaucoup plus compliquée puisque beaucoup plus de paramètres influent sur la précision et le temps de calcul. Les résultats présentés ci-après ont été obtenus en utilisant la résolution par l'algorithme auto-cohérent (fonctionnelle de Kohn-Sham). Le temps de calcul peut ainsi varier de 220 secondes (SZ, 1 point-k, *Meshcutoff* = 10 Ha, mémoire utilisée = 9 MBytes) à 9200 secondes (DZP, 4 points-k, *Meshcutoff* = 50 Ha, mémoire utilisée = 135 Mbytes). La différence entre ces deux cas

2.7 Comparatif entre ABINIT et SIESTA

extrêmes est de l'ordre de 0.1 Å sur la distance Si-Al et sur la distance Al-Al. Dans le cas le plus précis, la différence avec le résultat d'ABINIT est de moins de 0.03 Å sur les distances Si-Al et Al-Al.

Le meilleur compromis précision/temps de calcul dans SIESTA pour ce système donne une différence avec le résultat d'ABINIT de moins de 0.05 Å sur les distances Si-Al et Al-Al pour un temps de calcul de 340 secondes, soit près de 48 fois moins de temps qu'ABINIT ! Cependant, il faut noter que les atomes de ce système sont des éléments assez "simples" ne nécessitant pas de description particulière (comme les électrons de semi-cœur pour le lanthane ou les orbitales de polarisation pour l'oxygène). Le même calcul en SZP (plus précis) dure 2800 secondes, soit près de 8 fois moins de temps qu'ABINIT, ce qui reste tout de même très intéressant. Il est également intéressant de noter que SIESTA requiert un nombre de points-k légèrement supérieur à celui utilisé dans ABINIT pour obtenir la même précision de calcul mais l'utilisation de la parallélisation sur les points-k permet de garder un temps de calcul assez rapide par rapport à ABINIT.

SIESTA s'avère donc être une bonne alternative à ABINIT pour l'étude de la relaxation des positions atomiques dans ce type de système et bien entendu pour des systèmes comportant beaucoup plus d'atomes¹⁸ puisqu'il permet d'obtenir des résultats similaires dans un temps beaucoup plus court et en utilisant beaucoup moins de mémoire.

Systemes comportant plusieurs centaines d'atomes

D'après le paragraphe précédent, l'utilisation d'ABINIT afin d'effectuer des relaxations de positions atomiques pour des systèmes de plusieurs dizaines d'atomes impose des temps de calculs importants (plusieurs heures). Dans le cas de systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes, le calcul devient vite irréalisable tant au niveau du temps que de la mémoire requise.

Même si SIESTA offre de meilleures performances, un calcul sur un système de plusieurs centaines d'atomes peut également s'avérer très long voire irréalisable. L'utilisation de la fonctionnelle de Harris dans SIESTA est une solution intéressante puisqu'elle permet d'éviter un calcul auto-cohérent, comprenant beaucoup d'étapes, tout en ayant une précision suffisamment proche de celle d'un calcul auto-cohérent pour l'optimisation des positions atomiques (à 0.05 Å près). Cependant, la fonctionnelle de Harris est très peu précise pour un calcul de la densité de charge, du potentiel, de la structure de

¹⁸Le temps de calcul suit approximativement une loi en N^3 où N est le nombre d'atomes dans la maille.

bandes et de la densité d'états. Il est alors nécessaire d'effectuer un calcul auto-cohérent supplémentaire qui donne un résultat beaucoup plus précis pour ces grandeurs.

Ainsi, les supercellules construites pour calculer les discontinuités de bandes¹⁹ entre Si et LaAlO_3 par la méthode du potentiel moyen (en décrivant la structure de l'interface) nécessitent une stratégie combinant Harris et auto-cohérence. En effet, il s'agit d'effectuer dans un premier temps la relaxation des positions atomiques avec SIESTA en utilisant la fonctionnelle de Harris puis d'injecter les positions relaxées dans un calcul auto-cohérent avec SIESTA.

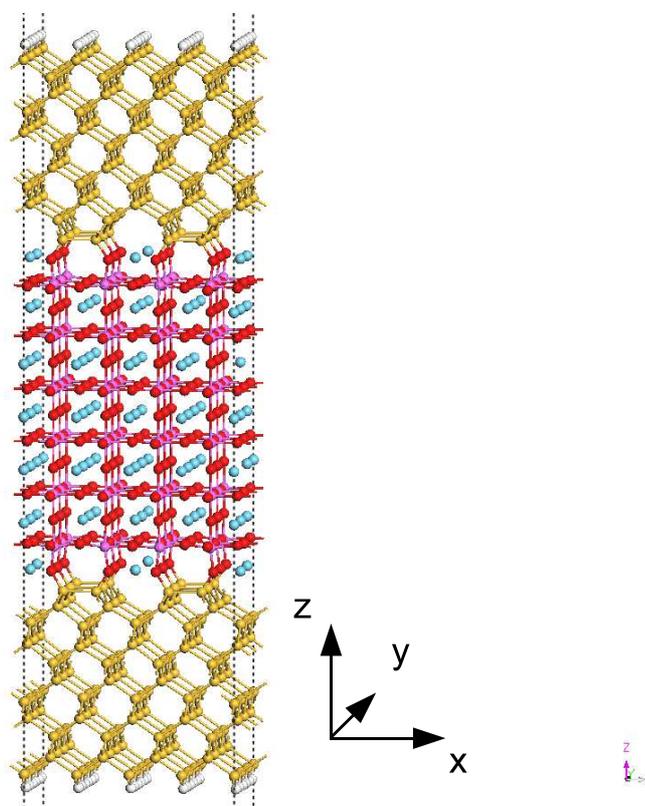


FIG. 2.4 – Supercellule $\text{Si-LaAlO}_3\text{-Si}$ utilisée pour le calcul des discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 par la méthode du potentiel moyen. L'interface entre Si et LaAlO_3 est celle définie à partir des résultats de Först et al.[37]. Les boules jaunes, bleues, roses, rouges et blanches représentent respectivement les atomes de Si, La, Al, O et H.

Ainsi, un calcul de relaxation des positions atomiques dans SIESTA avec la fonctionnelle de Harris pour une supercellule (figure 2.4) contenant 680 atomes (La, Al et

¹⁹Le calcul des discontinuités de bandes est détaillé au chapitre 4.

2.8 Conclusions sur l'outil théorique

O en SZP, Si en DZP et H en SZ, avec un *Meshcutoff* de 100 Ry et 1 point-k) dure environ 24 heures. Le calcul de la densité de charges, potentiel total, structure de bandes et densité d'états dure environ 69 heures. Ceci fait un temps de calcul total de 4 jours en continu.

Bien qu'elle demande également un temps de calcul assez conséquent, cette stratégie offre la possibilité de se consacrer à des systèmes complexes plus proches de ceux étudiés expérimentalement.

2.8 Conclusions sur l'outil théorique

Ce chapitre nous a permis en premier lieu de définir le problème initial, c'est à dire la recherche de l'état fondamental d'un système d'électrons et d'ions en interaction. Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons réduit le problème à celui de l'étude d'électrons en interaction. De plus nous avons vu qu'au lieu de résoudre directement l'équation de Schrödinger, il était possible, grâce au théorème de Hohenberg et Kohn et au formalisme de Kohn-Sham, d'obtenir l'état fondamental du système en minimisant une fonctionnelle de la densité électronique, en considérant un système équivalent de particules fictives sans interactions.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il était nécessaire d'effectuer une approximation pour calculer le terme d'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation (LDA), bien que grossière, donne toutefois des résultats satisfaisants pour décrire les propriétés de notre système.

Nous avons ensuite vu comment il était possible d'appliquer le formalisme de Kohn-Sham au cas particulier des solides périodiques pour réaliser ce travail. Le formalisme et les approximations utilisées pour la description de tels systèmes nous ont conduits à plusieurs techniques numériques implémentées dans les deux codes que nous utilisons dans ce travail.

Enfin, nous avons dressé un comparatif des performances de ces codes pour deux types de systèmes différant par le nombre d'atomes considérés. Ceci nous a permis de montrer comment optimiser les ressources informatiques pour décrire des systèmes réels complexes.

Chapitre 3

Les systèmes de référence

Avant de présenter les résultats de nos calculs sur des structures complexes telles que celles utilisées pour étudier les interfaces ainsi que les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 , nous avons vérifié la validité de nos paramètres de calcul sur les structures de base que sont le silicium et l'aluminate de lanthane massifs. Ce chapitre montre d'une part les études de convergence réalisées sur les paramètres importants, tels que l'énergie de coupure pour les ondes planes dans ABINIT ou la finesse de l'échantillonnage de l'espace réel dans SIESTA et la précision de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, influant sur la précision de nos calculs sur les matériaux massifs. D'autre part, nous présenterons les paramètres que nous avons utilisés dans les cas plus complexes comme la surface Si(001) et les supercellules Si- LaAlO_3 -Si.

3.1 Le silicium

Le silicium est le système "test" par excellence. Cette partie présente nos études de convergence pour chaque code utilisé et permet de fixer les paramètres fondamentaux pour obtenir avec précision l'énergie totale, le paramètre de maille, la densité de charge, la structure de bandes et la densité d'états.

3.1.1 Dans ABINIT

Pseudopotentiel utilisé

Nous avons utilisé le pseudopotentiel HGH[54] pour Si, généré avec la configuration de valence $\text{Si}(3s^2 3p^2)$ avec les rayons de coupure suivants (en Bohr) : $r_s = 0.422738$ et $r_p = 0.484278$.

Etude de convergence

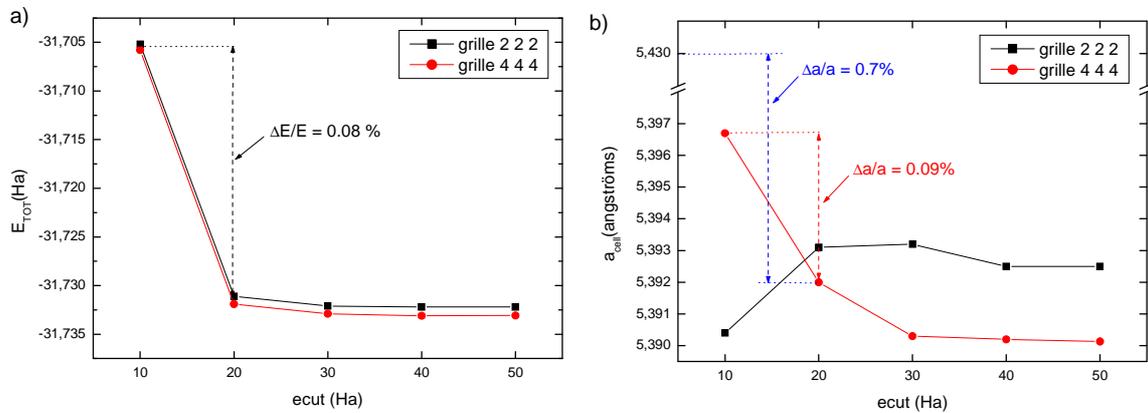


FIG. 3.1 – a) *Energie totale (ABINIT) E_{TOT} (eV) et b) paramètre de maille pour Si en fonction de l'énergie de coupure $ecut$ (Ha) pour deux grilles de points-k Monkhorst-Pack 2 2 2 (en noir) et 4 4 4 (en rouge).*

D'après la figure 3.1, nous remarquons qu'il suffit de prendre une énergie de coupure $ecut$ de 20 Ha et une grille 4 4 4 de points-k pour avoir une énergie totale et un paramètre de maille convergés. Augmenter la finesse de la grille de points-k ou $ecut$ n'apporte qu'une correction inférieure à 0.09 % à la fois sur l'énergie totale et sur le paramètre de maille. La structure optimisée par ABINIT pour le silicium massif est présentée à la figure 3.2-a. Le paramètre de maille calculé est de 5.392 Å, soit -0.70 % d'écart avec la valeur expérimentale[61] (5.43 Å).

Densité de charge

Nous pouvons voir sur la figure 3.2-b les zones de forte densité de charge au niveau des liaisons covalentes Si-Si. Cette carte de densité de charge servira de référence pour

3.1 Le silicium

l'étude comparative des liaisons à la surface de Si lors de l'adsorption d'atomes tels que La, Al et O.

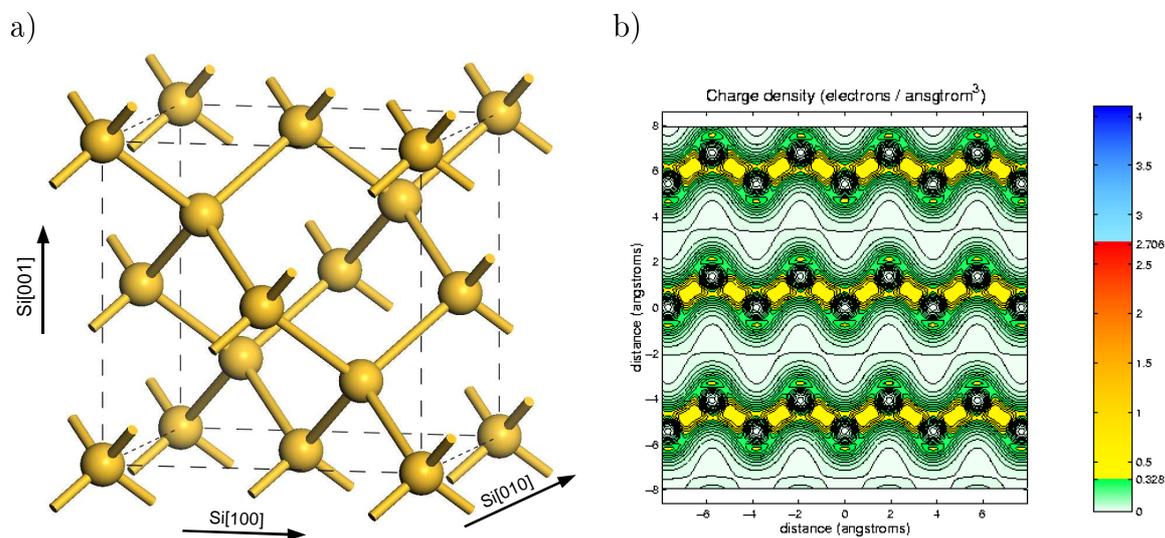


FIG. 3.2 – a) Structure cristalline de Si optimisée par ABINIT, dans la maille Zinc-Blende, $a = 5.392 \text{ \AA}$. b) Densité de charge dans un plan (110) de la maille de Si obtenue avec les paramètres : $ecut = 20 \text{ Ha}$ et grille $4 \times 4 \times 4$ de points- k .

Structure de bandes

La figure 3.3 montre la structure de bandes et la densité d'états correspondante pour Si calculées avec ABINIT. Le gap théorique obtenu est de 0.50 eV contre 1.11 eV mesuré expérimentalement. Cette erreur provient de la LDA comme nous l'avons exposé au chapitre précédent.

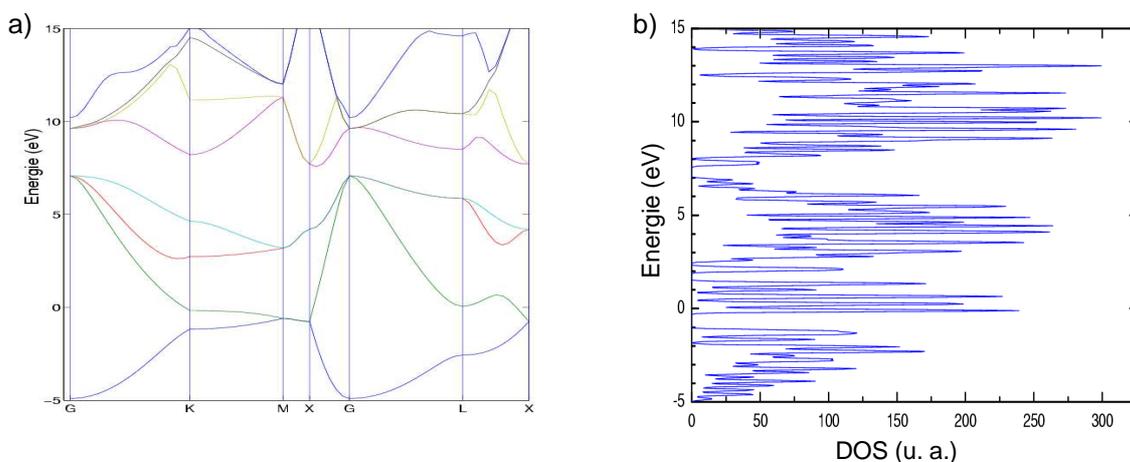


FIG. 3.3 – a) Structure de bandes et b) densité d'états pour Si, calculées par ABINIT avec les paramètres $ecut = 20$ Ha et grille $4 \times 4 \times 4$ de points-k. Le haut de bande de valence est situé à 7.071 eV (dans la structure de bandes).

3.1.2 Dans SIESTA

Pseudopotentiel et bases utilisés

Nous avons utilisé le pseudopotentiel standard fourni dans SIESTA pour Si. Il s'agit d'un pseudopotentiel de type Troullier-Martins[55]. Le silicium est le système test présenté dans les références de SIESTA. Son pseudopotentiel et la base générée automatiquement donnent des résultats très précis, pourvu qu'on utilise une base de type *double* – ζ , un *Meshcutoff* et une grille de points-k suffisants.

Etude de convergence

D'après la figure 3.4, nous remarquons qu'il suffit de prendre un *Meshcutoff* de 40 Ry et une grille de 32 points-k pour avoir une énergie totale et un paramètre de maille convergés. Augmenter la finesse de la grille de points-k ou le *Meshcutoff* ne nous apporte qu'une correction inférieure à 0.01 %. La structure de Si optimisée par SIESTA est identique à celle optimisée par ABINIT (figure 3.2) mais avec un paramètre de maille de 5.430 Å, soit un écart nul¹ avec le résultat expérimental[61].

¹Le silicium est le système référence dans SIESTA, son pseudopotentiel ainsi que les bases associées sont donc parfaitement optimisés.

3.1 Le silicium

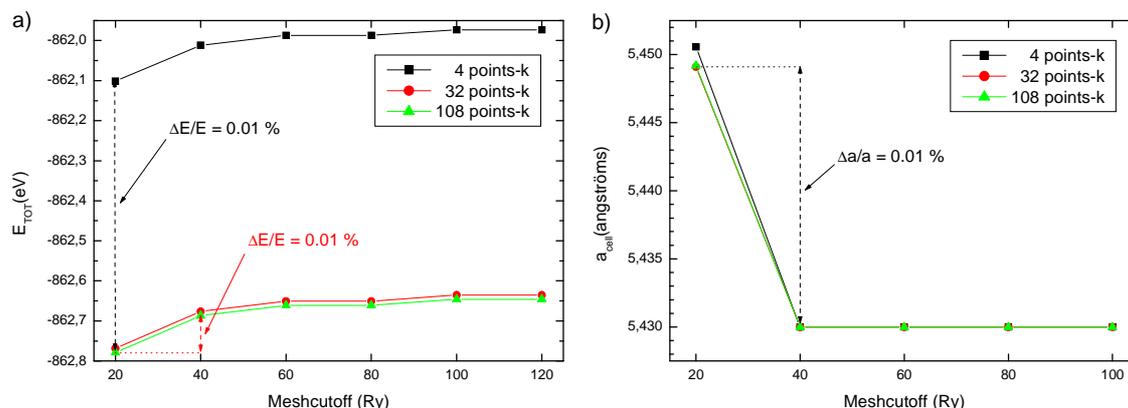


FIG. 3.4 – a) Energie totale (SIESTA) E_{TOT} (eV) et b) paramètre de maille pour Si en fonction de l'énergie de coupure Meshcutoff (Ry) pour différentes grilles de points-k : 4 (en noir), 32 (en rouge) et 108 (en rouge).

Structure de bandes

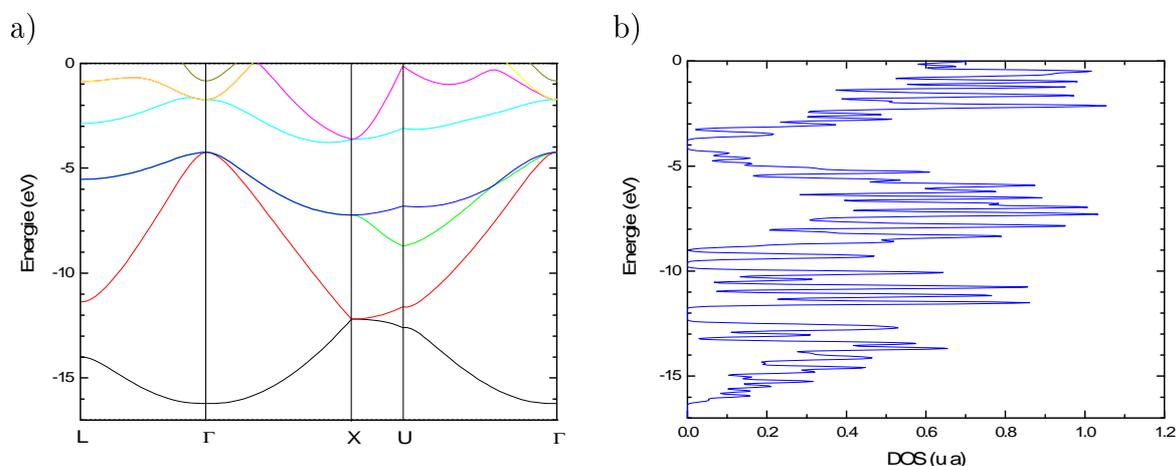


FIG. 3.5 – a) Structure de bandes et b) densité d'états pour Si, calculées par SIESTA avec les paramètres Meshcutoff = 100 Ry et grille de 108 points-k). Le haut de bande de valence est situé à -4.242 eV.

D'après la structure de bandes et la densité d'états de Si calculées par SIESTA (figure 3.5), le gap théorique est de 0.47 eV contre 1.11 eV mesuré expérimentalement.

3.2 L'aluminate de lanthane

3.2.1 Dans ABINIT

Pseudopotentiels utilisés

Nous avons utilisé les pseudopotentiels HGH[54] pour La, Al et O. Le pseudopotentiel Troullier-Martins ne nous a pas donné de résultats satisfaisants pour le calcul du paramètre de maille de LaAlO_3 . De plus, les pseudopotentiels HGH permettent de considérer plusieurs orbitales de valence s , ce qui est impossible avec les pseudopotentiels Troullier-Martins. Les configurations de valence pour la génération de ces pseudopotentiels HGH sont les suivantes² (les rayons de coupure sont donnés en Bohr) :

- La($5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 4f^0$) avec $r_s = 0.551775$, $r_p = 0.476308$, $r_d = 0.626672$ et $r_f = 0.299310$;
- Al($3s^2 3p^1$) avec $r_s = 0.460104$ et $r_p = 0.536744$;
- O($2s^2 2p^4$) avec $r_s = 0.221786$ et $r_p = 0.256829$.

Etude de convergence

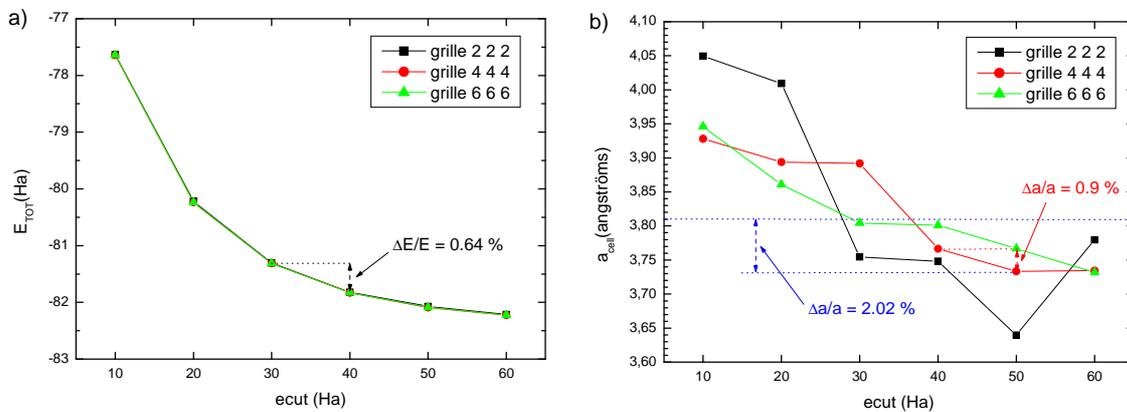


FIG. 3.6 – a) Energie totale (ABINIT) E_{TOT} (eV) et b) paramètre de maille pour LaAlO_3 en fonction de l'énergie de coupure $ecut$ (Ha) pour trois grilles de points- k Monkhorst-Pack : 2 2 2 (en noir), 4 4 4 (en rouge) et 6 6 6 (en vert).

D'après la figure 3.6, nous remarquons qu'il suffit de prendre une énergie de coupure $ecut$ de 50 Ha et une grille 4 4 4 de points- k pour avoir une énergie totale et un paramètre

²Les électrons La5s, La5p, O2p sont considérés comme étant de semi-cœur.

3.2 L'aluminate de lanthane

de maille convergés. Augmenter la finesse de la grille de points-k ou *ecut* n'apporte qu'une correction inférieure à 0.9 %. La structure optimisée par ABINIT pour l'aluminate de lanthane est présentée à la figure 3.7. Le paramètre de maille calculé vaut 3.734 Å, soit un écart de -2.02 % avec le paramètre expérimental[20] (3.811 Å).

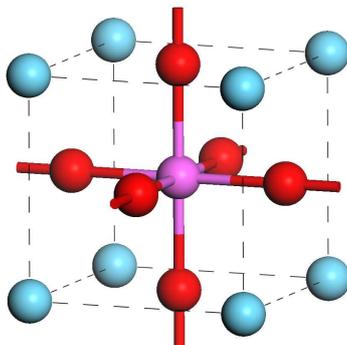


FIG. 3.7 – Structure cristalline de LaAlO_3 optimisée par ABINIT dans la maille cubique, $a = 3.734$ Å. Les boules bleues, roses et rouges représentent respectivement les atomes de La, Al et O.

Densité de charge

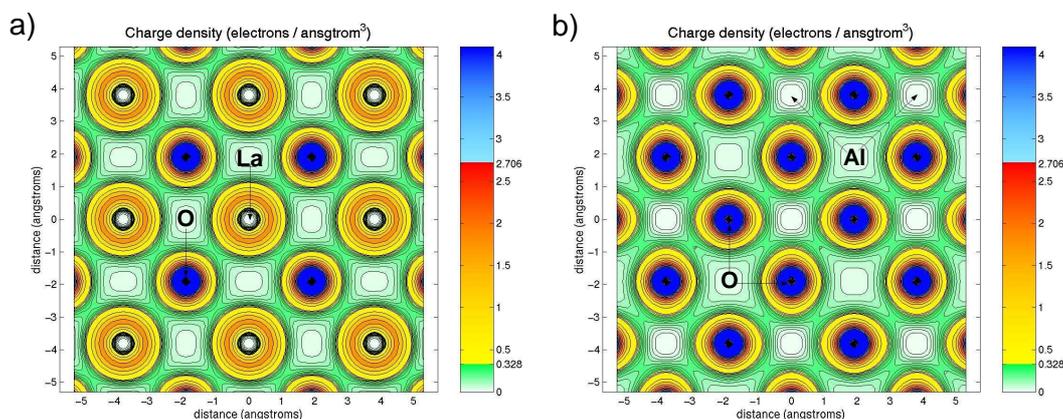


FIG. 3.8 – Densité de charge dans le plan LaO (a) et dans le plan AlO_2 (b) de LaAlO_3 , calculée par ABINIT avec les paramètres : $ecut = 50$ Ha et grille $4 \times 4 \times 4$ de points-k.

La figure 3.8 présente la densité de charge dans chacun des plans de la structure pérovskite. Nous pouvons voir que dans le plan LaO , il n'y a pas de liaison covalente entre

La et O et les électrons restent proches des cœurs. Au contraire, dans le plan AlO_2 , les nuages électroniques des atomes d'oxygène présentent une forte déformation en direction des atomes d'aluminium. Ceci peut s'expliquer par la structure en chaînes Al-O-Al-O qui forment une "cage" au centre de laquelle se trouve un atome de La. De même, Al se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène. C'est donc le réseau d'atomes d'oxygène qui assure l'équilibre de cette structure en capturant les cations de manière bien séparée.

Structure de bandes et densité d'états

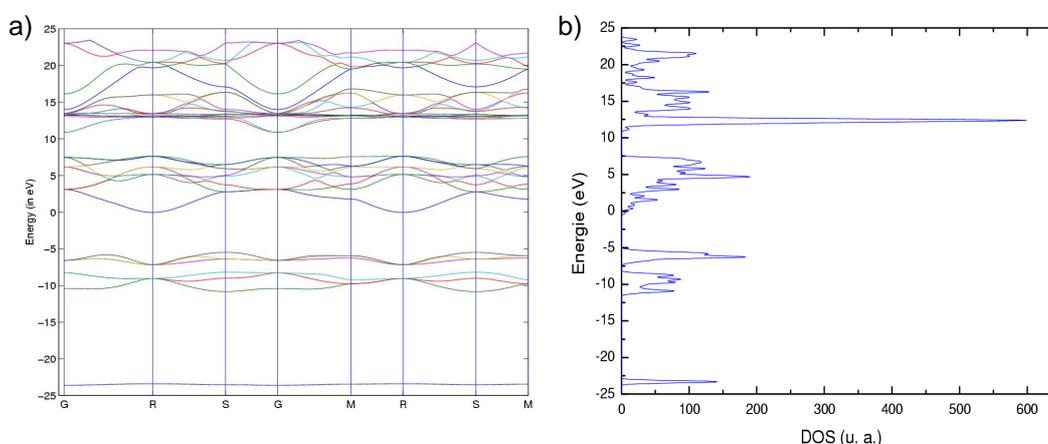


FIG. 3.9 – a) Structure de bandes et b) densité d'états pour LaAlO_3 calculées par ABINIT avec les paramètres : $ecut = 50 \text{ Ha}$ et grille $4 \times 4 \times 4$ de points- k . Le haut de bande de valence est situé à 7.635 eV .

La structure de bandes et la densité d'états (figure 3.9) montrent un gap calculé de 3.24 eV contre 5.6 eV mesuré expérimentalement[17] en phase cristalline.

3.2.2 Dans SIESTA

Pseudopotentiels et bases utilisés

Nous avons utilisé les mêmes pseudopotentiels et bases que Knizhnik[36]. Les pseudopotentiels sont construits d'après la méthode de Troullier-Martins[55]. Contrairement au cas des pseudopotentiels Troullier-Martins dans ABINIT où la prise en compte de plusieurs orbitales de même nombre quantique angulaire est problématique, l'utilisation des bases d'orbitales atomiques permet de corriger cette erreur et d'obtenir une meilleure

3.2 L'aluminate de lanthane

précision. Les configurations de valence sont les suivantes (les rayons de coupure sont donnés en Bohr) :

- La($5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 4f^0$) avec $r_s = 3.39$, $r_p = 1.48$, $r_d = 2.19$ et $r_f = 1.13$;
- Al($3s^2 3p^1$) avec $r_s = r_p = 2.28$;
- O($2s^2 2p^4$) avec $r_s = r_p = 1.14$.

Les bases d'orbitales atomiques sont du type *single* - ζ +P (SZP), incluant les 4f pour La. Les rayons de coupure utilisés sont les suivants (en Bohr) :

- La : $r_s = 8.020$, $r_p = 4.083$, $r_d = 6.404$ et $r_f = 3.083$ et une fonction de polarisation pour l'orbitale 6s ;
- Al : $r_s = 5.393$, $r_p = 6.586$ et une fonction de polarisation pour l'orbitale 3p ;
- O : $r_s = 3.223$, $r_p = 3.840$ et une fonction de polarisation pour l'orbitale 3p.

Knizhnik et al.[36] ont testé ces paramètres par rapport à l'utilisation de bases DZP et d'ondes planes en comparant les résultats de l'optimisation du paramètre de maille et du calcul de la structure de bandes.

Etude de convergence

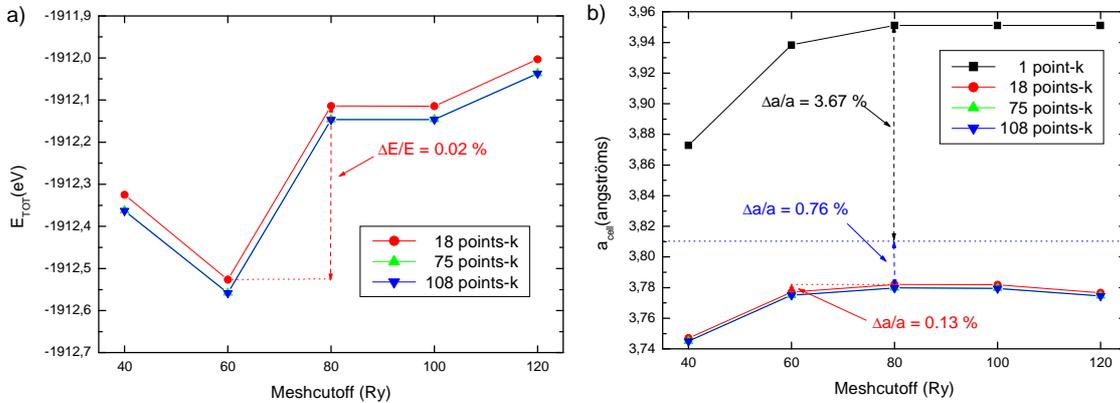


FIG. 3.10 – a) *Energie totale (SIESTA) E_{TOT} (eV) et b) paramètre de maille pour $LaAlO_3$ en fonction de l'énergie de coupure Meshcutoff (Ry) pour différentes grilles de points-k : 1 (en noir), 18 (en rouge), 75 (en vert) et 108 (en bleu).*

D'après la figure 3.10, nous remarquons qu'il suffit de prendre un *Meshcutoff* de 80 Ry et une grille de 18 points-k pour avoir une énergie totale et un paramètre de maille convergés. Augmenter la finesse de la grille de points-k ou le *Meshcutoff* ne nous apporte qu'une correction inférieure à 0.13 %. La structure de $LaAlO_3$ optimisée par SIESTA est

identique à celle optimisée par ABINIT (figure 3.7) mais avec un paramètre de maille de 3.782 \AA , soit -0.76% d'écart par rapport au paramètre expérimental[20].

Structure de bandes et densité d'états

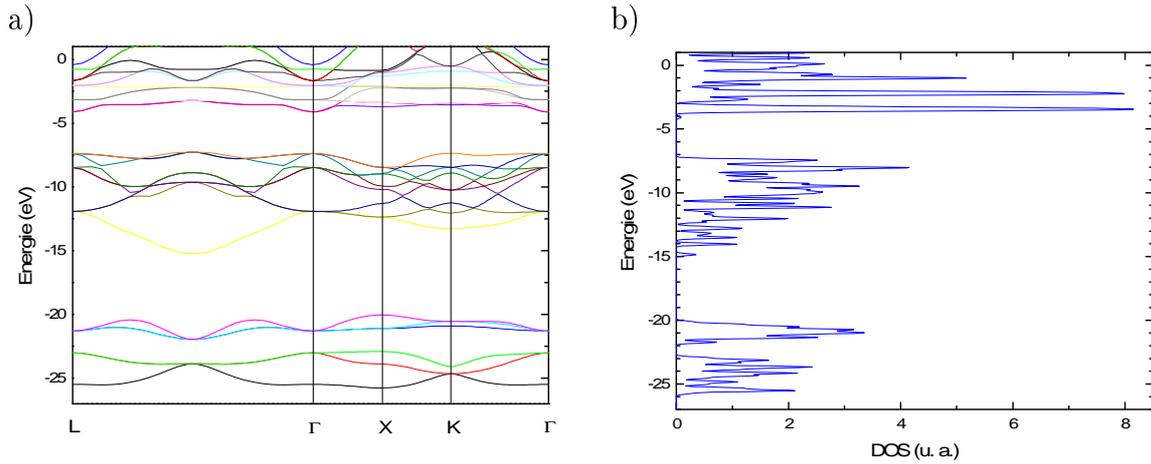


FIG. 3.11 – a) Structure de bandes et b) densité d'états pour LaAlO_3 calculées par SIESTA avec les paramètres $\text{Meshcutoff} = 100 \text{ Ry}$ et 75 points- k . Le haut de bande de valence est à -7.26 eV .

La structure de bandes et la densité d'états (figure 3.11) montrent un gap théorique de 3.14 eV contre 5.6 eV mesuré expérimentalement[17].

3.3 Surface Si(001)-p(2×1) dans ABINIT

Afin de modéliser une surface, il faut construire une *supercellule*. Celle-ci est l'équivalent d'une maille dans un cristal. Elle contient une tranche de matériau étudié ainsi qu'une tranche de vide. L'ensemble des supercellules disposées périodiquement génère ainsi un réseau de tranches de matériau séparées par du vide, perpendiculairement à une direction donnée, $[001]$ dans notre cas.

Dans la réalisation de la supercellule, deux points sont délicats. Tout d'abord, il s'agit de bien retrouver du silicium massif dans la tranche. Pour cela, il faut prendre une tranche suffisamment épaisse. Ensuite, il faut éviter l'interaction entre la surface considérée et le fond de la tranche se situant dans la cellule suivante (au dessus). Pour cela, il convient en premier lieu de passiver le fond de la tranche par des atomes d'hydrogène sur

3.3 Surface Si(001)-p(2×1) dans ABINIT

les liaisons pendantes puis il faut définir une tranche de vide suffisamment épaisse. Nous avons réalisé une optimisation de ces deux aspects, pour chaque code utilisé, en faisant varier les paramètres : $N_{c_{Si}}$, soit le nombre de couches de silicium et E_{vide} , l'épaisseur du vide.

3.3.1 Optimisation de la géométrie

Nous avons défini les supercellules suivantes pour l'étude de la surface Si(001)-p(2×1) :

- Supercellule 1 (S1) : $N_{c_{Si}} = 7$, $E_{vide} = 15 \text{ \AA}$ (figure 3.12), soit au total 18 atomes. Les dimensions sont : $a = 7.6226 \text{ \AA}$ (soit $a = 5.39\sqrt{2}$), $b = 3.8113 \text{ \AA}$ et $c = 23.66 \text{ \AA}$.
- Supercellule 2 (S2) : $N_{c_{Si}} = 9$, $E_{vide} = 15.8 \text{ \AA}$, soit au total 22 atomes. Les dimensions sont : $a = 7.6226 \text{ \AA}$, $b = 3.8113 \text{ \AA}$ et $c = 27.25 \text{ \AA}$.

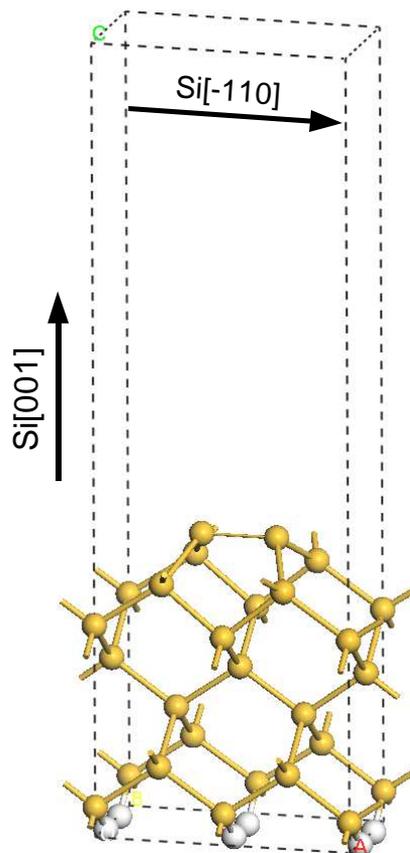


FIG. 3.12 – Supercellule S1 pour l'étude de la surface Si(001)-p(2×1) dans ABINIT.

Les calculs *ab initio* nécessitent une étude de convergence en fonction des paramètres utilisés comme nous l'avons vu précédemment. Toutefois, un compromis doit être trouvé entre le temps de calcul et la précision des résultats puisqu'ici, le nombre d'atomes par maille est beaucoup plus important que dans l'étude des matériaux massifs. Nous avons relaxé les structures afin d'obtenir l'énergie totale la plus basse.

En ce qui concerne les supercellules décrites ci-dessus, les paramètres qui ont été utilisés sont :

- tolérance sur la différence entre les forces exercées sur les atomes dans le calcul auto-cohérent : 0.05 eV/Å ;
- tolérance sur le maximum des forces : 0.5 eV/Å ;
- grille de points-k : 2 2 1 ;
- énergie de coupure des ondes planes : 10, 20 et 30 Ha.

Compte tenu de la grande taille de la supercellule dans la direction [001], un seul point-k est suffisant pour décrire l'espace réciproque dans cette direction. L'utilisation d'une grille plus fine dans les direction [100] et [010] ne nous apporte qu'une correction négligeable sur les positions atomiques et sur l'énergie totale. Nous précisons également que les positions atomiques, suivant l'énergie de coupure (*ecut*), restent inchangées à 10^{-3} Å près. Les énergies totales (E_{TOT}) que nous obtenons en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes utilisées sont reportées dans le tableau 3.13.

Ecut (Ha)	Etot (Ha)	Erreur relative
10	-57,5639	-
20	-57,6608	0,17%
30	-57,6749	0,02%

FIG. 3.13 – *Energies totales (E_{TOT}) en Ha, en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes *ecut* (Ha) et écarts relatifs en %.*

La surface ainsi obtenue est une surface de Si(001) reconstruite p(2×1) dimérisée avec une taille de dimère de 2.248 Å par rapport à une valeur expérimentale de 2.20 ± 0.08 Å[62]. Il est important de noter que les positions des atomes Si au milieu de la tranche de silicium sont très proches (à 0.01 Å près) des positions atomiques obtenues dans Si massif.

3.3 Surface Si(001)-p(2×1) dans ABINIT

La supercellule S2 a été initialisée avec le résultat de la relaxation de la supercellule S1, en ajoutant 2 couches de Si massif au fond de la tranche, au dessus de la couche de H. Elle a été entièrement relaxée avec les mêmes paramètres que S1 et un *ecut* de 10 Ha. Du point de vue des énergies totales, il est possible d'écrire :

$$E_{TOT}(S1) + 4 \times E_{TOT}(Si_{massif}) = E_{TOT}(S2) - 0.068 \text{ eV} \quad (3.1)$$

soit une erreur de 0.015 % par atome de Si. Les Si ajoutés sont donc de type massif. Aussi, il n'est pas nécessaire de mettre 9 couches de Si dans la tranche puisque 7 suffisent³.

Par conséquent, nous pouvons travailler avec la supercellule S1 (figure 3.12) avec un *ecut* de 10 Ha et une grille 2 2 1.

3.3.2 Densité de charge

Pour analyser les liaisons en surface par rapport aux liaisons dans le massif, il faut analyser les densités de charges qui, pour plus de commodité sont représentées dans différents plans cristallographiques. La figure 3.14-a présente la carte de densité de charge dans le plan permettant d'observer les liaisons entre Si dans la tranche et au niveau du dimère.

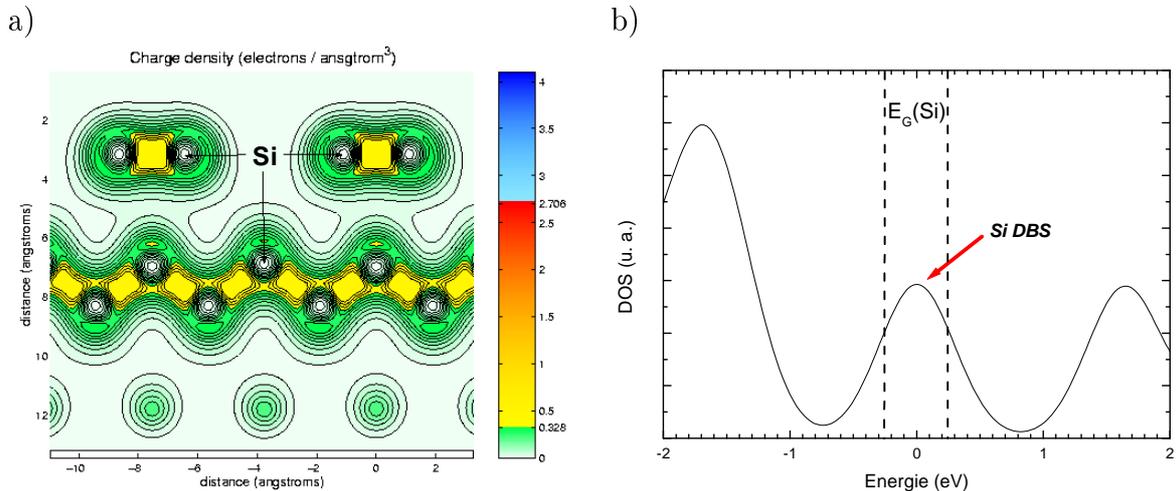


FIG. 3.14 – a) Densité de charge (ABINIT) dans le plan (010) de la supercellule S1 (figure 3.12) et b) Densité d'état correspondante (ABINIT) autour du gap. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi.

³Först et al.[37, 38] utilisent une tranche de 5 couches de Si.

Nous pouvons remarquer la trace des atomes d'hydrogène en bas de la figure 3.14-a, bien que n'étant pas dans le plan concerné. Un certain nombre d'atomes de Si, en dehors du plan, n'apparaissent pas. La forte densité de charge (en jaune) entre les atomes de Si correspond aux liaisons covalentes entre ces atomes, comme nous l'avons vu à la figure 3.2. Nous notons que les liaisons au sein d'un dimère sont identiques aux liaisons covalentes entre les Si dans la tranche (de type massif).

3.3.3 Densité d'états

Nous avons calculé la densité d'états avec ABINIT pour notre surface Si(001)-p(2×1) (supercellule S1). La figure 3.14-b montre qu'il y a des états à moitié remplis autour du niveau de Fermi dans le gap de Si. Ces états correspondent aux liaisons pendantes non saturées à la surface. En effet, dans une surface Si(001) non reconstruite, chaque Si de surface possède 2 liaisons pendantes, dues à la brisure de la symétrie du massif lors de la création de la surface. Un dimère de Si est le regroupement d'une liaison pendante d'un Si et de son voisin du même plan de surface. A la surface Si(001)-p(2×1), il reste par conséquent une liaison pendante par Si de surface, dont l'état est occupé par un seul électron, donc à moitié rempli.

3.4 Relaxation des supercellules

3.4.1 Dans ABINIT

Pour étudier l'adsorption d'atomes isolés sur Si(001)-p(2×1), nous avons relaxé les supercellules construites sur la base de S1 en utilisant le jeu de paramètres suivants, d'après les résultats précédents :

- tolérance sur la différence entre les forces exercées sur les atomes dans le calcul auto-cohérent : 0.05 eV/Å ;
- tolérance sur le maximum des forces : 0.5 eV/Å ;
- grille de points-k : 2 2 1 pour une maille de 7.623 Å de côté dans le plan (001) ;
- énergie de coupure des ondes planes : 10 et 20 Ha.

Plus les dimensions latérales de la supercellule augmentent plus nous pouvons réduire le nombre de points-k correspondants. Cependant, lorsque les supercellules atteignent plusieurs dizaines d'atomes, la relaxation des positions atomiques dans ABINIT

3.5 Conclusions

avec la même précision demande un temps de calcul considérable. Pour faire face à des supercellules plus complexes, SIESTA permet d'allier précision et rapidité de calcul.

3.4.2 Dans SIESTA

Nous obtenons des résultats très proches de ceux d'ABINIT avec SIESTA sur des systèmes de quelques dizaines d'atomes (moins de 40 atomes), comme nous avons pu le voir sur LaAlO_3 et Si ainsi qu'au chapitre précédent à propos des lignes d'Al sur Si(001). Nous avons également montré qu'il était possible d'aborder, grâce à l'utilisation de la fonctionnelle de Harris, des systèmes comprenant plusieurs centaines d'atomes avec SIESTA tout en gardant une précision proche de celle obtenue pour des systèmes plus simples.

Nous avons ainsi relaxé toutes nos supercellules avec un $\text{Meshcutoff} = 100$ Ry en utilisant la fonctionnelle de Harris, ce qui s'est avéré suffisant pour avoir une précision de l'ordre du dixième d'angström sur les positions atomiques avec des forces inférieures à $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}$. De même, dans le cas de supercellules de $7.68 \times 7.68 \times 100 \text{ \AA}$, nous n'avons utilisé que le point Γ pour effectuer les relaxations et une grille $2 \times 2 \times 1$ de points-k pour calculer les densités d'états et le potentiel moyen (de manière auto-cohérente). La grille de points-k a été adaptée à la géométrie propre à chaque supercellule (par exemple, nous avons utilisé une grille $2 \times 4 \times 1$ pour une supercellule de $7.68 \times 3.84 \times 100 \text{ \AA}$).

3.5 Conclusions

Nous disposons désormais des paramètres nous permettant de décrire les systèmes de référence pour la suite de notre travail. Les spécificités des supercellules que nous avons construites seront précisées le cas échéant. Nous tenons à rappeler que les paramètres utilisés pour traiter les systèmes les plus complexes sont étroitement liés au respect du compromis entre précision et temps de calcul.

Chapitre 4

Le calcul des discontinuités de bandes

Un critère primordial pour l'obtention de bonnes propriétés électroniques du système high- κ /Si en vue d'une utilisation dans les futurs transistors MOS est la valeur des discontinuités de bandes entre l'oxyde et le silicium. Ces discontinuités de bandes consistent en la différence entre les hauts (resp. bas) de bandes de valence (resp. conduction) d'un matériau à l'autre. Elles définissent les hauteurs des barrières de potentiel pour électrons et trous à la jonction.

D'après les exigences industrielles, les discontinuités de bandes doivent être suffisamment élevées pour limiter le courant de fuite comme nous l'avons vu au chapitre 1. Afin de satisfaire ce critère, une limite de 1 eV a été définie. Aussi, il s'agit de pouvoir évaluer théoriquement ces discontinuités de bandes avec précision afin de garantir la pertinence du choix de l'oxyde high- κ . Pour cela, il existe un modèle empirique et une méthode de calcul que nous détaillerons et comparerons dans ce chapitre.

4.1 Le modèle du Niveau de Charge Neutre

4.1.1 Description

L'origine de ce modèle provient du calcul des hauteurs de barrières Schottky (SBH¹) entre un semiconducteur et un métal. Avant de détailler le cas d'une jonction entre semiconducteurs, il est intéressant d'étudier le cas d'une jonction semiconducteur-métal.

L'alignement des bandes du semiconducteur et du métal est déterminé par un transfert de charge à l'interface, région de la jonction où se crée alors un dipôle. Dans le cas

¹Schottky Barrier Height.

d'une barrière Schottky, ce transfert de charge se fait entre le niveau de Fermi du métal et les états induits par le métal dans la bande interdite du semiconducteur[63]. Ces états ont été dénommés MIGS²[64, 65, 66]. La SBH ϕ_n pour les électrons à la jonction entre un semiconducteur A et un métal M est donnée par l'équation (4.1) :

$$\phi_n = S(\Phi_M - \Phi_A) + (\Phi_A - \xi_A) \quad (4.1)$$

où Φ_M est le travail de sortie du métal, Φ_A le niveau de charge neutre (CNL³) et ξ_A l'affinité électronique du semiconducteur A. Les énergies dans la relation (4.1) sont mesurées par rapport à l'énergie du niveau du vide sauf ϕ_n qui est mesurée depuis le bas de bande de conduction du semiconducteur A. Le paramètre S , correspondant à un facteur d'accroche (pinning), est compris entre deux valeurs correspondant aux cas limites où la barrière "accroche" totalement ($S = 0$, appelé limite de Bardeen) ou pas du tout ($S = 1$, appelé limite de Schottky). Dans le cas $S = 0$, le pinning est dû à une importante densité d'états à l'interface. D'après Mönch[64], la valeur de S obéit à la loi empirique⁴ (4.2) dépendant de la partie électronique de la constante diélectrique ϵ_{inf} :

$$S = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_{\text{inf}} - 1)^2} \quad (4.2)$$

Dans le cadre du modèle des MIGS, les états d'interface peuvent être décrits soit comme étant les états des liaisons pendantes, dues aux brisures de liaisons à la surface, dispersés dans la bande interdite du semiconducteur, soit comme les états évanescents des fonctions d'ondes du métal prolongés dans le gap du semiconducteur. Le CNL s'apparente en quelque sorte au niveau de Fermi pour les états d'interface, c'est à dire l'énergie proche du milieu du gap en-dessous de laquelle les états d'interface sont remplis pour une surface neutre[63, 66, 68]. Ainsi, le transfert de charge à l'interface de la barrière de Schottky tend à aligner le niveau de Fermi du métal avec le CNL du semiconducteur. De la même manière, dans le cas d'une jonction entre deux semiconducteurs A et B, l'alignement des bandes peut être évalué en calculant ϕ_n , qui est maintenant la discontinuité de bandes de conduction et dont l'expression est :

$$\phi_n = (\xi_A - \Phi_A) - (\xi_B - \Phi_B) + S(\Phi_A - \Phi_B) \quad (4.3)$$

²Metal Induced Gap States.

³Charge Neutrality Level.

⁴Obtenue par ajustement avec un ensemble de valeurs.

4.1 Le modèle du Niveau de Charge Neutre

où S est celui du semiconducteur qui a le plus grand gap. Pour la plupart des matériaux courants, les valeurs des affinités électroniques peuvent être obtenues expérimentalement par des mesures XPS⁵. Il reste donc à calculer la valeur du CNL pour chacun des deux semiconducteurs.

4.1.2 Calcul du Niveau de Charge Neutre

Afin d'estimer la position du CNL dans le gap d'un diélectrique, Robertson[6] a utilisé l'idée de Tersoff[66] et a associé le CNL au point de branchement⁶ de la structure de bandes complexe (à une dimension) du diélectrique. Bien que n'ayant pas de signification précise pour un système à trois dimensions[66], cette description définit le CNL comme l'énergie à partir de laquelle les états d'interface, situés dans le gap, passent, en moyenne, d'un caractère "état de valence" à "état de conduction".

Tersoff a proposé une méthode[66] pour situer le point de branchement dans le gap en calculant le zéro de la fonction de Green (4.4) de la structure de bandes le long d'une direction cristallographique choisie.

$$G(E) = \int_{BZ} \frac{N(E')dE'}{E - E'} = 0 \quad (4.4)$$

où BZ est la zone de Brillouin.

Le calcul du CNL par la fonction de Green revient à une forme de calcul de barycentre entre les bandes de valence et de conduction du diélectrique. Dans un traitement en liaisons fortes comme le fait Robertson[6], le choix des orbitales prises en compte permet de définir aisément les limites inférieure et supérieure de la structure de bandes en gardant les orbitales générant les états liants, anti-liants et non-liants.

Dans le cas d'un traitement dans le cadre de la DFT, il peut s'avérer très délicat de définir la limite supérieure de la bande de conduction. En effet, plus la bande de conduction prise en compte est étendue vers les hautes énergies, plus le CNL calculé va être proche du haut de bande de valence, ce qui peut conduire à un écart de plusieurs eV sur les valeurs des discontinuités de bandes dans le cas de semiconducteurs à grand gap comme LaAlO_3 . Avant tout calcul du CNL, nous décalons les états de conduction en

⁵X-ray Photoelectron Spectroscopy.

⁶Dans le plan complexe, si partant d'une valeur $f(z_0)$ au point $P_0(x_0, y_0)$, et après avoir fait un tour complet autour du point $z = a$, on ne revient pas à la valeur initiale $f(z_0)$, alors $z = a$ est dit "point de branchement" de la fonction $f(z)$. Cet aspect ne concerne que les fonctions analytiques multiformes.

insérant un offset afin d’avoir le gap expérimental dans la densité d’états⁷. Cette technique nous permet de nous affranchir du problème de sous-estimation du gap par la DFT (dans l’approximation LDA) comme nous l’avons vu au chapitre 2.

4.1.3 Applications

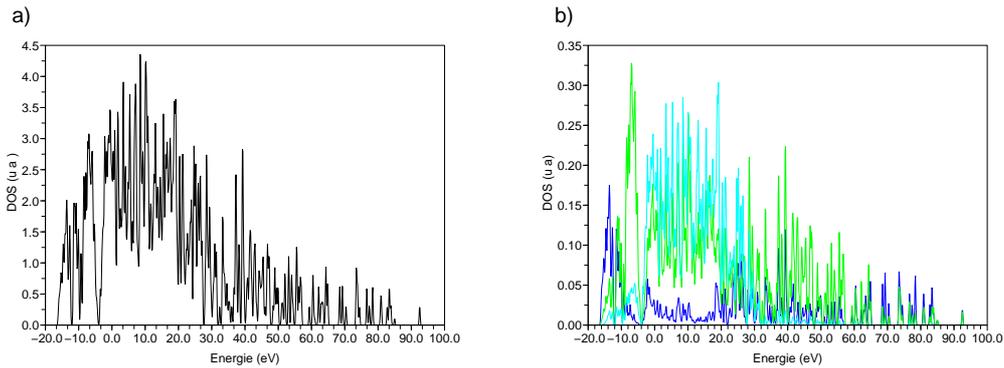


FIG. 4.1 – Densités d’états calculées dans SIESTA : a) totale pour Si; b) partielles pour Si. Le gap a la valeur théorique calculée en LDA et le haut de bande de valence est situé à -4.0 eV. Le code de couleur est le suivant : bleu foncé pour les orbitales s, vert pour les orbitales p, bleu clair pour les orbitales d.

Le premier matériau à considérer est le silicium. La figure 4.1 montre la densité d’états de Si que nous avons calculée avec SIESTA en utilisant une base d’orbitales double $-\zeta$ + Polarisation (DZP).

Le calcul du CNL en tant que zéro de la fonction de Green dans le gap nous conduit à plusieurs cas suivant les orbitales prises en compte⁸. En effet, en prenant en compte toutes les orbitales de Si (3s, 3p et 3d), la fonction de Green n’est jamais nulle dans le gap, par conséquent, le CNL ne peut pas être défini. En revanche, si l’on prend en compte seulement les orbitales 3s et 3p (dans l’esprit d’un traitement en liaisons fortes), le CNL calculé vaut 0.43 eV (par rapport au haut de bande de valence) contre 0.2 eV pour Robertson (calculé en liaisons fortes). Cette différence peut s’expliquer par le fait que dans notre calcul de densité d’états, les orbitales 3s et 3p sont influencées par la présence

⁷Les écarts entre les gaps théorique et expérimental pour Si et LaAlO_3 sont donnés au chapitre 3.

⁸Il est délicat de calculer une valeur fiable du CNL à partir d’une densité d’états obtenue par ABINIT car la valeur obtenue diverge avec le nombre de bandes de conduction prises en compte. Le choix des bandes prises en compte est beaucoup moins pratique dans ABINIT que dans SIESTA où elles ont un caractère orbitalaire.

4.1 Le modèle du Niveau de Charge Neutre

des orbitales 3d alors que dans le calcul en liaisons fortes, cette influence n'existe pas puisque ces dernières orbitales n'apparaissent jamais.

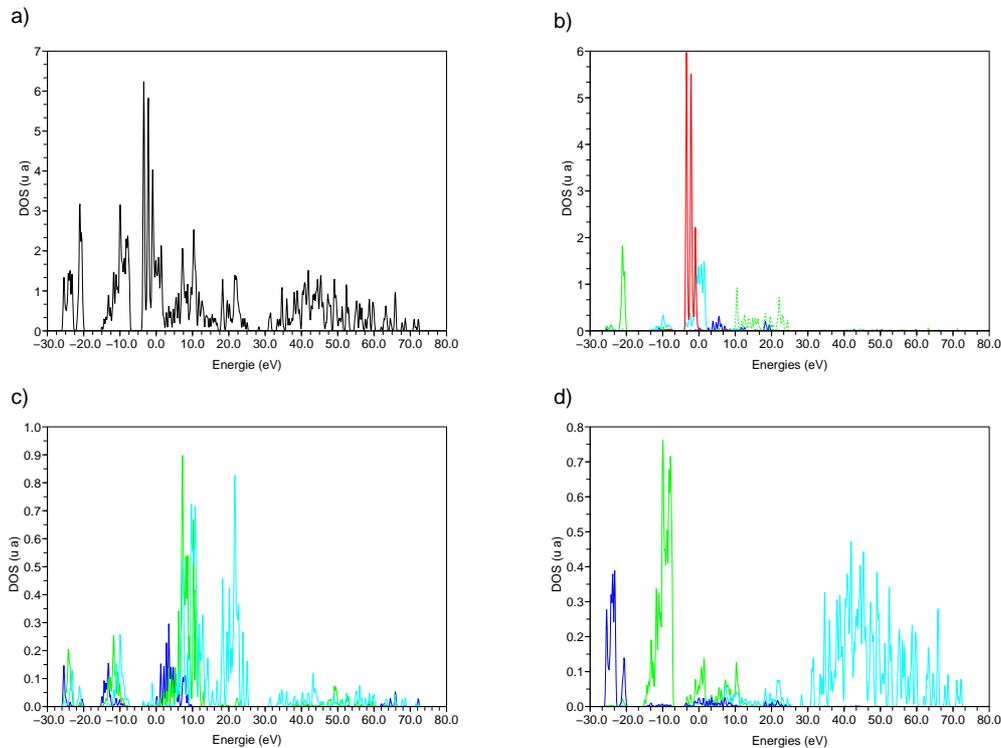


FIG. 4.2 – Densités d'états calculées dans SIESTA : a) totale pour LaAlO_3 ; b) partielles pour La ; c) partielles pour Al ; d) partielles pour O . Le gap a la valeur théorique calculée en LDA et le haut de bande de valence est situé à -6.8 eV. Le code de couleur est le suivant : bleu foncé pour les orbitales s , vert pour les orbitales p , bleu clair pour les orbitales d et rouge pour les orbitales f .

La figure 4.2 montre la densité d'états de LaAlO_3 que nous avons calculée avec SIESTA en utilisant une base d'orbitales *single* - ζ + Polarisation (SZP)⁹.

Le tableau 4.1 donne les valeurs des CNL calculés (comme zéro, dans le gap, de la fonction de Green de la densité d'états) ainsi que les discontinuités de bandes de conduction (CBO¹⁰) calculées entre Si et LaAlO_3 . Les affinités électroniques pour Si et LaAlO_3 valent respectivement 4.0 et 2.5 eV[6, 7] et S vaut 0.53, calculé d'après la relation (4.2). A titre comparatif, le CBO expérimental entre Si et LaAlO_3 obtenu par Afanas'ev

⁹Détails donnés au chapitre 3.

¹⁰Conduction Band Offset.

et al.[16] par des mesures de photoémission est de 2.0 eV¹¹. Nous donnons également la valeur obtenue par la méthode du "potentiel moyen"[69], que nous détaillerons ci-après.

Commentaire	CNL Si	CNL LaAlO ₃	CBO S=0	CBO S=0.53	CBO S=1
DOS complète	0.4	1.3	3.5	2.5	1.5
DOS complète coupée avant O2d	0.4	1.6	3.3	2.3	1.5
DOS complète sans O2d	0.4	1.6	3.2	2.3	1.5
DOS complète coupée après La5d	0.4	2.4	2.5	2.0	1.5
DOS complète sans La4f	0.4	3.1	1.7	1.6	1.5
DOS complète sans La4f coupée avant O2d	0.4	3.8	1.1	1.3	1.5
DOS complète sans La4f et sans O2d	0.4	3.9	1.0	1.2	1.5
D'après Robertson[6, 7]	0.2	3.8	1.0		
CBO mesuré par d'Afanas'ev[16]	2.0				
CBO avec la méthode du "potentiel moyen"[69]	1.9				

TAB. 4.1 – CNL (par rapport au haut de bande de valence) et discontinuités de bandes de conduction (CBO) entre Si et LaAlO₃ exprimés en eV en fonction de la densité d'états utilisée dans le calcul de la fonction de Green. Les CBO sont donnés pour plusieurs valeurs du facteur de pinning S , 0.53 correspondant à la valeur empirique pour LaAlO₃; les affinités électroniques pour Si et LaAlO₃ valent respectivement 4.0 et 2.5 eV[6, 7]. Les calculs de densité d'états (DOS) et de potentiel moyen ont été réalisés en DFT (LDA) avec SIESTA.

Il apparaît clairement que la valeur du CNL dépend fortement de la densité d'états prise en compte dans le calcul de la fonction de Green. La conséquence sur la valeur des discontinuités de bandes est tout aussi importante puisque la gamme ainsi obtenue couvre 2.5 eV (avec S compris entre 0 et 1). Afin de s'assurer de la qualité du résultat, il convient donc de s'assurer de la pertinence de la valeur calculée du CNL.

Le problème de la divergence du CNL en raison de l'absence de limite supérieure pour la bande de conduction peut être contourné. Demkov effectue un calcul en DFT de la structure de bandes complexe[10] pour déterminer la position du point de branchement et ainsi estimer le CNL. Par exemple, pour la pérovskite SrTiO₃, Demkov trouve un CNL de 1.3 eV[10] alors que Robertson trouve 2.6 eV[6]. Ainsi, les discontinuités de bandes de conduction entre Si et SrTiO₃ calculées par Demkov sont comprises dans une gamme

¹¹Afanas'ev et al. ont mesuré le CBO entre LaAlO₃ amorphe et Si. LaAlO₃ amorphe a un gap de 6.3 eV contre 5.6 eV en phase cristalline[16, 36].

4.2 La méthode du potentiel moyen

allant de 0.1 eV ($S=1$) à 1.6 eV ($S=0$). En utilisant la méthode du potentiel moyen¹², Demkov[9] trouve des discontinuités de bandes de conduction de -0.13 et + 0.57 eV suivant la structure de l'interface considérée. Il est alors délicat de conclure clairement sur l'utilisation possible de SrTiO₃ en tant qu'oxyde de grille sur Si en se basant uniquement sur les résultats fournis par le modèle du CNL.

4.2 La méthode du potentiel moyen

Le modèle du CNL possède l'avantage de ne requérir "que" le calcul de la structure électronique de chaque matériau. Ce point est très intéressant dans la mesure où les mailles unitaires comportent généralement peu d'atomes, d'où un temps de calcul relativement court pour l'obtention des discontinuités de bandes. Cependant, la difficulté à s'assurer de la pertinence de la valeur obtenue pour le CNL représente une limite sévère à cette approche. En outre, le modèle du CNL ne prend pas en compte la structure atomique de l'interface entre les deux matériaux.

Van de Walle a proposé une méthode[69] alternative permettant de calculer les discontinuités de bandes en considérant de manière précise la structure de l'interface. En utilisant cette méthode, Demkov et al.[9] obtiennent des discontinuités de bandes de conduction entre Si et SrTiO₃ comprises entre -0.1 et 0.6 eV en fonction de l'interface prise en compte. De même, dans le cas de HfO₂ et ZrO₂, Fiorentini et al.[70] trouvent des discontinuités de bandes de conduction comprises entre 0.0 et 0.7 eV pour HfO₂ et 0.1 et 1.1 eV pour ZrO₂ pour différentes structures d'interface¹³. La relaxation des atomes dans les couches interfaciales peut également influencer la valeur des discontinuités de bandes. Junquera et al.[57] ont ainsi calculé un écart de 0.13 eV (resp. 0.10 eV) pour différents paramètres de maille contraints dans le plan de l'interface entre BaO et BaTiO₃ (resp. SrO et SrTiO₃). Enfin, Knizhnik et al.[36] ont obtenu une gamme d'offsets de 1.6 eV pour différentes interfaces entre Si et LaAlO₃, dont la plupart sont chargées. Il apparaît ainsi, que dans le cadre de cette méthode, les discontinuités de bandes semblent dépendre fortement de la structure même de l'interface entre les deux matériaux considérés.

¹²Détaillée dans la partie suivante.

¹³Pour HfO₂ et ZrO₂, Robertson[7] trouve des CBO respectifs de 1.3 et 1.6 eV avec le modèle du CNL.

4.2.1 Description

Le principe de cette méthode est de calculer une énergie de référence dans l'hétérojonction afin de pouvoir comparer directement les structures de bandes des deux matériaux. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires.

Tout d'abord, il s'agit de calculer les structures électroniques du substrat massif avec le paramètre de maille expérimental et du matériau déposé massif contraint au substrat dans le plan de l'interface. En effet, Cappellini et al.[56] ont montré que le choix de la valeur théorique ou expérimentale pour le paramètre de maille avait une grande influence sur la structure électronique de plusieurs oxydes, notamment de la pérovskite SrTiO_3 . Afin d'être au plus près des conditions expérimentales, nous avons choisi d'utiliser le paramètre de maille expérimental pour le silicium, et par conséquent de LaAlO_3 contraint à Si, dans tous nos calculs de discontinuités de bandes par la méthode du potentiel moyen. Cette étape ne demande pas beaucoup de ressources informatiques dans la mesure où les systèmes massifs comportent généralement peu d'atomes : 2 (maille rhomboédrique) ou 8 (maille zinc-blende) pour Si et 5 pour les pérovskites. Une fois la structure électronique obtenue, un calcul du potentiel total $V(\mathbf{r})$ dans la maille est effectué. Ce potentiel total est ensuite moyenné par plan dans la maille (4.5) :

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{S} \int \int V(\mathbf{r}) dx dy \quad (4.5)$$

où S est la surface de la maille perpendiculaire à l'axe \vec{z} (dans le cas d'une maille tétragonale). Ceci permet d'obtenir un profil de potentiel moyen $\bar{V}(z)$ le long de \vec{z} dans la maille. La valeur moyenne $\overline{\bar{V}(z)}$ de $\bar{V}(z)$ dans la direction \vec{z} peut alors être placée sur la structure de bandes du massif et servir de valeur de référence pour la suite (figure 4.3 parties gauche et droite).

L'étape suivante consiste à construire une supercellule contenant deux tranches de chaque matériau reliées par une interface à définir. Il convient de s'assurer que l'épaisseur de chaque tranche est suffisante afin d'éviter que les interfaces d'une cellule à la suivante (dans la direction perpendiculaire à l'interface) ne soient couplées. Il faut également s'assurer que la région proche du milieu de chaque tranche se comporte comme s'il s'agissait de matériau massif.

Cette étape est très importante puisque c'est ici que la structure atomique de l'interface est précisée. La supercellule est alors relaxée totalement. Les positions atomiques ainsi que le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire aux interfaces (pour

4.2 La méthode du potentiel moyen

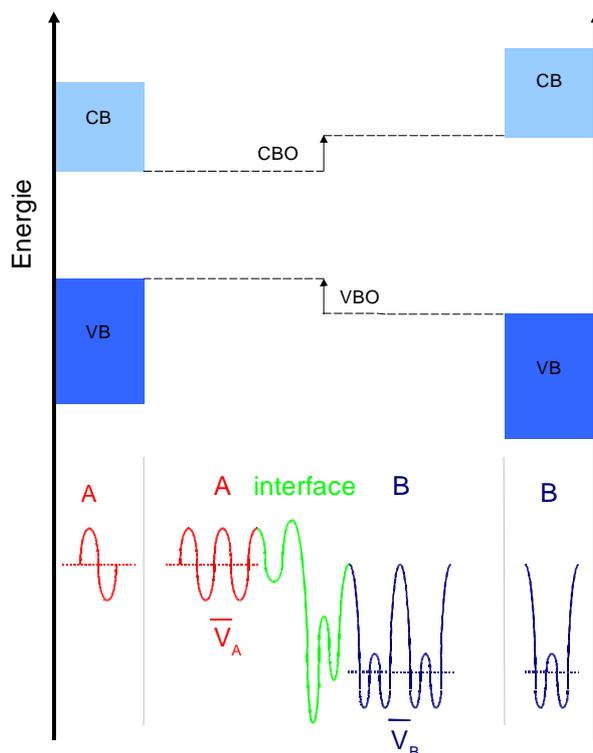


FIG. 4.3 – Principe de la méthode du potentiel moyen. \bar{V}_A en pointillés représente le potentiel moyen massif $\bar{V}(z)$ du matériau A.

une supercellule sans vide) sont optimisés par minimisation des forces ou de l'énergie totale dans le cadre de la DFT. Cette précaution permet d'étudier les liaisons atomiques et les déplacements d'atomes à l'interface, pouvant éventuellement donner lieu à un dipôle.

Une fois la supercellule relaxée, ce qui peut demander des ressources informatiques importantes suivant le nombre d'atomes et la convergence souhaitée comme nous l'avons vu aux chapitres 2 et 3, un profil de potentiel moyen $\bar{V}(z)$ le long de l'axe perpendiculaire aux interfaces est tracé. L'obtention, au milieu des tranches, d'un profil de potentiel moyen plat correspondant à celui calculé dans le massif valide la relaxation et définit ainsi la référence sur laquelle peut être alignée la structure de bandes préalablement calculée (figure 4.3, au centre).

Il s'agit alors de comparer les positions relatives des hauts de bandes de valence de chacun des deux matériaux pour obtenir la valeur des discontinuités de bandes de valence. Pour le calcul des discontinuités de bandes de conduction, il convient de s'assurer d'avoir corrigé les structures de bandes théoriques afin d'obtenir les gaps expérimentaux

en gardant fixes les bandes de valence et en décalant en bloc¹⁴ les bandes de conduction, comme nous l'avions vu au chapitre 2.

4.2.2 Applications

Nous présentons ici un exemple d'application de cette méthode pour la jonction Si-LaAlO₃. La première étape consiste à obtenir un profil de potentiel moyen $\bar{V}(z)$ le long de \vec{z} (puisque la surface à prendre en compte est Si(001)) dans la maille unitaire de chaque matériau (figures 4.4-a pour Si et 4.4-b pour LaAlO₃). Pour Si massif, nous avons utilisé le paramètre expérimental $a_{Si} = 5.43 \text{ \AA}$. Pour LaAlO₃ contraint à Si, nous avons fixé les paramètres $a = b = a_{Si}/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ et relâché le paramètre c , qui vaut finalement 3.72 \AA .

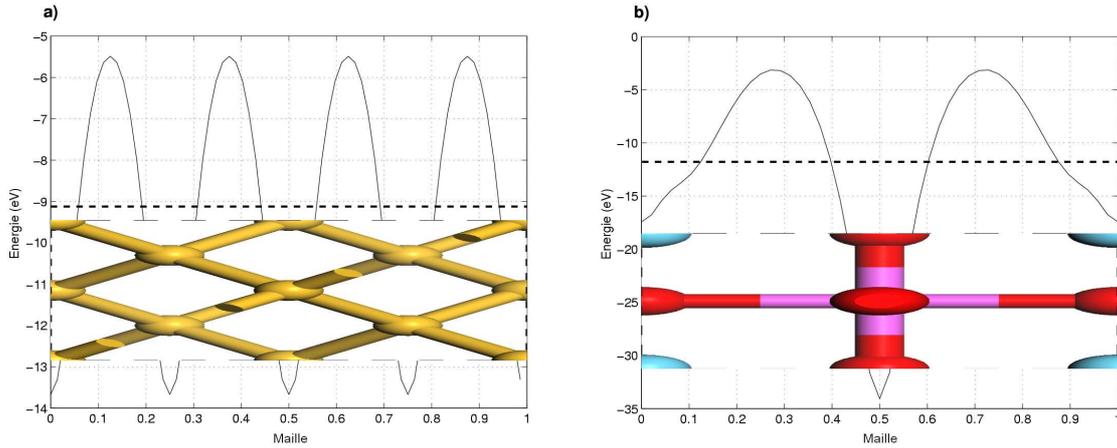


FIG. 4.4 – Profil de potentiel moyen (ABINIT) $\bar{V}(z)$ le long de l'axe \vec{z} (ligne continue) et potentiel moyen massif $\bar{V}(z)$ (pointillés) dans une maille de : a) Si; b) LaAlO₃ contraint à Si ($a = b = a_{Si}/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ et $c = 3.72 \text{ \AA}$). Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes Si, La, Al et O.

Ensuite, nous effectuons un calcul de structure de bandes permettant de positionner le potentiel moyen massif par rapport au haut de bande de valence pour Si et LaAlO₃ contraint à Si. L'effet de la contrainte de LaAlO₃ à Si dans le plan (001) décale le haut de bande de valence de $+0.15 \text{ eV}$ et augmente le potentiel moyen de 0.04 eV par rapport aux valeurs obtenues dans LaAlO₃ massif cubique. Ainsi, le potentiel moyen est situé,

¹⁴Les écarts entre les gaps théorique et expérimental pour Si et LaAlO₃ sont donnés au chapitre 3.

4.2 La méthode du potentiel moyen

par rapport au haut de bande de valence, à -16.20 eV dans Si et -19.63 eV dans LaAlO_3 contraint à Si (contre -19.45 eV dans LaAlO_3 cubique au paramètre théorique).

Il nous reste alors à calculer le profil de potentiel moyen le long d'une supercellule contenant Si et LaAlO_3 cristallin contraint à Si. La partie critique de cette étape est la construction de la supercellule et en particulier la définition de l'interface entre Si et LaAlO_3 que nous détaillerons aux chapitres 5 et 6. Des règles simples de construction doivent être respectées pour s'assurer de ne pas générer un dipôle dans toute la supercellule. En effet, celui-ci s'ajouterait à l'infini dans notre système périodique et fausserait la courbe de potentiel le long de l'axe \vec{z} . Aussi, nous avons élaboré une supercellule comprenant un plan miroir en $z = 1/2$.

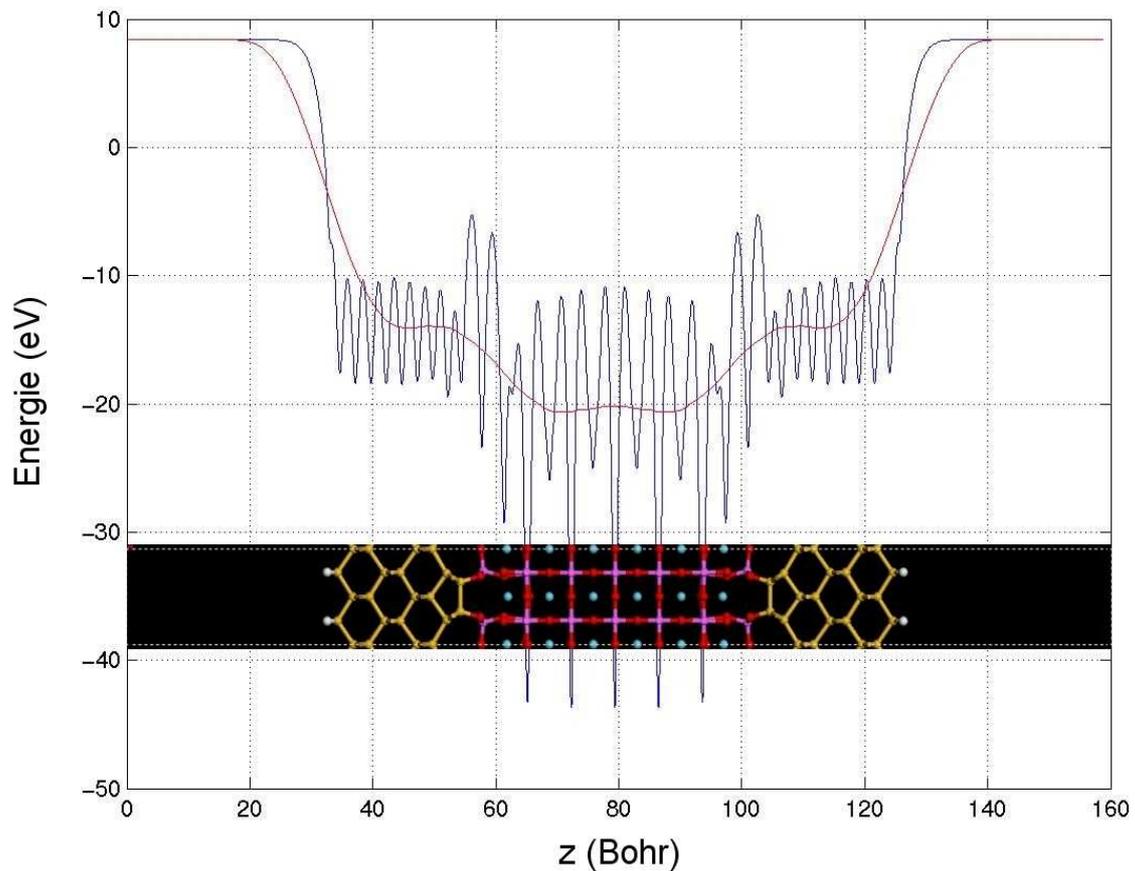


FIG. 4.5 – Profil de potentiel moyen (en bleu : $\bar{V}(z)$; en mauve : moyenne macroscopique de $\bar{V}(z)$) le long de l'axe \vec{z} dans une supercellule vide/Si/LaAlO₃/Si/vide. Les tranches de Si (jaune) en contact avec le vide ont été passivées par de l'hydrogène (blanc) sur les liaisons pendantes.

La supercellule présentée à la figure 4.5 comprend deux tranches de 11 Å de Si (soit 9 couches) encapsulant 19 Å de LaAlO₃ (soit 5 mailles dans la direction \vec{z}). Il est nécessaire de considérer des tranches de Si plus épaisses que Si¹⁵ afin d'avoir un profil de potentiel moyen le plus plat possible au centre des tranches de Si et de LaAlO₃ et similaire à celui obtenu dans les matériaux massifs¹⁶. En effet, les perturbations engendrées par les interfaces entre le silicium et le vide ainsi qu'entre le silicium et l'oxyde influencent fortement la valeur de la moyenne macroscopique du potentiel dans la tranche. Afin de calculer les discontinuités de bandes pour chaque interface, nous avons toujours construit ce type de supercellule comprenant deux interfaces identiques symétriques par rapport au plan $z = 1/2$. La construction de ces interfaces sera présentée dans les chapitres suivants¹⁷.

En disposant les structures de bandes de Si et LaAlO₃ sur le profil de potentiel le long de \vec{z} dans la supercellule relaxée en faisant coïncider les valeurs moyennes macroscopiques, la discontinuité de bandes de valence (resp. conduction) ainsi trouvée est -2.6 eV (resp. +1.9 eV, après insertion des gaps expérimentaux et décalage en bloc des bandes de conduction).

Cette méthode permet donc de calculer la valeur des discontinuités de bandes à une hétérojonction en prenant en compte la structure de l'interface tout en s'affranchissant des problèmes inhérents au modèle du CNL (limites de bandes pour le calcul du CNL, évaluation du paramètre de pinning S et des affinités électroniques). Toutefois, elle nécessite trois calculs en DFT :

- optimisation de la maille, structure de bandes et potentiel moyen dans la maille pour Si, soit un calcul complet ;
- optimisation de la maille, structure de bandes et potentiel moyen dans la maille pour LaAlO₃ contraint à Si, soit un calcul complet ;
- construction théorique de l'interface et génération de la supercellule, relaxation complète et profil de potentiel, soit un calcul très long, car il y a généralement beaucoup d'atomes.

ce qui en fait une méthode relativement exigeante en termes de ressources informatiques¹⁸.

¹⁵Présentée au chapitre précédent.

¹⁶Nous estimons l'erreur sur la valeur moyenne macroscopique du potentiel à 0.1 eV dans la tranche de LaAlO₃ et à moins de 0.1 eV dans la tranche de Si.

¹⁷Toutes les supercellules utilisées par la suite comprennent deux tranches de 13.5 Å de Si (soit 11 couches) encapsulant 19 Å de LaAlO₃ (soit 5 mailles cubiques dans la direction \vec{z}).

¹⁸Le temps de calcul et la quantité de mémoire informatique nécessaires à la relaxation de la supercellule sont directement liés au nombre d'atomes considérés, à leur nature (nombre d'orbitales de valence) ainsi

4.3 Conclusions sur le modèle du CNL et la méthode du potentiel moyen

Nous avons pu voir dans ce chapitre deux approches totalement différentes pour calculer les discontinuités de bandes entre deux semiconducteurs.

Tout d'abord, nous avons présenté le modèle du niveau de charge neutre. Cette approche, basée sur l'idée d'équilibrage du transfert de charge à l'hétérojonction, offre un moyen assez rapide d'évaluer les discontinuités de bandes en ne calculant qu'une grandeur spécifique pour chacun des matériaux massifs. Il est bon de rappeler qu'à l'origine, ce modèle empirique n'avait pas pour objectif un calcul précis des discontinuités de bandes mais l'obtention d'un ordre de grandeur. Robertson a ensuite appliqué ce modèle à des matériaux plus complexes que les semiconducteurs pour lequel ce modèle était destiné initialement. En effet, bien que ce modèle ait donné des résultats proches des valeurs expérimentales pour certains semiconducteurs¹⁹, son extension à des isolants à grand gap ou de nature totalement différente comme LaAlO_3 n'est pas aussi fiable.

Avec l'utilisation de la DFT, ce modèle rencontre ses premières difficultés dans l'évaluation même de la grandeur de base : le niveau de charge neutre. Nous avons en effet montré qu'il était plus que délicat de fixer les limites de la structure de bandes à prendre en compte pour le calcul d'une valeur fiable du niveau de charge neutre. Demkov propose une méthode alternative complexe pour calculer la position de ce niveau de charge neutre et ainsi s'affranchir du problème de sa divergence avec l'augmentation du nombre de bandes considérées. Toutefois, le modèle du niveau de charge neutre reste un modèle empirique qui ne prend pas en compte de manière explicite les propriétés structurales inhérentes à la jonction de deux semiconducteurs.

Afin de proposer une description plus réaliste d'une hétérojonction, Van de Walle a proposé une méthode systématique. Cette méthode consiste à traiter l'hétérojonction dans son intégralité, à travers le calcul d'un profil de potentiel moyen le long de l'hétérostructure, servant de référence pour comparer directement les structures de bandes. Un point essentiel de cette méthode est la prise en compte la structure atomique de l'interface entre les deux matériaux. Cette dernière peut ainsi directement affecter la position relative des structures de bandes des matériaux de part et d'autre de la jonction.

Cependant, cette méthode requiert la définition exacte de l'interface entre les maté-

qu'à la convergence souhaitée. Le calcul peut ainsi durer plusieurs jours et demander plusieurs giga-octets de mémoire.

¹⁹Semiconducteurs III-V et covalents.

riaux. Ceci demande dans un premier temps un travail d'étude structurale afin d'élaborer une interface réaliste qu'il va falloir ensuite relaxer afin d'obtenir le profil de potentiel moyen à travers la jonction. Cette étape peut-être extrêmement demandeuse en temps de calcul, suivant la complexité de l'interface prise en compte ce qui peut conduire à un nombre considérable d'atomes dans le système.

Notre objectif étant de définir la meilleure interface possible permettant l'épitaxie de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$, nous avons choisi la méthode du potentiel moyen pour calculer les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 pour chacune des interfaces que nous avons élaborées et que nous présenterons par la suite.

Chapitre 5

Interfaces directes entre LaAlO_3 et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

Le chapitre précédent a mis en évidence les limites du modèle du CNL pour étudier les discontinuités de bandes. L'ingénierie de l'interface entre l'oxyde et le substrat s'avère être fondamentale tant pour maîtriser la croissance de l'oxyde par épitaxie que pour évaluer de manière réaliste les discontinuités de bandes par la méthode du potentiel moyen.

En effet, les expériences passées[4, 15, 31] et tentatives de réalisation d'une interface directe ont montré que des réactions interfaciales apparaissaient lors de la croissance de LaAlO_3 ou SrTiO_3 sur Si par MBE. Ces réactions donnent lieu à la formation de silice ou de silicates de La ou de Sr amorphes. Afin d'éviter ces réactions, nous avons concentré nos travaux sur l'ingénierie de la meilleure interface directe possible en utilisant l'outil théorique comme explorateur de stratégies de croissance.

Ce chapitre présente en premier lieu l'étude de l'adsorption de La et Al sur Si afin de comprendre les liaisons formées à l'interface. Ensuite, nous exposerons la méthode générale de construction d'interfaces directes entre un oxyde pérovskite et le silicium. Nous appliquerons alors cette méthode à la recherche d'interfaces directes entre LaAlO_3 et Si. Dans ce travail, nous avons étudié à la fois plusieurs interfaces proposées dans la littérature mais aussi construit nos propres interfaces dont les propriétés structurales et électroniques ont ainsi pu être comparées.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

Avant de construire une interface entre LaAlO_3 et Si, nous avons étudié les propriétés des liaisons possibles entre les cations (La ou Al) et Si. Ceci nous a apporté des indications tant sur les positions préférentielles d'adsorption à la surface de $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ que sur le choix de l'élément pour débiter la croissance.

5.1.1 Dépôt de lanthane sur silicium

Afin d'être en phase avec nos collaborateurs pour l'épitaxie de LaAlO_3 , nous avons commencé par étudier comment les atomes de lanthane pourraient se placer sur la surface de $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ et quels types de liaisons pourraient être créés avec les Si de surface. Pour ce faire, nous commençons par considérer les siliciures de lanthane.

Phases existantes

Un certain nombre de siliciures de lanthane a été mis en évidence dans le diagramme de phase La-Si[71] (figure 5.1). Parmi ceux-ci nous avons étudié la géométrie de LaSi ($Pnma$)[72] et ($Cmcm$)[73], LaSi_2 ($I4/amdS$)[74], La_3Si_2 ($P4/mbm$)[75].

Etude géométrique

Nous avons commencé par étudier la géométrie des structures afin d'optimiser *a priori* la position du lanthane sur la surface de silicium. Nous avons donc particulièrement étudié l'environnement en Si des atomes de La. Les figures 5.2 à 5.5 représentent les mailles de chacun des siliciures de lanthane. Les atomes de Si sont représentés par les petites sphères bleues, ceux de La par les plus grosses en gris. Les traits de couleur signalent l'environnement en Si des atomes de La ainsi que les distances entre atomes.

La structure de LaSi (sous ses deux formes) présente des atomes de lanthane au sommet de pyramides de Si à base rectangulaire, avec des distances La-Si variant de 3.12 à 3.16 Å. Dans les deux structures LaSi , les distances entre les Si de la base sont compatibles avec la structure de la surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ où les distances entre dimères sont de l'ordre de 3.8 et 4.6 Å. Dans la structure $Pnma$ (figure 5.2), La est à 0.99 Å du plan des Si, tandis que dans la structure $Cmcm$ (figure 5.3), il se situe soit à 0.52 Å au dessus d'une position similaire au centre de 4 dimères (position du haut sur la figure 5.3), soit à 1.81 Å au dessus d'une position semblable au centre de 2 dimères parallèles.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

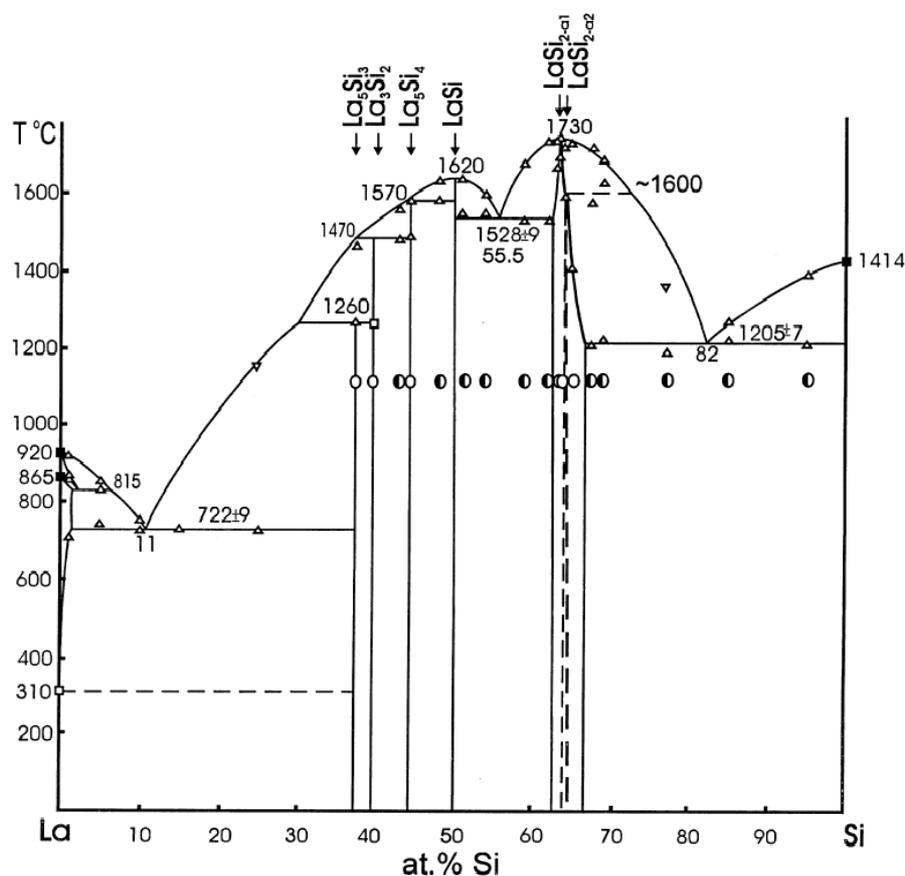


FIG. 5.1 – *Diagramme de phase La-Si*[71].

Le cas de LaSi_2 est un peu différent (figure 5.4). Le même atome de lanthane se situe à 2.15 \AA d'un plan rectangulaire de Si ($2.29 \text{ \AA} \times 4.28 \text{ \AA}$) et en dessous d'un plan carré de Si de côté 4.28 \AA . La première situation peut à nouveau correspondre à une position entre deux dimères parallèles.

Par contre, La_3Si_2 présente des caractéristiques particulières. Pour comprendre la structure, il est intéressant de considérer les deux plans *A* et *B* représentés à la figure 5.5. Cette structure présente des distances La-Si de 3.2 \AA , légèrement supérieures à celles existant dans LaSi . Dans ce cas, la position du lanthane peut être tout à fait différente :

- i) les atomes de La peuvent être très proches du plan de la base rectangulaire d'atomes de Si, ou même appartenir à ce plan ;
- ii) les atomes de La peuvent être très proches l'un de l'autre (par rapport aux autres structures), au point de former des liaisons covalentes comme nous allons le voir.

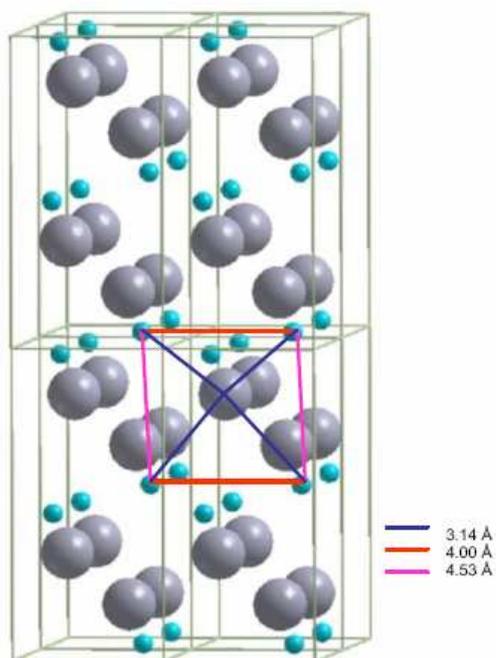


FIG. 5.2 – Structure cristallographique de LaSi ($Pnma$).

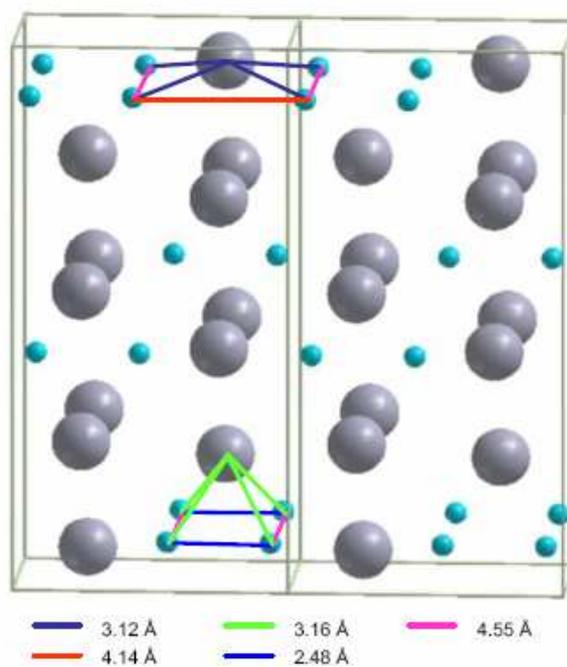


FIG. 5.3 – Structure cristallographique de LaSi ($Cmcm$).

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

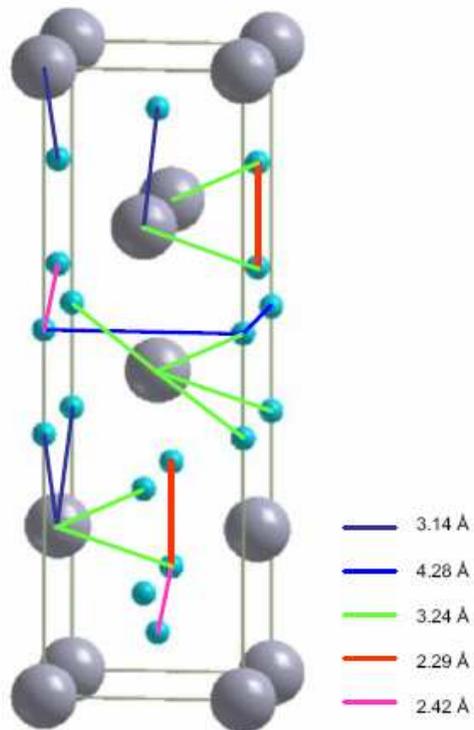


FIG. 5.4 – Structure cristallographique de $LaSi_2$ ($I4/amdS$).

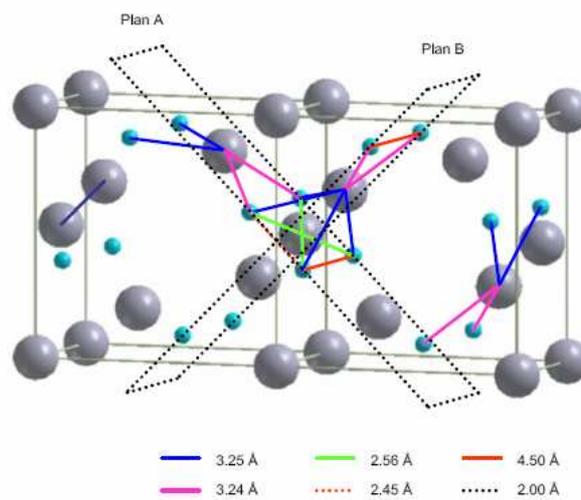


FIG. 5.5 – Structure cristallographique de La_3Si_2 ($P4/mbm$).

Analyse des liaisons

L'analyse des liaisons se fait à partir du tracé des densités de charge, obtenues avec ABINIT, dans les plans qui permettent de mettre en évidence les interactions La-Si (et La-La dans le cas de La_3Si_2). Les figures 5.6 à 5.8 présentent ces cartes de densité de charge en reportant les distances repérées auparavant sur les structures atomiques avec le même code de couleur.

LaSi ($Pnma$) et ($Cmcm$).

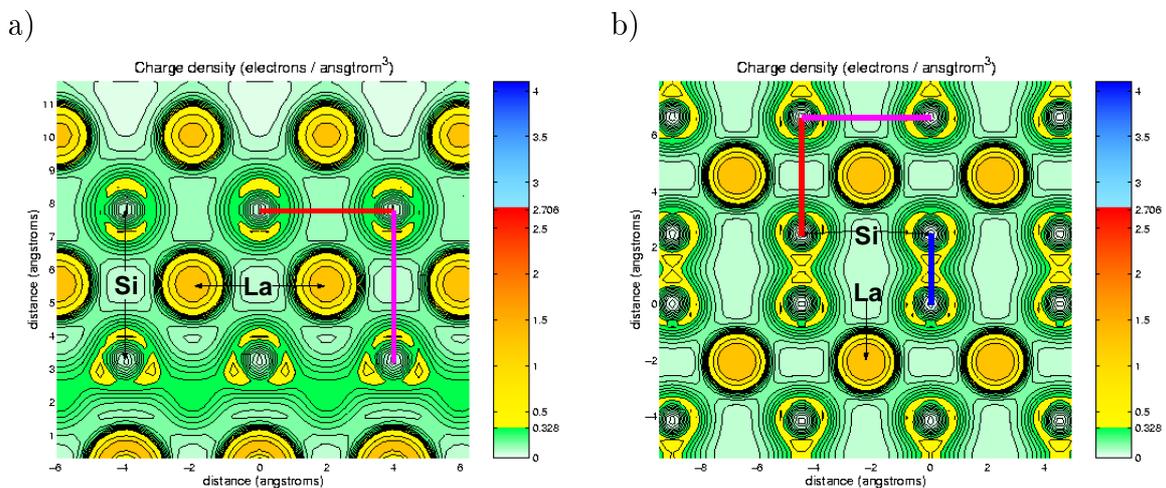


FIG. 5.6 – Densité de charge dans le plan des Si, dans *LaSi* : a) ($Pnma$) et b) ($Cmcm$).

Sur la figure 5.6-a, correspondant à *LaSi* ($Pnma$), nous pouvons voir que :

i) les liaisons La-Si sont faibles par rapport aux liaisons covalentes Si-Si du Si massif. Les électrons du lanthane semblent rester localisés près du cœur ;

ii) les Si dans le plan sélectionné sont de deux types :

- 3 zones symétriques de densité importante autour du cœur ;
- 2 zones symétriques de densité importante autour du cœur.

Cette situation est différente d'une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ car ici, l'environnement des Si n'est pas identique d'un atome à l'autre ;

iii) il ne se dégage pas de liaison La-La.

Sur la figure 5.6-b, correspondant à *LaSi* ($Cmcm$), nous pouvons voir que :

i) les liaisons La-Si sont faibles, identiques à celles observées dans *LaSi* ($Pnma$) ;

ii) la situation des Si du plan inférieur ressemble cette fois à une surface $\text{Si}(001)$ dimérisée.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

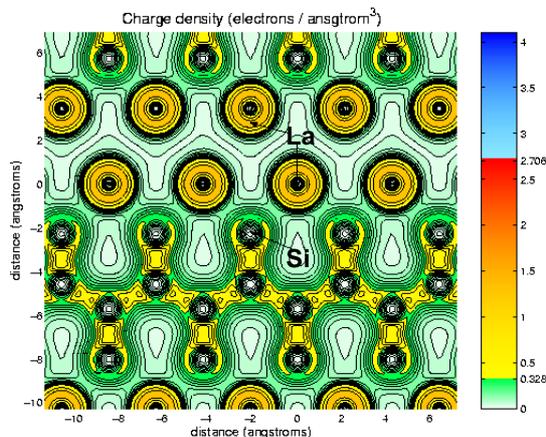
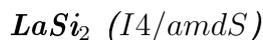


FIG. 5.7 – Densité de charge dans le plan (001) de la maille de $LaSi_2$ (I4/amdS).

La figure 5.7 nous montre que :

- i) la région entre Si du plan (001) présente une forte densité de charge et les liaisons Si-Si (proches de Si-Si dans le massif) sont de type covalent ;
- ii) les liaisons La-Si sont faibles ;
- iii) il n'y a pas de liaisons La-La et la situation est proche de la surface de Si(001)-p(2×1) entre 2 dimères de la même ligne.



Sur la figure 5.8-a représentant la carte de densité de charge dans le plan A, nous pouvons voir que :

- i) les chaînes de La sont séparées par des paires de Si (perpendiculaires) ;
- ii) ce plan présente une densité de charge importante, un peu plus faible que celle des liaisons covalentes Si-Si ;
- iii) dans les chaînes, il existe des liaisons La-Si plus fortes que dans les autres siliciures ;
- iv) les liaisons La-Si sont faibles en dehors de ces chaînes, avec les électrons de La proches du cœur (comme dans les autres siliciures).

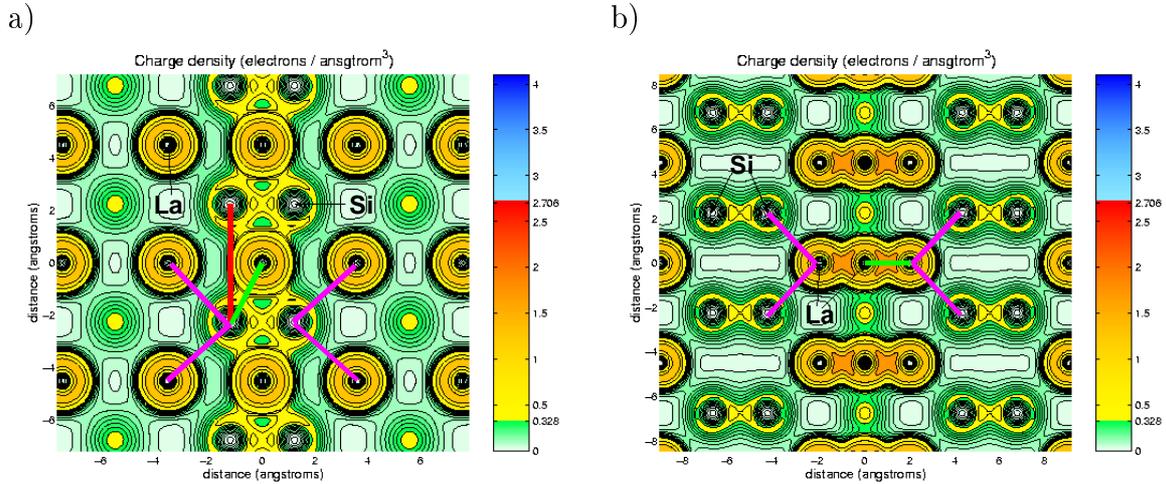


FIG. 5.8 – Densité de charge dans les plans A (a) et B (b) de la maille de La_3Si_2 .

Concernant le plan B, d'après la figure 5.8b, nous pouvons voir que :

- i) certains La sont organisés en triplets où les La sont très proches (à 2 Å de distance) ;
- ii) ce plan montre une forte densité de charge entre les La dans l'axe des triplets (4 fois plus que pour les liaisons covalentes Si-Si) ;
- iii) des liaisons faibles existent entre La et Si.

Conclusions sur l'étude des siliciures

D'un point de vue cristallographique, nous avons remarqué deux positions intéressantes du lanthane :

- l'atome La est proche d'un plan de 4 Si (moins d'1 Å), position qui ressemble (à une dizaine de pourcents près) à une position entre 4 dimères sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$;
- l'atome La est plus éloigné d'un plan de 4 Si (environ 2 Å), position similaire à la position entre 2 dimères parallèles sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$.

L'étude des cartes de densité de charge nous a montré que :

- les liaisons La-Si sont faibles, pour des distances La-Si autour de 3.2 Å ;
- les liaisons La-Si peuvent devenir covalentes pour une distance La-Si de 2.56 Å, à condition que le lanthane soit dans le plan des atomes de silicium ;
- des liaisons covalentes La-La peuvent même exister (les atomes sont séparés de 2 Å dans des triplets La_2Si_3).

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

Adsorption d'un atome de La sur Si(001)-p(2×1)

L'étude des siliciures de lanthane nous a permis de montrer qu'il était possible d'envisager le dépôt de lanthane sur une surface Si(001)-p(2×1). Afin de comprendre comment il serait possible de faire croître LaAlO₃ en commençant par le dépôt de La, nous allons maintenant étudier l'adsorption de La sur Si(001)-p(2×1).

Sites préférentiels

Considérant que l'adsorption se fera probablement sur des positions de symétrie à la surface, quatre positions se dégagent. Elles sont repérées sur la figure 5.9. Elles correspondent aux sites déjà repérés par Först et al.[38] pour le dépôt de strontium sur surface Si(001)-p(2×1). Néanmoins, suite à l'étude des siliciures, les positions *B* et *C* semblent moins réalistes. Nous avons donc limité notre étude aux positions *A* et *D*. Pour fixer raisonnablement une hauteur de la position des atomes de lanthane sur ces sites, nous avons repris la distance La-Si signalée plus haut (de 3.12 à 3.16 Å).

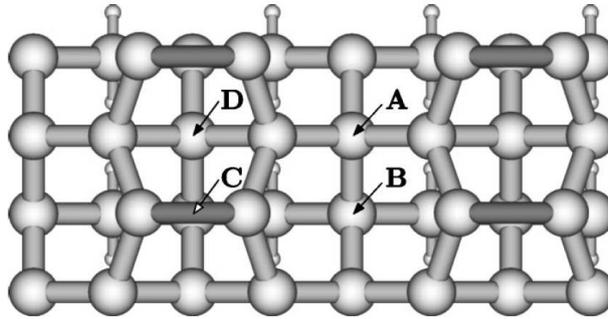


FIG. 5.9 – *Sites de plus haute symétrie à la surface Si(001) reconstruite p(2×1) pour l'adsorption d'un atome de La. D'après Först et al.[38].*

Après relaxation des positions atomiques avec ABINIT, nous trouvons que l'adsorption de La sur le site *A* est plus favorable de 0.65 eV. Först et al.[37] trouvent également que le site *A* est le plus favorable en énergie (de 0.23 eV) par rapport au site *D*. La différence avec notre étude peut s'expliquer par le fait que Först et al. considèrent un atome de La isolé et non une couverture d'une demi-monocouche de La sur Si(001)-p(2×1).

La en position A

Nous obtenons les résultats suivants :

- distance La-Si (dimère) = 3.202 Å ;
- distance La-plan des dimères = 0.601 Å ;
- taille de dimère Si = 2.619 Å.

Cette géométrie est proche de celle rencontrée dans LaSi . La taille des dimères augmente légèrement (de l'ordre de 18 %), conservant la reconstruction $\text{p}(2\times 1)$. Les cartes de densités de charge permettent d'observer le type de liaison entre La et la surface, ainsi que les perturbations apportées par rapport à une surface nue (présentée au chapitre 3, figure 3.14). Ces densités sont représentées dans différents plans suivant les points à mettre en évidence.

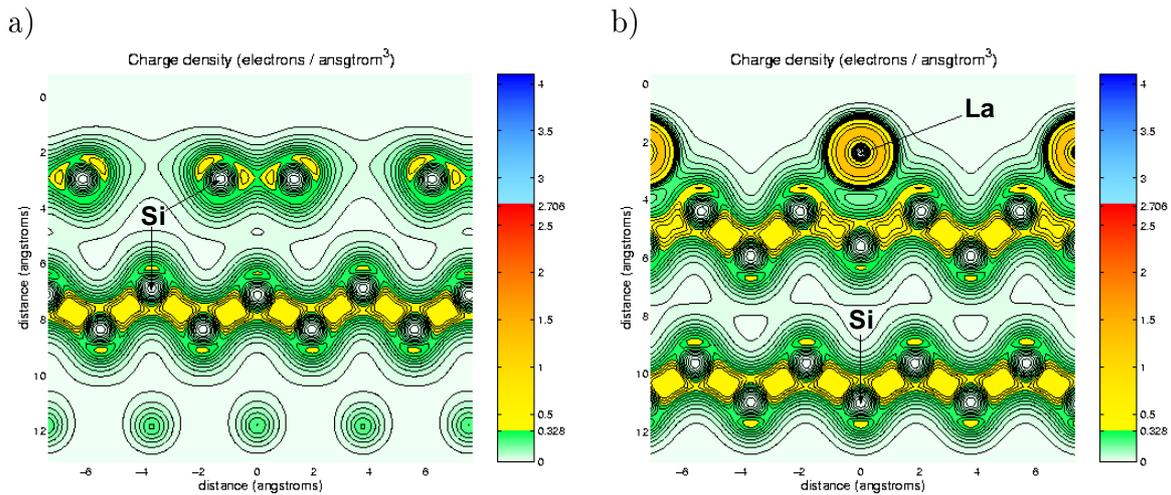


FIG. 5.10 – Densité de charge dans le plan (010) de la maille de surface de Si contenant : a) les dimères ; b) les atomes de La. Les atomes de lanthane sont en position A.

Comme l'augure l'augmentation de 18 % de la taille des dimères de Si et comme le montre la figure 5.10-a, les liaisons Si-Si du dimère sont affaiblies par rapport à la surface $\text{p}(2\times 1)$. Par ailleurs, il apparaît des zones de densité de charge plus importante en direction des atomes de La. D'après la figure 5.10-b, les liaisons entre les La et les Si de la couche inférieure aux dimères, bien que non covalentes, sont du même type que les liaisons La-Si dans les siliciures de lanthane. Les électrons du La restent localisés près du cœur. Dans la figure 5.11, une faible déformation de la densité entre atomes de La peut être constatée.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

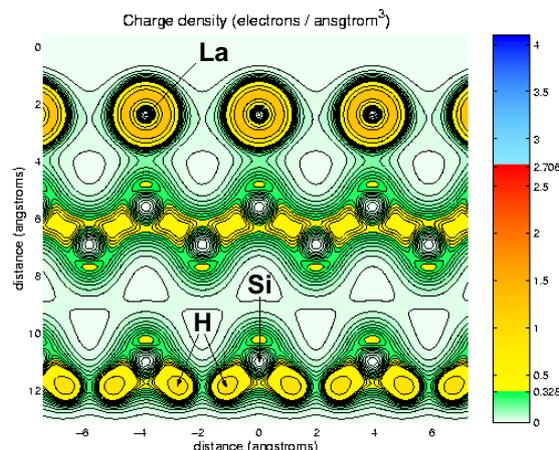


FIG. 5.11 – *Densité de charge dans le plan (100) de la maille de surface de Si, contenant les atomes de La, avec La en position A. La rangée de La observée est perpendiculaire aux rangées de dimères.*

La en position D

Nous obtenons les résultats suivants :

- distance La-Si (dimère) = 3.072 Å ;
- distance La-plan des dimères = 2.025 Å ;
- taille de dimère Si = 2.450 Å.

Dans cette configuration, l'atome de lanthane se situe à une altitude plus élevée par rapport au plan des dimères que dans le premier cas. Par conséquent, la taille des dimères est moins affectée et varie peu. Néanmoins, la distance Si-La est légèrement plus courte que dans les siliciures. Les densités de charge calculées correspondent bien à cette situation.

Dans la figure 5.12-a, la liaison Si-Si du dimère est légèrement moins covalente qu'en l'absence de lanthane. Nous constatons de plus une augmentation de la densité de charge dans la partie supérieure du dimère, en direction des atomes de lanthane. La figure 5.12-b montre que les colonnes de La sont bien séparées avec une faible densité de charge entre eux.

Comme nous pouvons le voir dans la figure 5.13, la liaison La-Si est un peu plus forte que dans les siliciures de La. En effet, la distance La-Si est plus courte que dans les siliciures. Nous observons à nouveau l'augmentation de densité de charge sur la partie supérieure du dimère de Si.

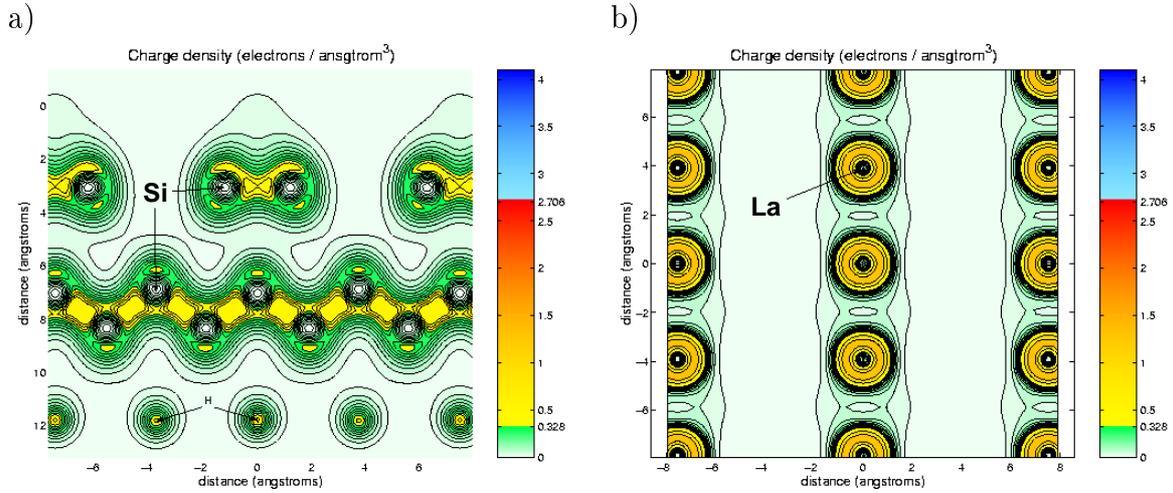


FIG. 5.12 – Densité de charge dans les plans (010) (a) et (001) (b) de la maille de surface de Si, contenant les dimères, avec La en position D.

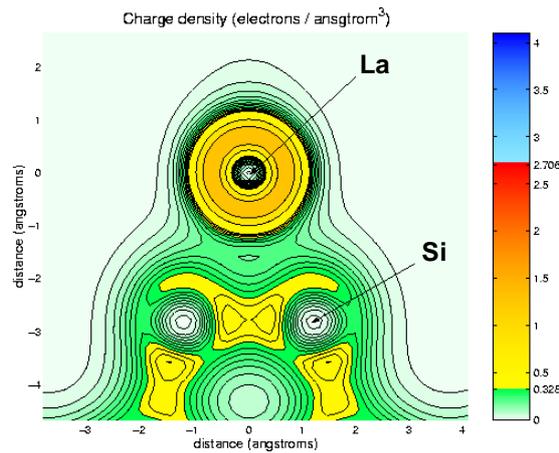


FIG. 5.13 – Densité de charge dans le plan d'un dimère de Si et d'un La en position D.

Conclusions sur l'adsorption de La sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

Grâce à cette étude, nous avons montré que la position d'un atome de La entre 4 dimères (position A) est plus favorable en énergie de 0.65 eV qu'un atome de La entre 2 dimères de Si (position D). Par ailleurs, la reconstruction $\text{p}(2\times 1)$ de la surface de Si est préservée, mais avec augmentation de 11 à 18 % de la taille des dimères. Enfin, les liaisons entre l'atome de La et les dimères sont faibles, comme indiqué par la déformation de la densité de charge aux extrémités des dimères. Cette densité s'étale entre un atome de La et les 4 dimères de Si à proximité.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

5.1.2 Dépôt d'aluminium sur silicium

Nos collaborateurs pour l'épitaxie ont constaté une différence de comportement entre un départ d'épitaxie avec du lanthane et un départ avec de l'aluminium. Nous avons cherché à voir l'origine de cette différence en étudiant le dépôt d'Al de la même manière que dans l'étude que nous avons réalisée pour La. Pour ce faire nous avons positionné les atomes d'Al en *A* et *D* (figure 5.9) au dessus de la surface des dimères.

Géométrie

Après relaxation des positions atomiques avec ABINIT, nous obtenons les résultats suivants :

i) Position *A* :

- distance Al-Si (dimère) = 3.200 Å ;
- distance Al-plan des Si (dimères) = 0.511 Å ;
- Distance Si-Si (dimère) = 2.586 Å.

ii) Position *D* :

- distance Al-Si (dimère) = 2.567 Å ;
- distance Al-plan des Si (dimères) = 0.742 Å ;
- distance Si-Si (dimère) = 2.968 Å.

Nous trouvons, contrairement au cas du La, que le site *D* (entre 2 dimères de Si) est plus favorable de 0.32 eV que le site *A* (entre 4 dimères de Si) pour l'adsorption d'Al sur Si(001)-p(2×1). Brocks et al.[76] trouvent également le site *D* comme site préférentiel pour d'adsorption d'Al. D'après les distances mises en jeu, cette position de l'aluminium semble différente du lanthane en position *D*. Par contre, la position *A* semble similaire à ce que nous avons trouvé pour le lanthane.

Etude des liaisons

En ce qui concerne la position *A*, l'étude à l'aide de cartes de densité de charge montre effectivement une situation similaire à ce que nous avons trouvé pour le lanthane en position *A*. Nous ne revenons pas sur la description détaillée. Pour la position *D*, nous constatons des différences notables, rapportées ci-après.

D'après la figure 5.14-a, l'augmentation de 34 % de la taille d'un "dimère" affaiblit fortement la liaison entre les atomes de silicium correspondants. Nous notons une densité de charge importante dirigée des Si vers les Al. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.14-b, il existe une densité de charge faible et étalée sous les Al en direction des Si de la couche inférieure aux dimères.

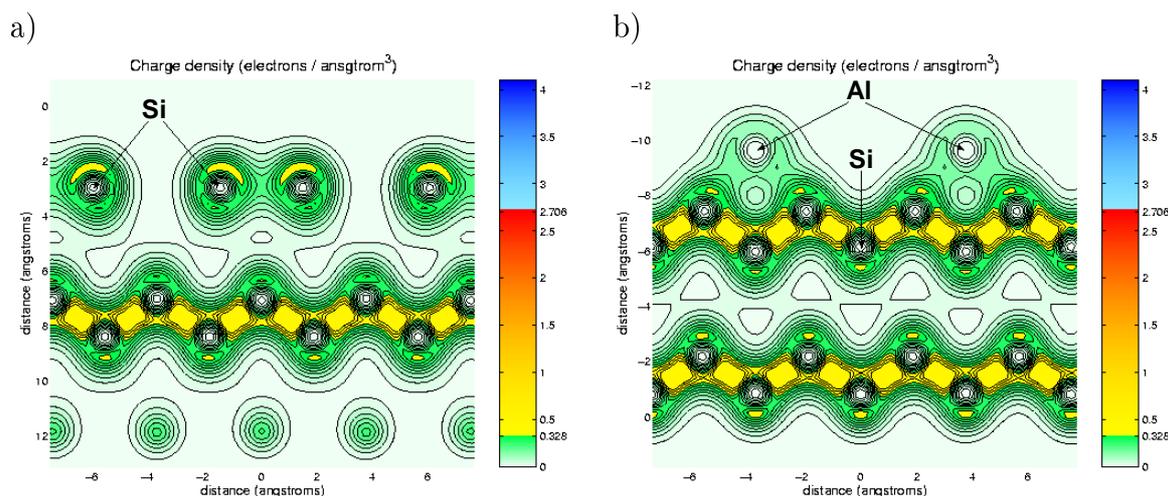


FIG. 5.14 – Densité de charge dans le plan (010) de la maille de surface de Si, contenant : a) les dimères de Si ; b) les atomes d'Al. Les atomes d'aluminium sont en position D.

D'après la figure 5.15-a, la densité de charge est étalée entre les Si des dimères et les dimères sur une même colonne. La séparation entre les colonnes de dimères reste cependant assez nette. Nous notons à nouveau les zones de densité de charge importante dirigées des Si vers les Al. La figure 5.15-b montre que la densité de charge importante entre Si et Al est bien située sur l'axe de la liaison, mais pas au milieu comme pour une liaison Si-Si. La liaison n'est pas purement covalente (comme attendu par la différence d'ionicité entre Si et Al).

Conclusions sur l'adsorption d'Al sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

Cette fois, le site préférentiel est le site D. Les liaisons entre les atomes d'aluminium (site D) et le silicium sont plus fortes qu'entre les atomes de lanthane (site A) et le silicium. De plus, l'adsorption d'aluminium, sans rompre la reconstruction, affaiblit fortement les dimères.

5.1 Etude générale des liaisons à l'interface

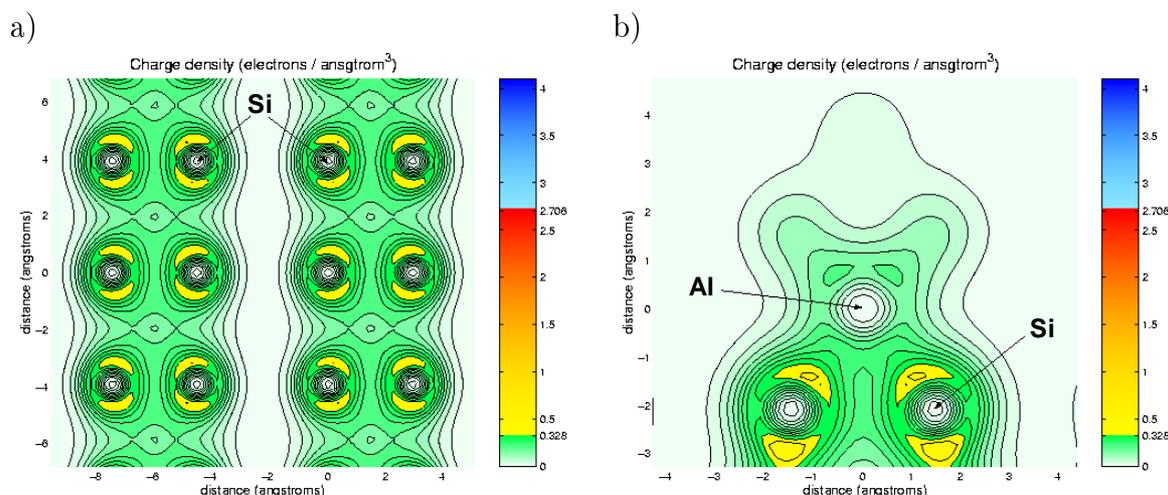


FIG. 5.15 – Densité de charge dans les plans : a) (001) de la maille de surface de Si, contenant les dimères de Si; b) contenant un dimère de Si et un Al en position D.

5.1.3 Oxydation des liaisons pendantes de Si sur Si(001)-p(2×1)

Afin de comprendre les types de liaisons qui peuvent être formés entre Si et O lors de l'oxydation de la surface Si(001)-p(2×1), nous avons relaxé notre surface p(2×1) de Si avec un atome d'oxygène sur chaque liaison pendante.

Géométrie

Nous obtenons les résultats suivants :

- distance O-Si (dimère) = 1.654 Å ;
- distance O-plan des dimères = 1.630 Å ;
- distance Si-Si (dimère) = 3.120 Å.

Nous constatons que cette oxydation de la surface a tendance à écarter fortement les dimères (avec une augmentation de 40 % de leur taille), sans pour autant supprimer la reconstruction p(2×1). La distance Si-O a une valeur proche de celle existant dans SiO₂ α-quartz ($\simeq 1.6$ Å[77]).

Etude des liaisons

D'après la figure 5.16-a, la densité de charge entre les Si formant les dimères est très faible. De plus, une liaison covalente apparaît entre O et Si. Nous avons vu que les atomes d'oxygène étaient à 1.63 Å au dessus du plan de dimères de Si. La figure 5.16-b

montre que la densité de charge entre les atomes des dimères est faible. Celle qui apparaît en jaune correspond aux liaisons entre les Si des dimères et ceux de la couche inférieure. Par contre, les vallées entre les colonnes de dimères existent toujours.

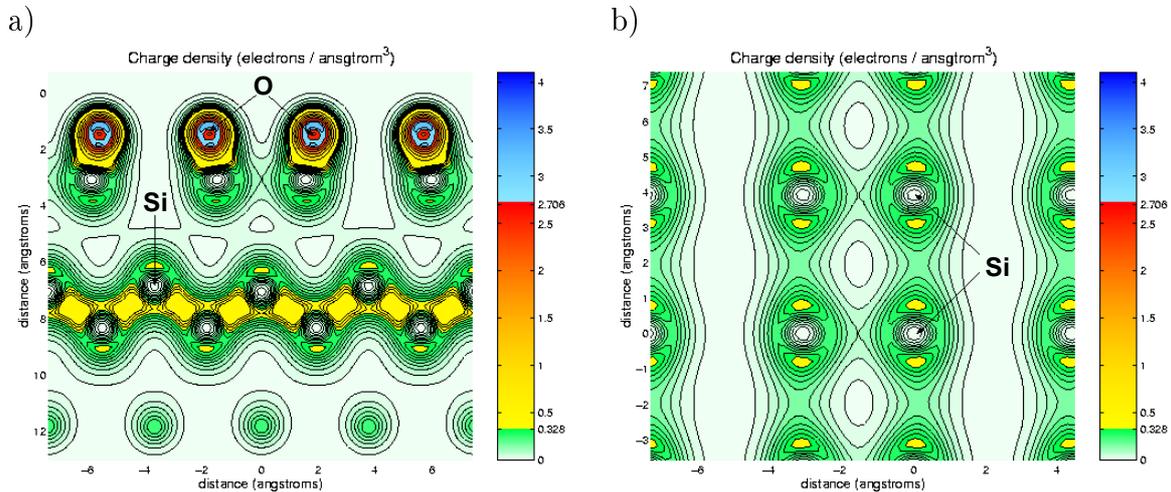


FIG. 5.16 – Densité de charge dans les plans (010) (a) et (001) (b) de la maille de surface de Si, contenant les dimères, avec O sur les liaisons pendantes des Si de surface.

5.1.4 Conclusions sur l'étude des liaisons à l'interface

Cette étude nous a montré dans un premier temps que les sites préférentiels d'adsorption de La et Al étaient différents (entre 4 dimères de Si pour La et entre 2 dimères pour Al). Il en résulte une perturbation de la surface de Si plus importante dans le cas du dépôt d'Al, sans pour autant briser la reconstruction de la surface. Par ailleurs, les liaisons entre Si et le cation adsorbé présentent des caractéristiques différentes. En effet, nous avons pu observer que les liaisons entre Si et Al étaient plus fortes, et plus proches des liaisons Si-Si, que celles entre Si et La, où le nuage électronique est plus diffus autour de La.

L'oxydation des atomes de Si de surface conduit à l'écartement des dimères de Si sans les briser ainsi qu'à la formation de liaisons fortes entre Si et O. Toutefois, l'oxydation des atomes de surface est un sujet délicat puisque d'une part, elle semble inévitable (oxydation pendant la croissance ou par diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde high- κ) et qu'il s'agit d'autre part de ne pas former de couche interfaciale de SiO_2 . Nous allons voir par la suite que cette oxydation joue un rôle important dans les propriétés électroniques des interfaces.

5.2 Méthode de construction

Nous avons montré précédemment que le dépôt de La ou Al sur la surface de Si engendrait différentes configurations et liaisons atomiques. Notre objectif est désormais de construire la meilleure interface directe possible entre l'oxyde et le substrat, c'est à dire abrupte, évitant l'apparition de défauts structuraux et présentant de bonnes qualités électroniques (comme l'absence d'états dans le gap et des discontinuités de bandes supérieures à 1 eV).

Dans cette optique, il existe une approche relativement intuitive, basée sur des règles simples de comptage d'électrons, conduisant à la définition d'une méthode générale de construction d'interface.

5.2.1 Modèle de comptage d'électrons

Les liaisons pendantes (DBs¹) à la surface du silicium donnent lieu à des états localisés, à demi-remplis (DBS²), situés dans le gap du silicium (figures 5.17 et 5.18). Notre objectif étant l'obtention d'une interface isolante, il convient de s'assurer de n'avoir aucun état dans la bande interdite.

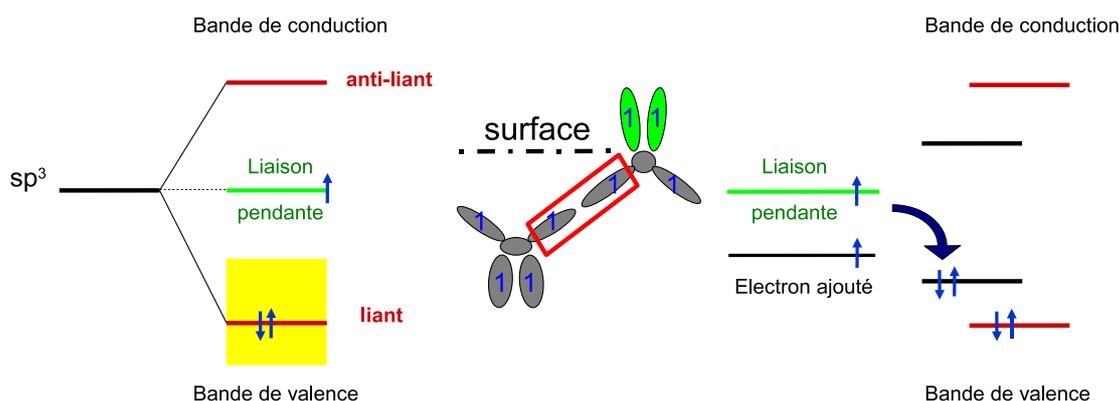


FIG. 5.17 – Illustration du principe du modèle de comptage d'électrons pour une surface de Si(001) non reconstruite.

¹Dangling Bonds.

²Dangling Bonds States.

Afin d'éviter la présence d'états dans le gap lors de la construction de l'interface il est possible :

- soit de peupler ces états en apportant le nombre adéquat de cations, qui vont fournir les électrons nécessaires ; les états ainsi peuplés se retrouvent déplacés hors du gap ou en bord de gap ;
- soit de vider ces états grâce à l'apport de suffisamment d'atomes d'oxygène, qui en raison de leur forte électronégativité vont "aspirer" les électrons correspondants.

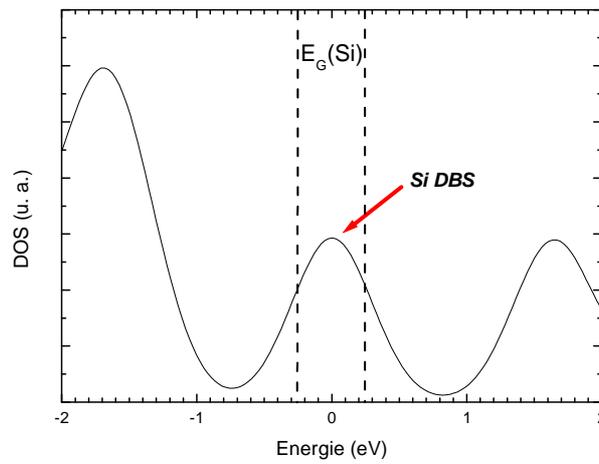


FIG. 5.18 – Densité d'états (ABINIT) pour une surface de $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ est le gap calculé (LDA) pour Si massif. Si DBS correspond aux états des liaisons pendantes non saturées à la surface.

Par conséquent, il suffit de compter le nombre de liaisons pendantes à la surface du silicium, en considérant le degré d'oxydation de l'élément apporté, pour obtenir le taux de couverture θ de cet élément. L'ajout d'oxygène sur les liaisons entre le cation et les Si de surface permet ensuite de déplacer les états liants et anti-liants plus profond dans les bandes de valence et de conduction. Ceci sera illustré lors de la construction d'une interface à base de lignes d'aluminium sur silicium. Il faut toutefois noter que même si cette approche nous donne un taux de couverture optimal, plusieurs configurations atomiques restent possibles. La DFT va nous permettre de sélectionner les meilleures.

5.2.2 Cas d'un oxyde non-polaire : SrTiO_3

Le modèle de comptage d'électrons est utilisé maintenant, à titre d'exemple, pour construire une interface entre la pérovskite SrTiO_3 et une surface $\text{Si}(001)$ reconstruite

5.2 Méthode de construction

$p(2\times 1)$. Il s'agit de l'oxyde modèle étudié entre autres par Robertson[6], Demkov[9, 10], Först[12] et McKee[40] que nous présentons ici comme référence pour notre étude.

A la surface $\text{Si}(001)\text{-}p(2\times 1)$, il y a une liaison pendante par atome de silicium. En outre, comme le degré d'oxydation du strontium est $+II$, chaque atome de Sr apporte deux électrons. Par conséquent, le taux de couverture de Sr à réaliser pour saturer toutes les liaisons pendantes de la surface $\text{Si}(001)\text{-}p(2\times 1)$ est d'une demi-monocouche. Les électrons fournis par le strontium vont ainsi transformer les Si en Si^- et repousser les états des liaisons pendantes dans les bandes.

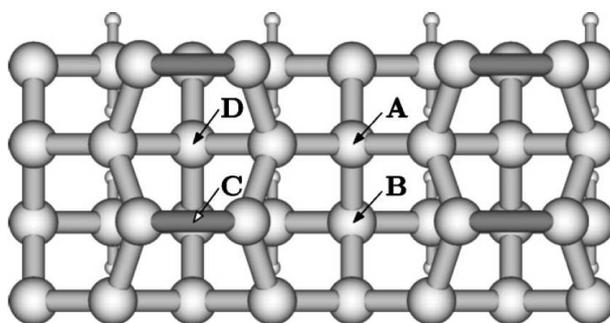


FIG. 5.19 – Sites de plus haute symétrie à la surface $\text{Si}(001)$ reconstruite $p(2\times 1)$ pour l'adsorption d'un atome de strontium. D'après Först[38].

Pour Sr, les sites de plus haute symétrie compatibles avec ce taux sont représentés sur la figure 5.19 par les repères A à D . Le choix du site le plus stable (donc le plus probable) se fait à partir de calculs de structure électronique pour chaque configuration. Le site le plus stable sera celui dont l'énergie totale est la plus basse. Les résultats regroupés dans le tableau 5.1 montrent qu'il s'agit du site A [38].

Site	ΔE (eV)
A	0.00
B	0.55
C	0.75
D	0.29
Point selle A - D	0.61

TAB. 5.1 – Variation d'énergie totale calculée en DFT entre le site d'adsorption A du Sr et les autres sites[38] (correspondant aux sites de la figure 5.19).

L'étape suivante consiste à oxyder la demi-monocouche métallique[12]. En effet, de l'oxygène peut provenir de la diffusion dans la pérovskite ou bien apparaître lors des premières phases de la croissance. Först et al.[12] ont ainsi montré que le taux d'oxygène le plus favorable évitant la formation de SiO_2 est atteint lorsque chaque liaison pendante du Si est saturée par un atome d'oxygène (figure 5.20). La stœchiométrie de la couche d'interface obtenue est donc $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$. Först et al.[12] ont également montré l'absence d'états dans le gap pour une telle structure.

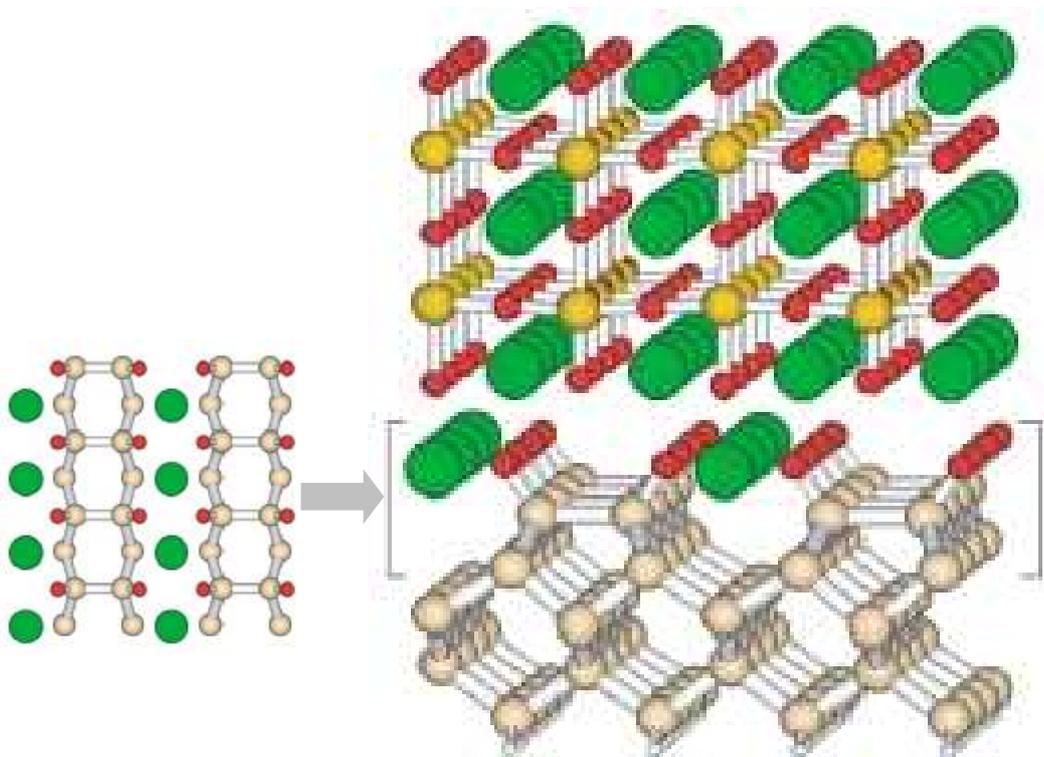


FIG. 5.20 – Couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ comme interface entre SrTiO_3 et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Les boules vertes, jaunes, rouges et grises représentent respectivement les atomes de Sr, Ti, O et Si. D'après Först[12].

Il est important de noter que ce modèle pose problème dans le cas d'un degré d'oxydation impair, comme le degré +III pour le lanthane ou l'aluminium sur une surface $\text{Si}(001)$ reconstruite $\text{p}(2\times 1)$ puisqu'il resterait 1 électron non lié par cation ou alors toutes les liaisons pendantes ne seraient pas saturées, comme nous allons le voir tout de suite.

5.2 Méthode de construction

5.2.3 Cas d'un oxyde polaire : LaAlO_3

Dans LaAlO_3 , les cations La et Al ont un degré d'oxydation égal à +III, ce qui signifie qu'ils peuvent céder 3 électrons pour saturer les liaisons pendantes des atomes de silicium de surface. Or, il n'existe pas de site de symétrie d'ordre impair à la surface Si(001) reconstruite $p(2\times 1)$. Il est alors difficile de trouver des sites isolés correspondant au taux de couverture requis.

Il existe néanmoins une solution qui consiste à considérer des paires de cations plutôt que des cations isolés. Ceci permet de revenir à un nombre pair d'électrons. Ainsi, une paire de cations de degré d'oxydation +III apporte 6 électrons qui pourront saturer 6 liaisons pendantes. Le taux de couverture attendu est alors d'un tiers de monocouche (2 cations pour 6 Si de surface). Cependant, la géométrie des paires dépend de la nature du cation considéré pour construire l'interface. En effet, la saturation des liaisons pendantes d'une surface de Si(001) reconstruite $p(2\times 1)$ par des paires de La ou d'Al donne lieu à deux cas tout à fait différents que nous allons présenter maintenant.

Paires de La

D'après nos résultats sur l'étude de l'adsorption de La sur Si(001)- $p(2\times 1)$ et ceux de Först et al.[37], le site préférentiel d'adsorption de La sur Si(001)- $p(2\times 1)$ est le site A (d'après la notation de la figure 5.19). Les paires de La sont alors construites en disposant un La sur deux sites préférentiels contigus et en laissant vacant un site sur trois (figure 5.21). Le taux de couverture est bien d'un tiers de monocouche et toutes les liaisons pendantes de surface sont saturées. La neutralité de l'interface est donc assurée.

Il existe plusieurs motifs possibles pour l'arrangement des paires de La à la surface de silicium. Först et al.[37] ont montré que celui présenté sur la figure 5.21 était le plus favorable en énergie. Par la suite, ce résultat servira de point de départ à la construction d'une interface directe entre Si et LaAlO_3 . Le motif de paires de La à l'interface a été également observé expérimentalement lors de l'épitaxie de Si sur LaAlO_3 [21] (images HAADF-STEM³ à la figure 5.22). Nous insistons sur le fait que le travail de Klenov et al. porte sur l'interface inverse de celle que nous recherchons, c'est à dire Si "sur" LaAlO_3 . Néanmoins, il est tout à fait remarquable que le motif de paires de La y soit retrouvé.

³High-Angle Annular Dark Field imaging in Scanning Transmission Electron Microscopy.

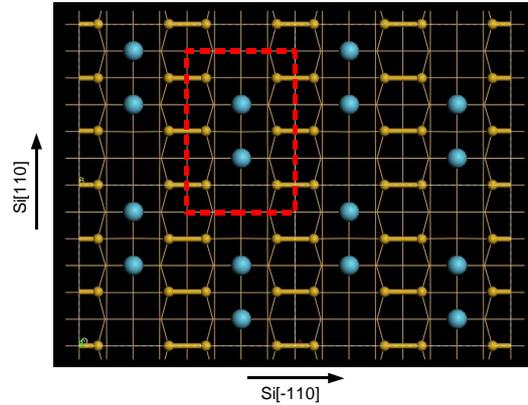


FIG. 5.21 – Structures la plus stable pour des paires de La sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ [38]. Les boules jaunes et bleues représentent respectivement les atomes de Si et de La.

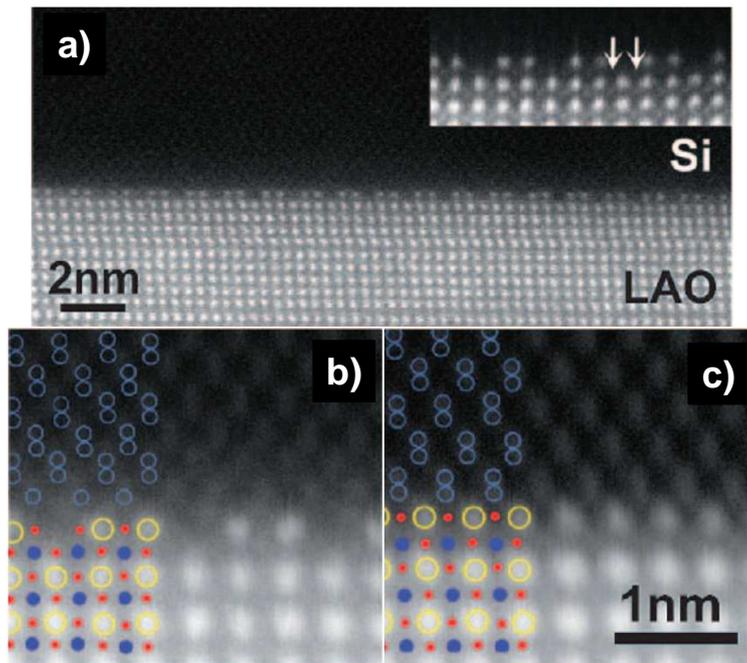


FIG. 5.22 – Images HAADF-STEM de l'interface entre LaAlO_3 et Si (Si épitaxié sur LaAlO_3) montrant la présence de paires de rangées de La (a). Les images b) et c) présentent les atomes correspondants pouvant être identifiés à l'interface. Les cercles bleus vides, bleus pleins et jaunes vides représentent respectivement les atomes de Si, Al et La. Les cercles rouges pleins correspondent aux atomes d'O supposés car invisibles avec ce type d'imagerie. D'après Klenov et al.[21].

5.2 Méthode de construction

Paires d'Al

Dans le cas de l'aluminium, dont la taille atomique est bien inférieure à celle du lanthane, les paires s'organisent différemment. Une étude expérimentale[78] a montré par microscopie à effet tunnel qu'il était possible de déposer une demi-monocouche d'Al sur une surface Si(001)-p(2×1) sous forme de lignes orthogonales aux colonnes de dimères de Si (figure 5.23-i). Une étude théorique complémentaire[76] a permis de définir la structure atomique exacte et a montré que les lignes d'aluminium étaient en réalité des lignes de dimères d'aluminium (figure 5.23-ii).

Les règles de comptage d'électrons montrent que parmi les 6 électrons apportés par un dimère d'aluminium (3 par atome d'aluminium), 4 vont saturer les 4 liaisons pendantes des Si de surface dans une maille, comme montré sur la figure 5.23-ii. Cependant, qu'advient-il des 2 électrons restants ?

Afin de répondre à cette question, nous avons construit une surface Si(001)-p(2×1) (figure 5.23-ii) avec lignes de dimères d'Al pour étudier la densité de charge. Notre supercellule comprend 7 couches de Si dans la direction [001]. La couche inférieure de Si est passivée par de l'hydrogène et la surface supérieure est dimérisée⁴. Pour la relaxation des lignes de dimères d'aluminium (figure 5.23), nous avons construit une surface (2×2), soit 4 mailles unitaires de la surface Si(001)-p(1×1). Nous avons ainsi pu calculer avec ABINIT la densité de charge dans un plan contenant un dimère d'Al et orthogonal à la surface (001). Comme le montre la figure 5.24-a, la densité de charge relativement forte entre les deux Al du dimère indique la présence d'une liaison à caractère covalent formée par les 2 électrons restants.

Afin de construire une interface à partir de lignes de dimères d'Al, il est donc nécessaire d'aller au delà de la simple saturation des liaisons pendantes de la surface. En effet, les électrons du dimère d'Al vont jouer un rôle important lors de l'oxydation de cette surface, comme nous le verrons plus loin.

Par ailleurs, la figure 5.24-b montre la densité d'états de notre système avant et après l'adsorption des lignes d'Al sur Si(001)-p(2×1). Nous pouvons remarquer que l'adsorption des lignes d'Al a provoqué la disparition des états correspondant aux liaisons pendantes des Si de surface. Cependant, les états créés correspondant aux liaisons Si-Al, SiAl et SiAl* sur la figure 5.24-b, sont situés en bord de gap et ont tendance à le refermer, conduisant ainsi à une interface métallique. Toutefois, l'oxydation des lignes d'Al va permettre de retrouver une interface isolante comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre.

⁴Supercellule S1 présentée au chapitre 3.

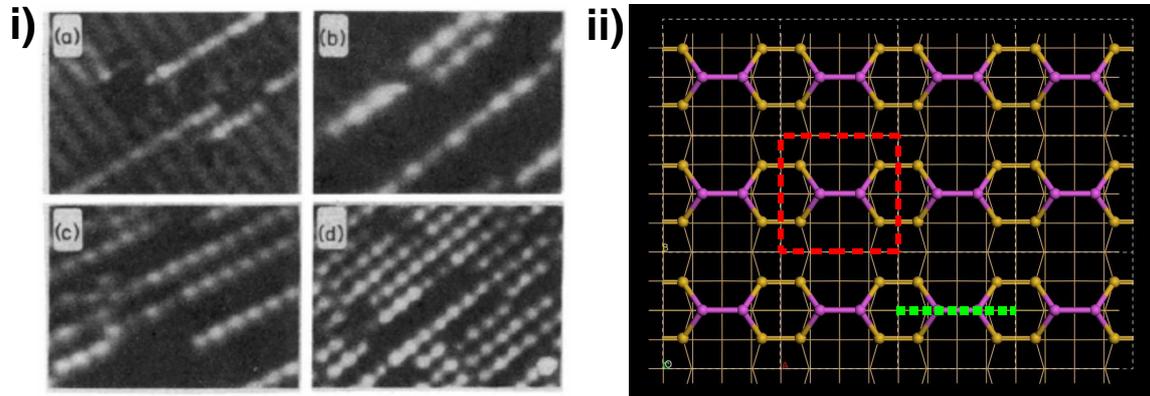


FIG. 5.23 – Lignes de dimères d'aluminium sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$: *i*) images STM ; *ii*) structure atomique correspondante). La zone encadrée en rouge représente la maille (2×2) utilisée.

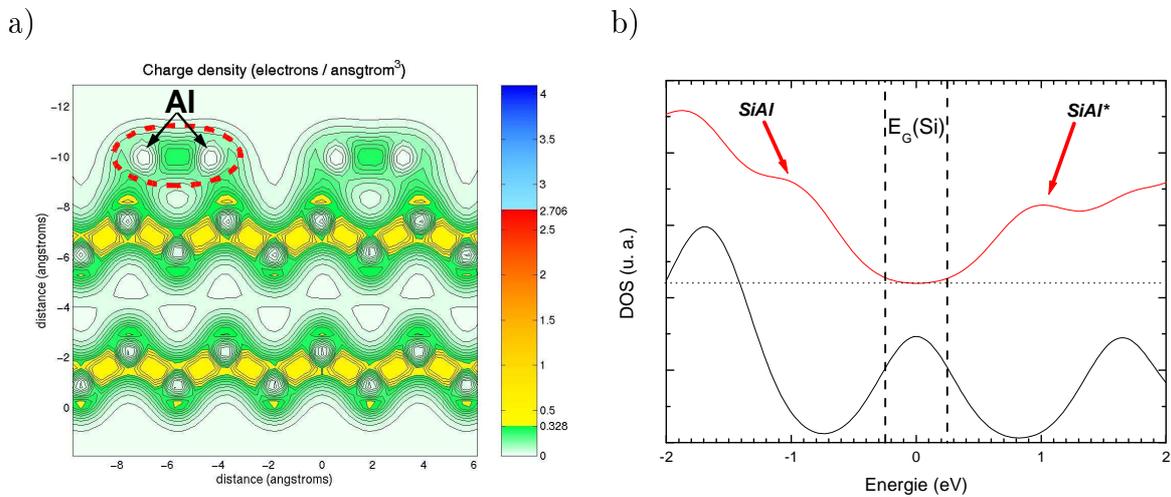


FIG. 5.24 – *a*) Carte de densité de charge au niveau d'un dimère d'Al (cerclé en rouge) dans le plan (010) de la supercellule selon la ligne pointillée verte de la figure 5.23-*ii*. *b*) Densité d'états pour la surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ nue (en noir) et avec les paires d'Al (en rouge). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ est le gap calculé (LDA) pour Si massif. SiAl et SiAl^* correspondent respectivement aux états liants et anti-liants des liaisons Si-Al de surface.

5.3 Interfaces directes par comptage d'électrons

L'utilisation de la méthode décrite précédemment conduit à plusieurs stœchiométries d'interface. Cependant, une stœchiométrie ne donne pas d'indications concrètes sur la structure réelle de l'interface. Cette partie est consacrée à la construction de plusieurs interfaces possibles entre Si et LaAlO_3 en respectant les règles de base du comptage d'électrons. Ainsi, Robertson[35] a proposé des interfaces par application directe de ces règles. Par ailleurs, nous montrerons qu'il est également possible de construire des interfaces directes à base de paires de cations, par extension du modèle de comptage d'électrons au cas de cations de degré d'oxydation impair.

5.3.1 Plan AlO_2

D'après les règles de comptage d'électrons, un plan AlO_2 possède une charge -1. Pour Robertson[35], cette charge supplémentaire est portée par les oxygènes situés au dessus des liaisons pendantes du silicium (figure 5.25). Ainsi, chacun de ces atomes d'oxygène va "aspérer" l'électron de chaque liaison pendante de Si en créant une liaison similaire à O-Si dans SiO_2 . La surface de Si devient donc chargée +1 et cette charge est compensée par le plan AlO_2 chargé -1. L'ensemble est alors neutre et ne devrait pas présenter d'états dans le gap du silicium.

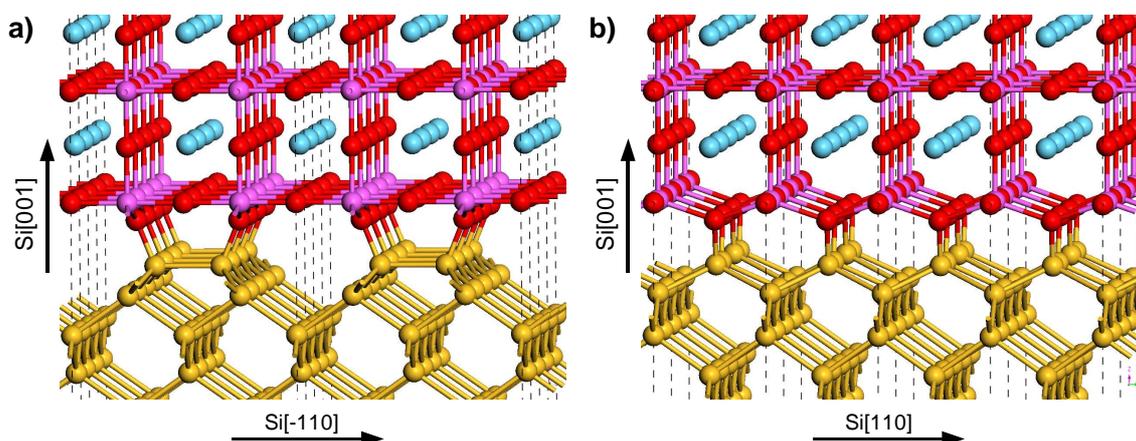


FIG. 5.25 – Interface AlO_2+Si proposée par Robertson vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.

D'après Robertson, les atomes d'oxygène situés au dessus des atomes de silicium de surface sortent légèrement du plan AlO_2 standard pour se rapprocher de la surface $\text{Si}(001)$ (figure 5.25) et créer des liaisons O-Si. Ne disposant pas de la structure exacte proposée par Robertson, nous avons initialement placé ces atomes d'oxygène à 0.6 \AA sous le plan initial AlO_2 . De même, la distance entre ces atomes d'oxygène et les Si de surface a été initialisée à 1.69 \AA , soit une valeur légèrement supérieure à celle observée dans SiO_2 .

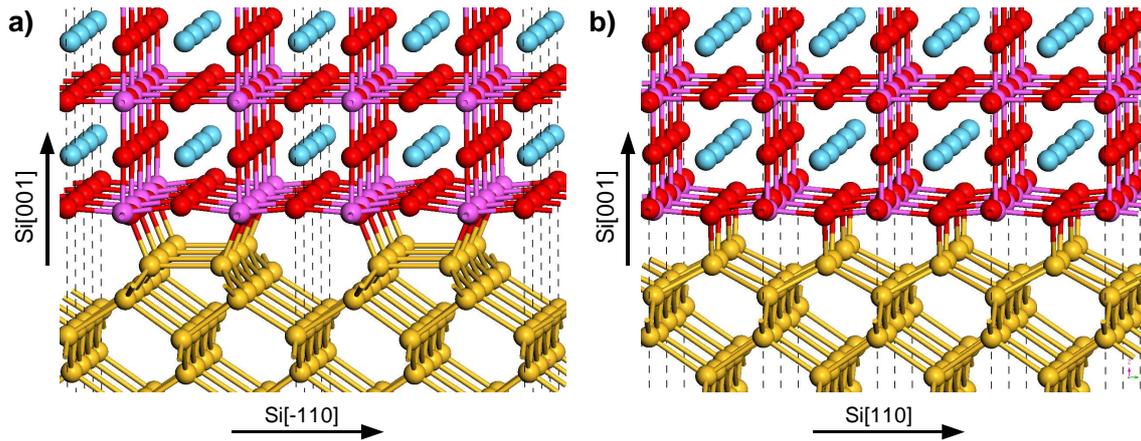


FIG. 5.26 – Interface AlO_2+Si proposée par Robertson, relaxée par SIESTA, vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.

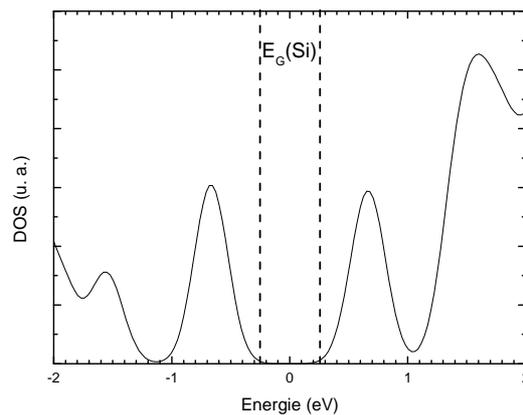


FIG. 5.27 – Densité d'états calculée avec ABINIT pour l'interface AlO_2+Si proposée par Robertson et relaxée par SIESTA. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap (LDA) pour Si.

5.3 Interfaces directes par comptage d'électrons

Nous avons effectué la relaxation de la structure initiale (figure 5.26) et nos calculs montrent que la distance entre le plan AlO_2 et la surface est réduite de 0.5 Å. De même, la première maille pérovskite au dessus de la surface a été réduite de 0.1 Å suivant z . Nous remarquons également que les atomes d'oxygène sont revenus à 0.15 Å du plan AlO_2 et provoquent un faible "rumpling"⁵ dans ce plan. Enfin, les liaisons O-Si relaxées mesurent 1.86 Å, soit 0.17 Å de plus qu'avant. La structure relaxée présente donc quelques différences avec la proposition initiale, notamment en ce qui concerne la position des atomes d'oxygène reliés à la surface de Si.

Comme attendu d'après le comptage d'électrons, ce système ne présente pas d'états dans le gap (figure 5.27). La discontinuité de bandes de valence (resp. conduction) entre Si et LaAlO_3 calculée pour notre structure avec la méthode du potentiel moyen donne -1.4 eV (resp. +3.1 eV), ce qui est satisfaisant pour notre objectif. Toutefois, ce résultat est assez éloigné des mesures expérimentales discontinuités de bandes de valence de -2.6 et -3.2 eV obtenues respectivement par Edge et al.[15] et par Afanas'ev[16]⁶.

5.3.2 Plan LaO

Toujours en utilisant des arguments de comptage d'électrons, Robertson[35] a également proposé une interface directe formée par un plan LaO sur la surface de $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ non oxydée (figure 5.28). En effet, un plan LaO a une charge +1 et va vouloir donner un électron par liaison pendante de Si en créant des Si^- à la surface. Il s'agit du même phénomène que celui de l'adsorption d'une demi-monocouche de Sr, sans O, pour saturer les liaisons pendantes de Si.

Robertson ne donne aucune indication quant aux liaisons à l'interface, ni sur les distances inter-atomiques. Toutefois, il semble raisonnable de positionner les atomes d'oxygène du plan LaO à la verticale des atomes Si de surface. Nous avons donc construit cette interface de manière purement intuitive, en respectant un ordre de grandeur de la distance entre le plan LaO et Si proche de ce que nous avons pu obtenir auparavant avec un plan AlO_2 .

Après la relaxation de la structure, nous remarquons qu'il apparaît un fort rumpling (0.46 Å d'écart d'altitude entre La dans le plan LaO d'interface) qui se répercute sur le

⁵ Configuration structurale caractérisée par des déplacements verticaux alternés d'atomes appartenant à l'origine à un même plan.

⁶ Obtenues par photo-émission sur LaAlO_3 amorphe épitaxié sur Si avec une couche interfaciale ultra fine (< 0.2 Å) de SiO_2 . LaAlO_3 amorphe possède un gap de 6.3 eV[36], contre 5.6 eV pour LaAlO_3 cristallin[17].

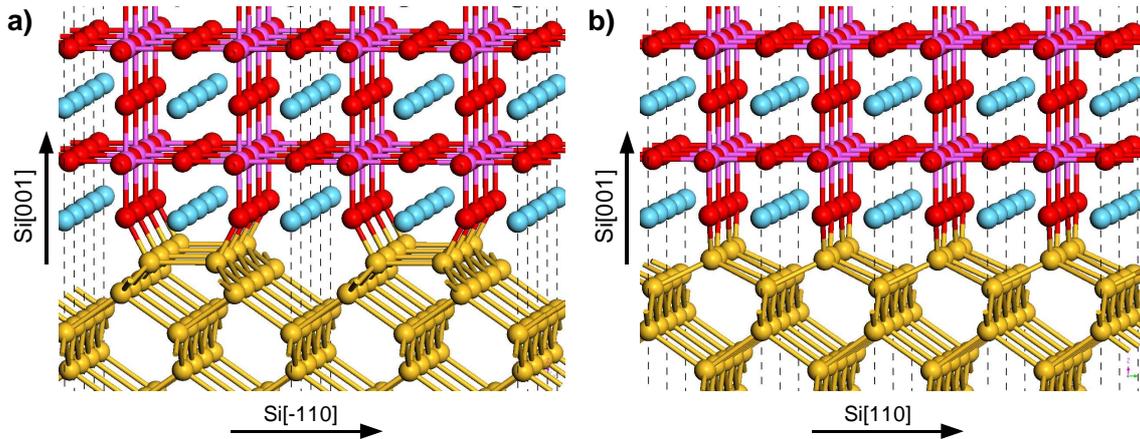


FIG. 5.28 – Interface $\text{LaO}+\text{Si}$ proposée par Robertson vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si , La , Al et O .

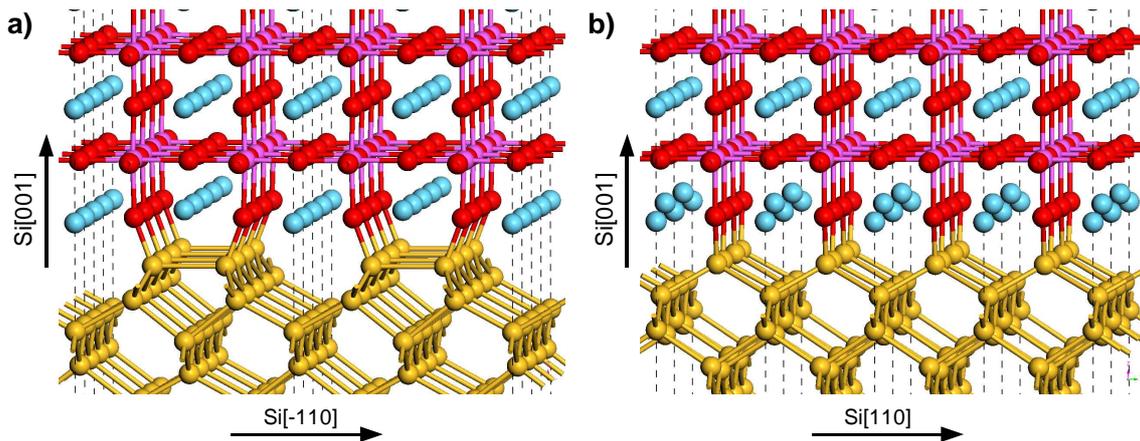


FIG. 5.29 – Interface $\text{LaO}+\text{Si}$ proposée par Robertson, relaxée par SIESTA, vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si , La , Al et O .

plan LaO (0.2 \AA d'amplitude) suivant. Les atomes de La situés au dessus des rangées de dimères de Si sont fortement éloignés de la surface de Si . Ce rumpling affecte également la surface de Si . En effet, les atomes de Si situés sous la couche des dimères s'éloignent de leur position habituelle de 0.47 \AA .

La figure 5.30 montre qu'il n'y a pas d'états dans le gap. Pour cette structure, nous avons calculé une discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) de -2.7 eV

5.3 Interfaces directes par comptage d'électrons

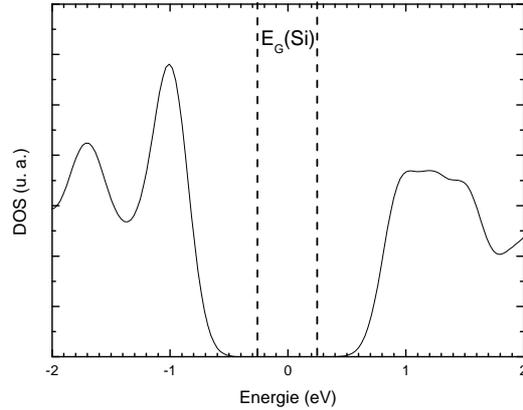


FIG. 5.30 – Densité d'états calculée avec ABINIT pour l'interface $\text{LaO}+\text{Si}$ proposée par Robertson et relaxée par SIESTA. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap (LDA) pour Si.

(resp. +1.8 eV) satisfaisante pour garantir le caractère isolant de la jonction. De plus, ce résultat est en accord avec les mesures expérimentales.

Plan LaO sur Si-O

La dernière interface directe proposée par Robertson[35] est également formée à partir d'un plan LaO. La différence par rapport à la précédente réside dans l'oxydation des liaisons pendantes de Si. D'après les règles de comptage d'électrons, l'apport d'une monocouche d'oxygène sur les liaisons pendantes permet d'une part d'en aspirer les électrons correspondants et d'autre part de garder la charge de surface inchangée. Chaque atome d'oxygène de la surface ainsi oxydée va chercher à prendre encore 1 électron. Le plan LaO, dont la charge est +1, va fournir l'électron manquant et assurer la neutralité de l'interface. La structure proposée par Robertson, que nous avons relaxée par SIESTA, est présentée dans la figure 5.31.

Les relaxations atomiques sont minimales et nous remarquons que le rumpling est très faible dans le plan LaO de l'interface. La figure 5.32 montre qu'il n'y a pas d'états dans le gap. Enfin, la discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) que nous obtenons par la méthode du potentiel moyen est de -2.2 eV (resp. +2.3 eV), ce qui est assez proche de la valeur obtenue pour l'interface précédente (plan LaO sur Si) ainsi que des valeurs expérimentales.

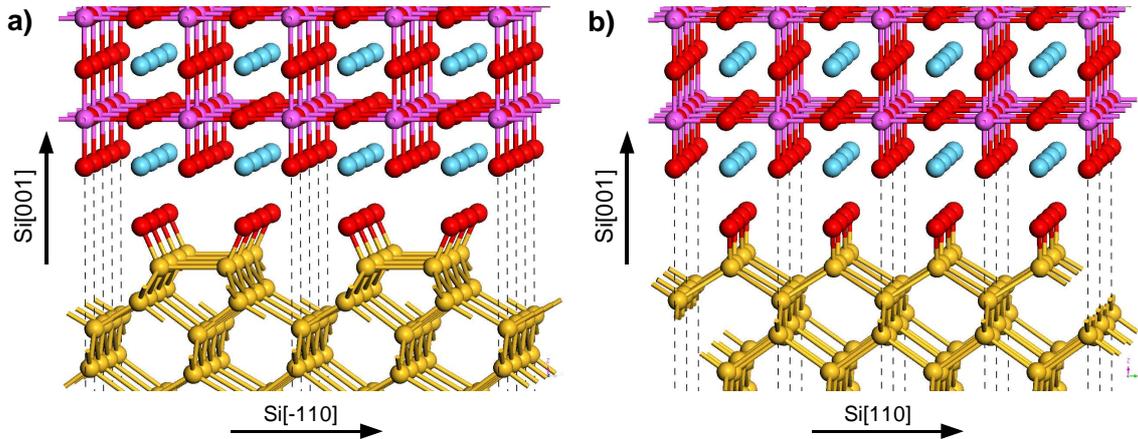


FIG. 5.31 – Interface $\text{LaO}+\text{Si-O}$ proposée par Robertson, relaxée par SIESTA, vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.

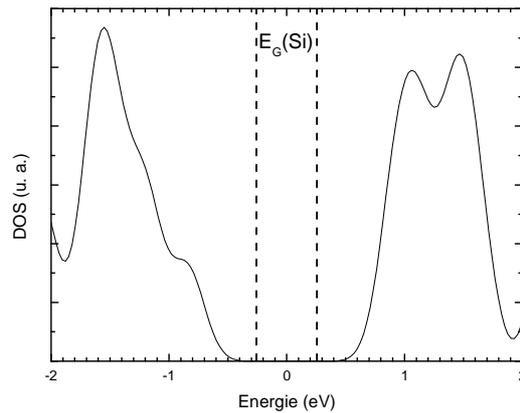


FIG. 5.32 – Densité d'états calculée avec ABINIT pour l'interface $\text{LaO}+\text{Si-O}$ proposée par Robertson et relaxée par SIESTA. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap (LDA) pour Si.

Conclusions sur les interfaces de Robertson

Les structures proposées par Robertson pour l'interface directe entre Si et LaAlO_3 ont été élaborées à partir des règles de comptage d'électrons, assurant ainsi leur neutralité. Robertson ne donnant ni résultat de relaxation, ni densité d'états, ni discontinuités de bandes, nous avons relaxé ces structures et calculé les densités d'états correspondantes ainsi que les discontinuités de bandes par la méthode du potentiel moyen.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

Nous trouvons dans un premier lieu que chaque interface est isolante. De plus, nous avons montré que certaines de ces interfaces présentent un rumpling dans le premier plan de LaAlO_3 mais que son influence sur la valeur des discontinuités de bandes est négligeable. Il est intéressant de comparer les valeurs des discontinuités de bandes obtenues ici avec le résultat expérimental[16] sur LaAlO_3 amorphe (tableau 5.2). Les valeurs que nous obtenons sont sensibles à la structure de l'interface (1.3 eV d'écart entre les extrêmes). Cependant, les deux interfaces à base de lanthane et d'oxygène donnent des valeurs relativement proches des résultats expérimentaux.

	VBO (eV)	CBO (eV)
Afanas'ev (amorphe)	-3,2	2,0
Nos travaux ($\text{AlO}_2 + \text{Si}$)	-1,4	3,1
Nos travaux ($\text{LaO} + \text{Si}$)	-2,7	1,8
Nos travaux ($\text{LaO} + \text{Si-O}$)	-2,2	2,3

TAB. 5.2 – *Discontinuités de bandes de valence (VBO) et de conduction (CBO) (en eV) entre Si et LaAlO_3 mesurées expérimentalement[16] (cellule grisée) et calculées pour les interfaces proposées par Robertson[35] que nous avons relaxées par SIESTA (cellules blanches).*

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de réaliser des structures de paires de cations sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ qui saturent toutes les liaisons pendantes des atomes de silicium de surface. Nous avons alors élaboré des interfaces directes entre LaAlO_3 et Si en oxydant d'une part les paires d'Al et d'autre part les paires de La.

5.4.1 Paires d'atomes d'aluminium

La structure des paires d'Al sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ est particulièrement intéressante parce qu'elle a déjà été réalisée expérimentalement[78], mais aussi parce que les liaisons Si-Al sont plus fortes que les liaisons Si-La comme nous l'avons montré au début de ce chapitre.

Oxydation d'après le comptage d'électrons

La méthode générale de construction d'interfaces prévoit l'oxydation de la structure de paires d'Al sur notre surface de $\text{Si}(001)$ afin de repousser hors du gap les états correspondant aux liaisons Si-Al (figure 5.36) qui confèrent un caractère métallique à la structure. De plus, nous cherchons à construire une interface dont la structure est proche de celle d'un plan AlO_2 de la pérovskite LaAlO_3 afin d'assurer une bonne compatibilité avec celle-ci.

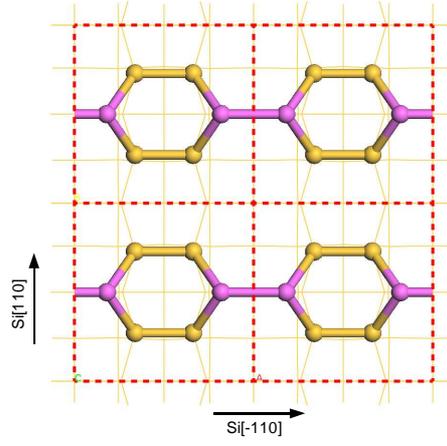


FIG. 5.33 – Lignes de dimères d'Al sur une surface de $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ (structure relaxée) vue dans la direction $[00-1]$. Les boules jaunes et roses correspondent respectivement aux atomes de Si et Al de surface. La maille (2×2) utilisée par la suite est représentée par le carré en pointillés rouges.

La quantité d'oxygène à apporter pour avoir une interface neutre sans états dans le gap du Si peut être évaluée en utilisant les règles de comptage d'électrons. A la surface de notre supercellule (2×2) (figure 5.33), nous avons 4 liaisons pendantes (DBs) de Si, soit un taux de couverture⁷ $\theta(\text{Si}_{DBs}) = 1$. Il y a également 2 atomes d'Al ($\theta(\text{Al}) = 0.5$) qui fournissent chacun 3 électrons. Il faut donc trouver le taux de couverture d'oxygène $\theta(\text{O})$ pour résoudre l'équation (5.1) :

$$+I \times \theta(\text{Si}_{DBs}) + III \times \theta(\text{Al}) - II \times \theta(\text{O}) = 0 \quad (5.1)$$

où $+I$, $+III$ et $-II$ représentent les degrés d'oxydation respectifs d'une liaison pendante de silicium, d'un atome d'aluminium et d'un atome d'oxygène. Comme $\theta(\text{Si}_{DBs}) = 1$

⁷Le taux de couverture θ est exprimé par maille unitaire (1×1) de Si.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

et $\theta(\text{Al}) = 0.5$, il faut que $\theta(\text{O}) = 1.25$. Ainsi, l'adsorption de 1.25 monocouche (ML)⁸ d'oxygène assurerait la neutralité de l'interface.

Adsorption d'oxygène

Afin d'étudier l'oxydation des lignes d'Al, nous avons cherché à dresser un paysage d'énergie pour l'adsorption d'un atome d'oxygène sur notre surface Si(001)-p(2×1) avec paires d'Al. Nous avons ainsi relaxé et calculé l'énergie totale pour plusieurs configurations correspondant à différentes positions de plus haute symétrie pour un ad-atome d'oxygène (figure 5.34-a).

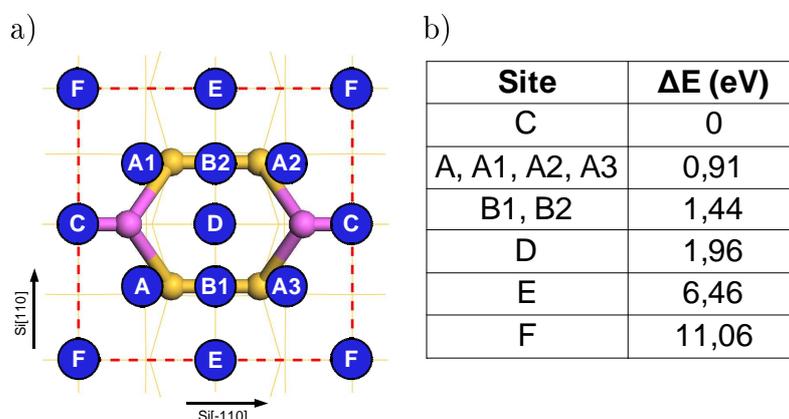


FIG. 5.34 – a) Positions de plus haute symétrie, repérées par les lettres de A à F, pour l'adsorption d'un atome d'O sur notre surface Si(001)-p(2×1) avec paires d'Al; la maille de surface est représentée en pointillés rouges; b) Différence d'énergie totale par rapport à la configuration la plus stable (O en site C) en eV.

D'après, le tableau 5.34-b, le site C et les sites A sont les plus favorables pour l'adsorption d'oxygène sur notre surface. En remplissant le site C et les 4 sites A, soit en apportant 5 O, on obtient un taux de couverture $\theta(\text{O}) = 1.25$. Nous retrouvons alors la stœchiométrie calculée par le comptage d'électrons (équation (5.1)), $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, qui assure la neutralité de l'interface. La structure relaxée est présentée dans la figure 5.35.

Nous pouvons également voir sur la figure 5.36 qu'il n'y a pas d'états dans le gap pour l'interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$. Comme nous l'avons vu précédemment, les états SiAl et SiAl* indiqués sur la figure 5.36 correspondent aux liaisons Si-Al dans le cas des lignes de dimères d'Al. Ils ferment le gap et conduisent à une interface métallique. Ces états en

⁸Monolayer.

bord de gap sont remplacés, suite à l'oxydation des lignes d'Al et des Si de surface, par les états des liaisons Si-O et O-Al situés plus profond dans les bandes. Ceci permet de vérifier que l'oxydation des lignes est bien nécessaire à l'obtention d'une interface isolante.

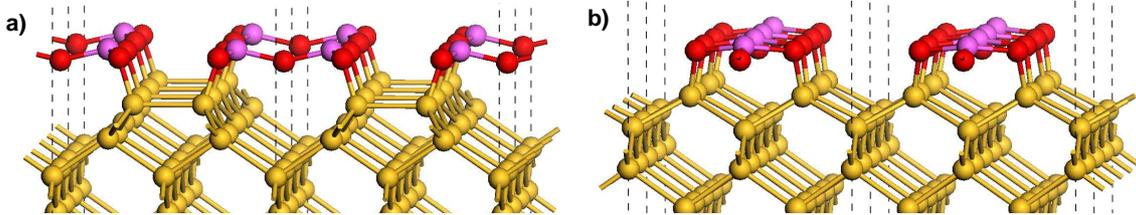


FIG. 5.35 – Couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ relaxée sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al et O.

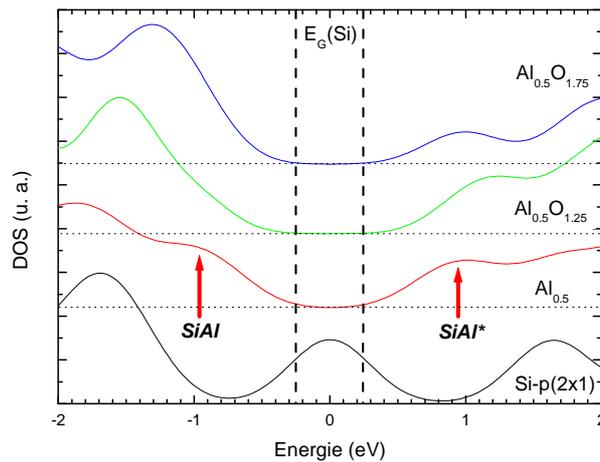


FIG. 5.36 – Densité d'états pour la surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ nue (en noir), avec les paires d'Al (en rouge), avec la couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ (en bleu) et avec la couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (en vert). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap calculé (LDA) pour Si massif. SiAl et SiAl^* correspondent respectivement aux états liants et anti-liants des liaisons Si-Al de surface.

Stabilité de l'oxydation des lignes d'Al sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

Afin d'étudier la stabilité de cette interface par rapport à l'oxydation de la surface, nous avons utilisé une méthode proposée par Blöchl et al.[12, 37, 38].

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

Energie d'adsorption

Nous avons calculé l'énergie d'adsorption⁹ d'oxygène sur notre surface Si(001)-p(2×1) comprenant les dimères d'Al en utilisant l'équation (5.2) en fonction du taux de couverture $\theta(O)$.

$$E_{ad} = \{E(Al_2O_n) - (E(Al_2) + n \times E_0(O))\} \times \frac{1}{m} \quad (5.2)$$

où $E(Al_2O_n)$ est l'énergie totale de la supercellule (2×2) contenant 2 atomes d'Al et n atomes d'O, $E(Al_2)$ est l'énergie totale de la supercellule (2×2) contenant 2 atomes d'Al, $E_0(O)$ représente l'énergie de référence pour l'oxygène calculée¹⁰ dans SiO₂ et m représente le nombre de mailles unitaires de surface¹¹ (1×1).

Ceci nous a amenés à relaxer de nombreuses structures en partant de $\theta(O) = 0.25$ et en ajoutant de l'oxygène sur les positions vacantes (définies à la figure 5.34) jusqu'à atteindre $\theta(O) = 2.5$. Les valeurs obtenues sont données par la courbe et le tableau dans la figure 5.37.

Calcul du potentiel chimique

Les phases thermodynamiquement stables sont déterminées en connectant les carrés blancs, correspondant aux structures les plus stables à $\theta(O)$ donnée, dans la figure 5.37-a par des segments délimitant l'enveloppe inférieure (représentée par la courbe). Chaque segment correspond à la coexistence de deux phases, notées a et b , aux extrémités du segment ayant pour énergies respectives E_a et E_b et taux d'oxygène respectifs θ_a et θ_b . Ainsi, pour une couverture θ comprise entre θ_a et θ_b , l'énergie d'adsorption E_{ad} est obtenue d'après la relation (5.3) :

$$E_{ad} = E_a + \frac{E_b - E_a}{\theta_b - \theta_a}(\theta - \theta_a) \quad (5.3)$$

La pente du segment considéré, c'est à dire $\mu = dE_{ad}(\theta)/d\theta = (E_b - E_a)(\theta_b - \theta_a)$, est le potentiel chimique de l'oxygène pour lequel les deux phases a et b coexistent. Ce potentiel chimique est évalué par rapport à celui de la formation de SiO₂. En calculant le potentiel chimique de coexistence entre deux phases voisines pour chaque segment, nous pouvons construire le diagramme de phase pour l'oxydation de l'interface.

⁹Par maille unitaire de surface Si(001)-p(1×1).

¹⁰ $E_0(O)$ est obtenue par $E_0(O) = (E_{SiO_2} - 3 \times E_{Si_{bulk}})/6$.

¹¹Ici, m vaut 4 puisque nous avons une surface (2×2).

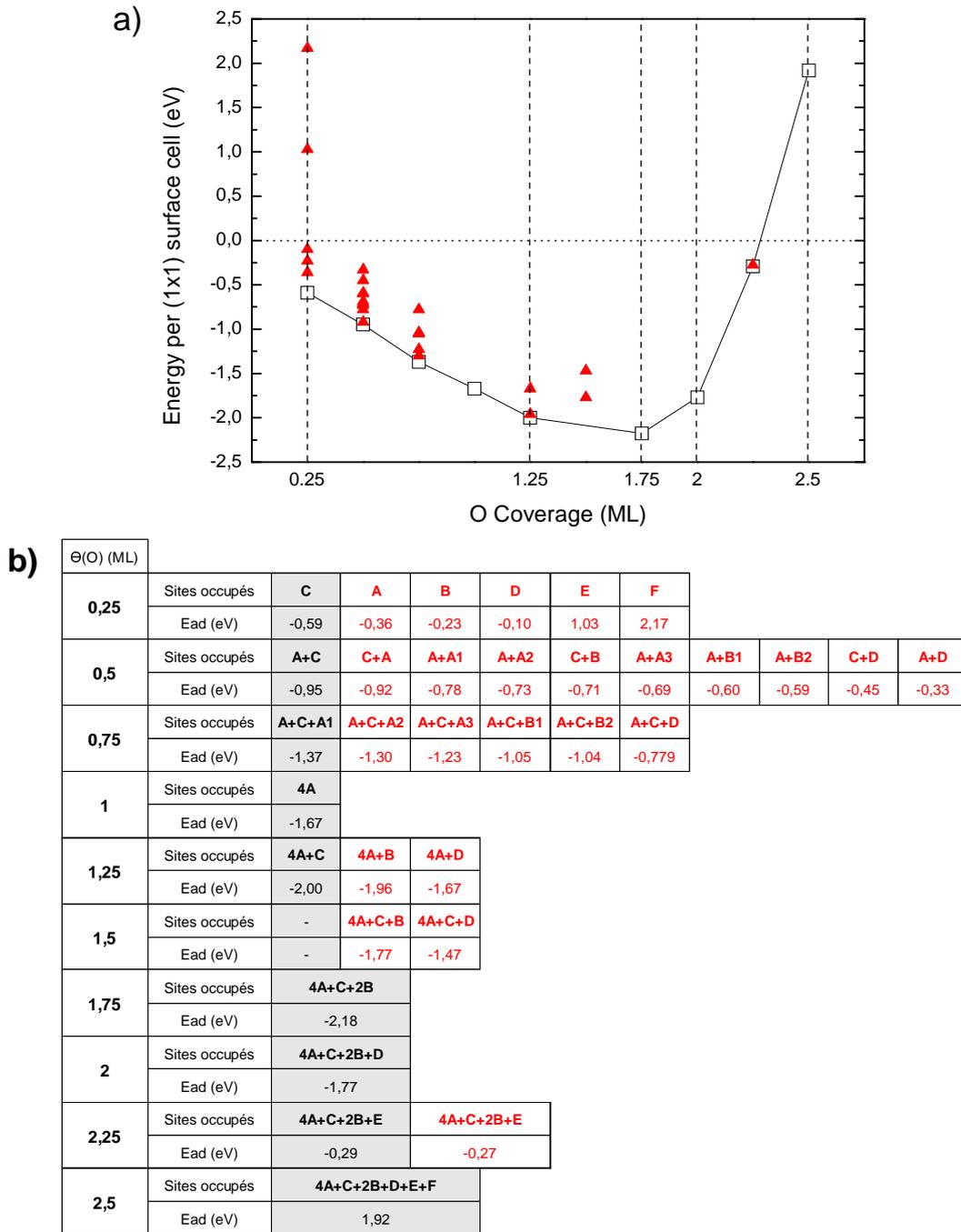


FIG. 5.37 – Energie d'adsorption par maille unitaire de surface (1×1) en fonction du taux de couverture en oxygène $\theta(\text{O})$ (le tableau correspond aux valeurs de la courbe). Les carrés blancs correspondent aux structures les plus stables pour une couverture $\theta(\text{O})$ donnée (cellules grisées dans le tableau). Les triangles rouges correspondent à des structures métastables pour la même couverture (en rouge dans le tableau). Les sites occupés correspondent à ceux donnés à la figure 5.34.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

Stabilité

La figure 5.38 représente le diagramme de phase à une dimension obtenu par le calcul des potentiels chimiques d'après la figure 5.37. Les régions entre deux lignes pleines correspondent aux différentes phases de surface, repérées par leur taux de couverture en oxygène. Les lignes pleines indiquent la coexistence de deux phases voisines.

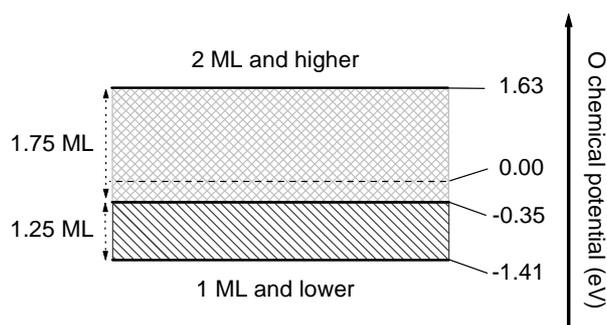


FIG. 5.38 – Diagramme de phase pour l'oxydation de la surface $Si(001)-p(2 \times 1)$ avec lignes d'Al en fonction du potentiel chimique de l'oxygène. La ligne pointillée représente le zéro du potentiel chimique, correspondant à la coexistence de Si et SiO_2 (structure α -quartz). Au dessus de cette ligne, la formation de SiO_2 devient donc plus stable que les structures de surface oxydées. La zone hachurée correspond au domaine de stabilité de la couche $Al_{0.5}O_{1.25}$. La zone quadrillée correspond au domaine de stabilité de $Al_{0.5}O_{1.75}$.

Interfaces formées

D'après la figure 5.38, nous pouvons conclure que la couche interfaciale $Al_{0.5}O_{1.25}$, dont la structure est présentée à la figure 5.35, est plus stable que SiO_2 pour un potentiel chimique de l'oxygène inférieur à celui de la formation de SiO_2 . Elle peut ainsi être formée sans l'apparition de SiO_2 à l'interface tant que le potentiel chimique de l'oxygène ne dépasse pas -0.35 eV par rapport à celui de la formation de SiO_2 .

Entre -0.35 eV et 0 eV, donc jusqu'à la formation de SiO_2 , les dimères de Si sont oxydés : O apparaît sur les sites B de la figure 5.34 et donne la couche $Al_{0.5}O_{1.75}$ dont la structure est présentée à la figure 5.39.

D'après, les règles de comptage d'électrons, l'ajout d'un atome d'oxygène sur les dimères de Si ne change pas la neutralité de l'interface. En effet, chaque atome d'O pontant un dimère de Si "aspire" l'électron de chacune des deux liaisons pendantes de Si

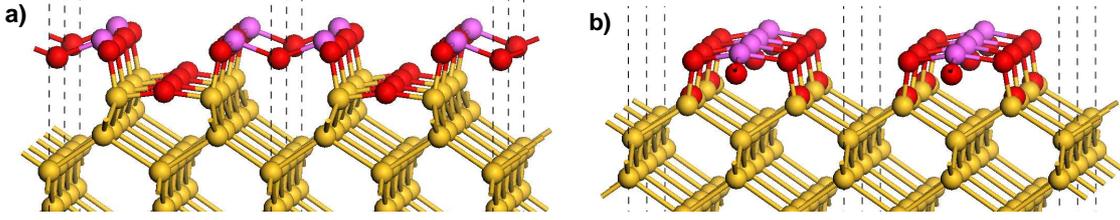


FIG. 5.39 – Couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ relaxée sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al et O.

ainsi créées. Comme nous pouvions nous y attendre, il n’y a pas d’états dans le gap de Si pour l’interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (figure 5.36).

Maintenant que nous avons obtenu une interface neutre, stable et isolante, il nous reste à calculer les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 .

Discontinuités de bandes

Afin de calculer les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 avec notre interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, deux possibilités apparaissent selon la séquence de départ choisie pour l’épitaxie de LaAlO_3 : i) LaO-AlO_2 ; ii) $\text{AlO}_2\text{-LaO}$. L’idée consiste à effectuer un dépôt par bicouches neutres pour s’affranchir des problèmes inhérents au caractère polaire de LaAlO_3 . Nous avons donc relaxé avec SIESTA plusieurs superstructures contenant 1.3 nm de Si et 2.2 nm de LaAlO_3 avec pour interface notre couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$. Nous avons ensuite calculé les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 dans chaque cas en utilisant la méthode du potentiel moyen présentée au chapitre 4.

Nous précisons enfin que nous avons effectué les mêmes calculs avec l’interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ et obtenu des résultats tout à fait similaires au cas $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ concernant la structure atomique relaxée des couches déposées. Les discontinuités de bandes calculées sont regroupées à la fin de cette partie dans le tableau 5.3.

Départ LaO-AlO₂

Etant donné la grande similitude entre l’arrangement des atomes Al et O dans la couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ et dans un plan AlO_2 de la pérovskite LaAlO_3 (figure 5.40), le premier départ d’épitaxie envisagé est LaO-AlO_2 . Ceci permet de respecter l’alternance naturelle des plans de la pérovskite.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

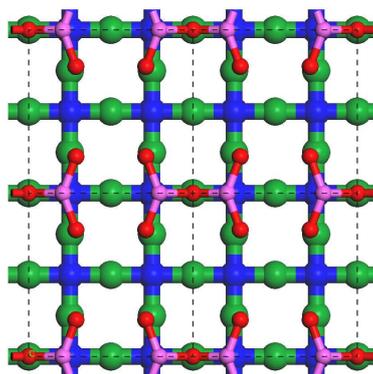


FIG. 5.40 – Plan (001) correspondant à la couche $Al_{0.5}O_{1.25}$ relaxée (boules roses pour Al et rouges pour O) positionnée au dessus d'un plan $AlO_2(001)$ de la pérovskite $LaAlO_3$ (boules bleues pour Al et vertes pour O).

Dans notre supercellule, la position relative du premier plan LaO par rapport à la couche d'interface est semblable à la position relative d'un plan LaO par rapport à un plan AlO_2 de $LaAlO_3$. La structure relaxée est présentée à la figure 5.41. Nous observons un faible rumpling (d'amplitude proche de 0.05 \AA) dans le premier plan LaO.

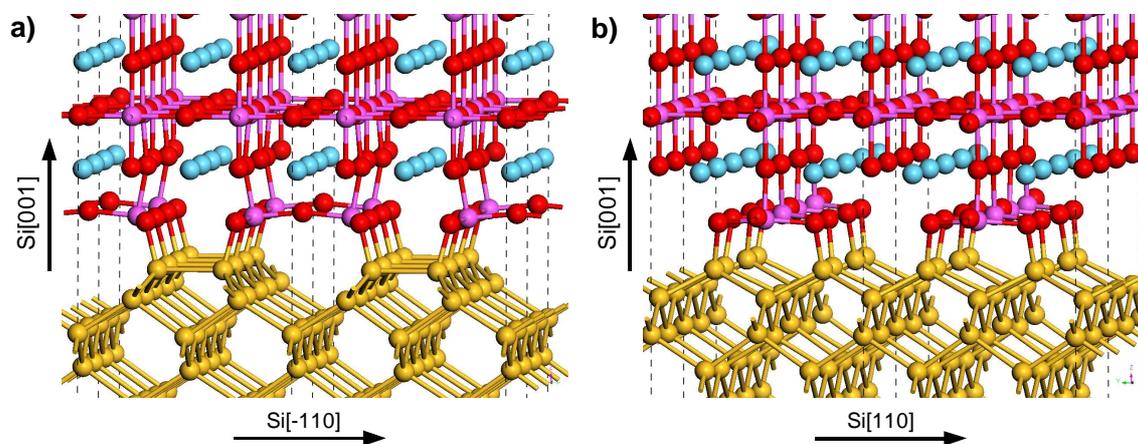


FIG. 5.41 – Départ $LaO-AlO_2$ (supercellule relaxée) sur une surface $Si(001)-p(2 \times 1)$ avec l'interface $Al_{0.5}O_{1.25}$ vue dans la direction : a) $Si[110]$; b) $Si[1-10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.

La discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) que nous avons calculée par la méthode du potentiel moyen est de -2.6 eV (resp. $+1.9 \text{ eV}$) ce qui est assez proche de la valeur expérimentale d'Afanas'ev[16].

Départ $\text{AlO}_2\text{-LaO}$

Nous avons identifié deux positions possibles d'un plan AlO_2 sur $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$. En effet, il ne nous semble pas raisonnable de positionner les atomes d'Al des deux plans l'un au dessus de l'autre. Il ne reste alors que deux structures possibles puisqu'il y a deux types d'atomes d'oxygène dans $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ (C et A d'après les notations de la figure 5.34).

Nous appellerons α le départ où Al est situé au dessus d'un atome O en position A (figure 5.42), et β où Al est au dessus d'un atome O en position C (figure 5.43).

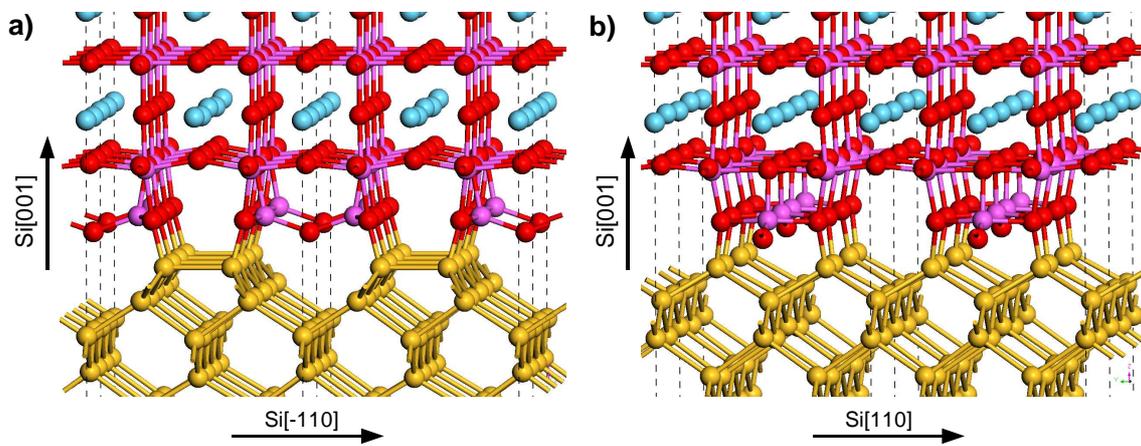


FIG. 5.42 – *Départ $\alpha\text{-AlO}_2\text{-LaO}$ (supercellule relaxée) sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ avec l'interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[1-10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.*

Pour le départ $\alpha\text{-AlO}_2\text{-LaO}$, un rumpling de 0.1 \AA est observé uniquement dans le premier plan AlO_2 déposé. Nous avons calculé, avec la méthode du potentiel moyen, une discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) entre Si et LaAlO_3 de -2.4 eV (resp. $+2.1 \text{ eV}$).

Pour le départ $\beta\text{-AlO}_2\text{-LaO}$, le rumpling est beaucoup plus faible et l'atome d'oxygène reliant les atomes Al dans la couche interfaciale s'est rapproché de la pérovskite pour donner un environnement octaédrique d'oxygène à l'atome Al situé à la verticale. Nous obtenons une discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) de -1.9 eV (resp. $+2.6 \text{ eV}$).

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

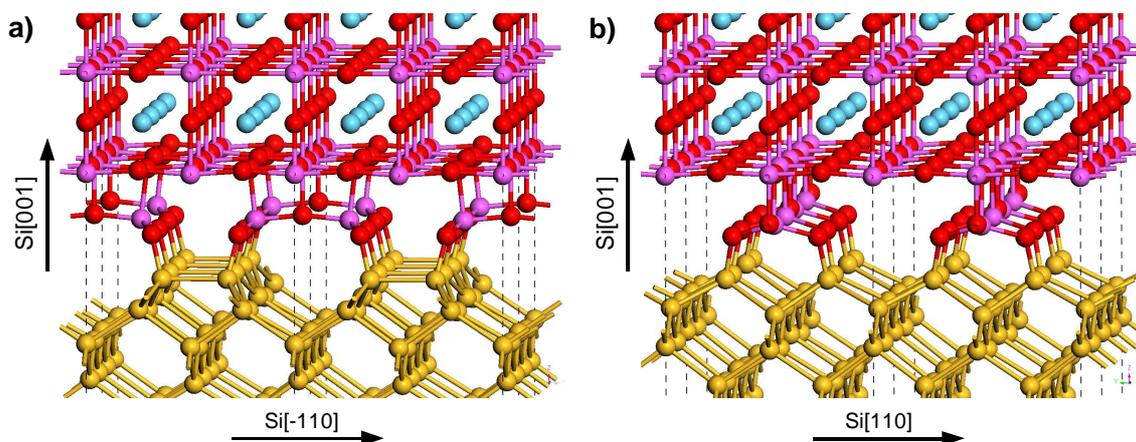


FIG. 5.43 – Départ $\beta\text{-AlO}_2\text{-LaO}$ (supercellule relaxée) sur une surface $\text{Si}(001)\text{-}p(2\times 1)$ avec l'interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[-110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O.

Conclusions sur les interfaces à partir de paires d'Al

Nous avons proposé trois structures possibles pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur Si avec notre interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, élaborée à partir de l'oxydation de lignes d'Al sur $\text{Si}(001)\text{-}p(2\times 1)$. Nous avons également montré que cette interface pouvait être formée sans apparition de SiO_2 . De plus, nous avons vérifié que l'interface ainsi construite était neutre et isolante.

Par ailleurs, comme le montre le tableau 5.3, les discontinuités de bandes calculées satisfont le critère requis de barrières d'au moins 1 eV pour les électrons et les trous et restent comparables aux mesures expérimentales. Toutefois, elles semblent dépendre de la nature et de la position du premier plan de LaAlO_3 déposé. L'ajout d'oxygène sur les dimères de Si ne provoque pas de changement important dans la structure globale mais a tendance à augmenter légèrement la valeur des discontinuités de bandes de valence pour la rapprocher des résultats expérimentaux.

Enfin, il est également intéressant de noter que bien que les résultats électroniques obtenus avec notre interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ soient dans l'ensemble semblables à ceux obtenus pour les interfaces de Robertson[35], notre interface présente l'avantage de reposer à la fois sur des arguments de comptage d'électrons mais surtout sur des résultats expérimentaux.

	VBO (eV)	CBO (eV)
Afnas'ev (amorphe)	-3,2	2,0
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ départ LaO	-2,4	2,1
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ départ $\alpha\text{-AlO}_2$	-1,9	2,6
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ départ $\beta\text{-AlO}_2$	-2,6	1,9
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ départ LaO	-2,1	2,4
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ départ $\alpha\text{-AlO}_2$	-2,5	2,0
$\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ départ $\beta\text{-AlO}_2$	-2,9	1,6

TAB. 5.3 – Discontinuités de bandes de valence (VBO) et de conduction (CBO) en eV, calculées avec la méthode du potentiel moyen, entre Si et LaAlO_3 pour les départs LaO-AlO_2 , α et $\beta\text{-AlO}_2\text{-LaO}$ sur $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ et $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. La ligne grisée correspond au résultat expérimental[16] sur LaAlO_3 amorphe.

5.4.2 Paires d'atomes de lanthane

Först et al.[38] ont étudié la stabilité des paires de La par rapport à la formation de siliciures de lanthane. En effet, les expériences de Gaillard[4, 31] montrent l'apparition de siliciures et silicates de La en commençant par le dépôt de La lors de la croissance de LaAlO_3 sur Si par MBE.

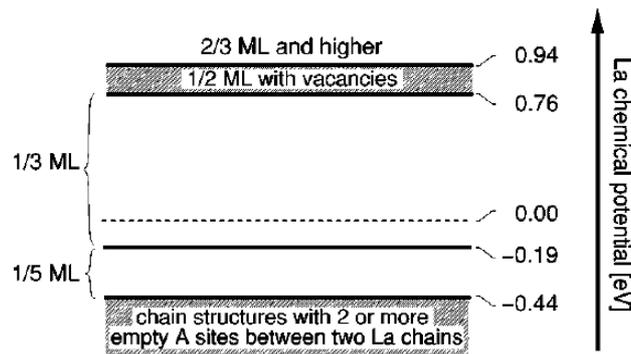


FIG. 5.44 – Diagramme de phase pour l'adsorption de La sur la surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ en fonction du potentiel chimique de La. Le zéro du potentiel chimique correspond à la coexistence de Si et LaSi_2 . Au dessus de cette ligne, la formation de LaSi_2 devient donc plus stable que les structures de La sur la surface de Si. D'après [37].

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

La figure 5.44 montre que le taux de couverture de $1/3$ de monocouche peut être réalisé dans une petite fenêtre (-0.19 eV) de potentiel chimique de La, juste avant la formation de LaSi_2 . Il serait ainsi possible de former une structure de paires de La, garantissant la neutralité de l'interface, saturant toutes les liaisons pendantes des Si de surface et assurant l'absence d'états dans le gap[38].

Interface $\text{La}_{0.33}\text{O}$

Notre idée consiste à partir de cette structure de paires de La et de l'oxyder dans l'esprit de ce qui a été présenté jusqu'ici. Nous avons vu précédemment que l'oxygène venait préférentiellement s'insérer sur les liaisons entre Si et le cation X afin de former un pont Si-O-X puis ensuite venir ponter les dimères de Si (figure 5.45). Néanmoins, La ne formant pas de liaison forte¹² avec Si, nous positionnons l'oxygène comme si les liaisons pendantes de Si n'étaient pas saturées.

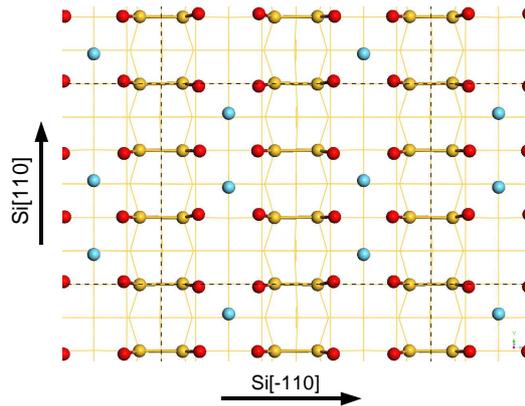


FIG. 5.45 – Couche $\text{La}_{0.33}\text{O}$ relaxée sur une surface $\text{Si}(001)$ - $p(2 \times 1)$ vue dans la direction $[00-1]$. Les boules jaunes, bleues et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La et O.

Nous avons ainsi construit une supercellule en partant d'une surface de $\text{Si}(001)$ - $p(2 \times 1)$ avec l'arrangement de paires de La proposé par Först[38] et une monocouche d'oxygène sur les liaisons pendantes de Si (figure 5.45). Nous pouvons remarquer que les atomes de La ont quitté faiblement la position symétrique au centre de quatre dimères de Si, signature d'un effet de répulsion, certes faible, entre atomes de La au sein d'une paire.

¹²Nous avons vu au début de ce chapitre que la densité de charge entre La et les Si des quatre dimères les plus proches était très faible.

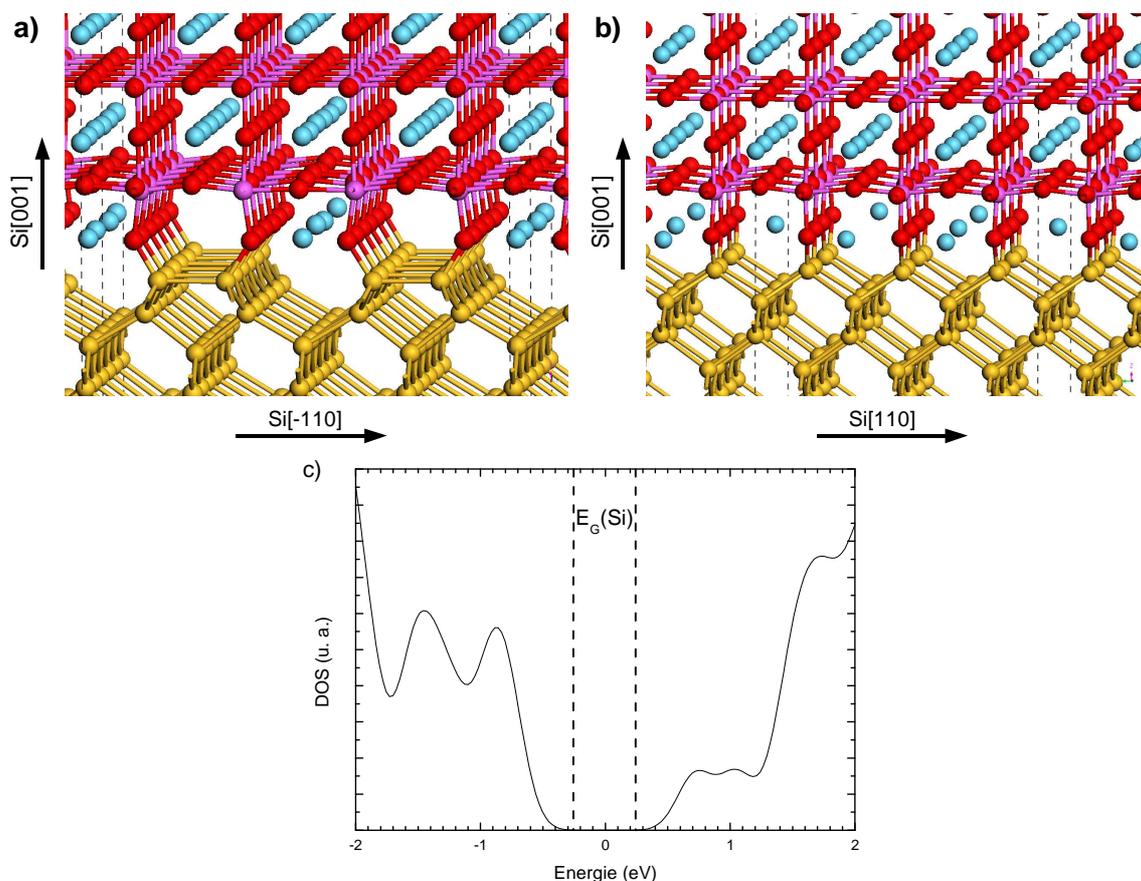


FIG. 5.46 – Supercellule relaxée avec l'interface $\text{La}_{0.33}\text{O}$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O. c) Densité d'états (ABINIT) pour l'interface $\text{La}_{0.33}\text{O}$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap calculé (LDA) pour Si massif.

Afin de respecter un enchaînement naturel de plans de type LaO et AlO_2 , nous avons commencé la couche de LaAlO_3 par un plan AlO_2 sur l'interface $\text{La}_{0.33}\text{O}$. Les positions relaxées sont présentées à la figure 5.46. Nous pouvons remarquer qu'il y a un fort rumpling dans le plan AlO_2 le plus proche de la surface : les atomes O de ce plan s'éloignent de la surface de 0.1 \AA alors que les atomes d'Al s'en rapprochent de 0.1 \AA . Un très faible rumpling est également observable dans le premier plan LaO . Nous vérifions à la figure 5.46-c qu'il n'y a pas d'états dans la bande interdite de Si. Enfin, nous avons calculé une discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) entre Si et LaAlO_3 de -1.0 eV (resp. $+3.5 \text{ eV}$), ce qui est assez éloigné des valeurs expérimentales.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

Interfaces inverses Si/LaAlO₃

Suite à la réalisation de l'épitaxie de Si(001) sur LaAlO₃ (soit l'inverse de LaAlO₃ sur Si(001)) par Klenov et al.[21], Först et al.[39] ont proposé des structures d'interfaces en accord avec les images HAADF-STEM de l'interface inverse entre Si et LaAlO₃ (figure 5.47). Deux structures principales (notées *A* et *B*) ont été mises en avant, chacune avec un taux de couverture de La de 2/3 de monocouche (contre 1/3 dans le cas précédent). Les figures 5.48 et 5.49 présentent respectivement les structures *A* et *B* telles que nous les avons relaxées avec SIESTA.

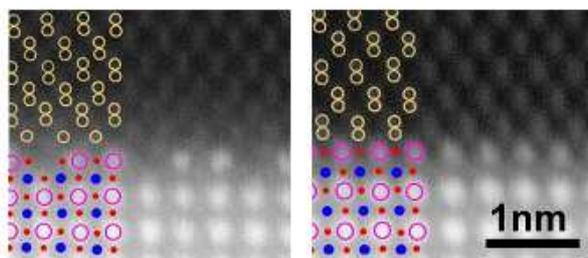


FIG. 5.47 – Images HAADF-STEM (dans deux directions orthogonales) de l'interface entre LaAlO₃ et Si (Si épitaxié sur LaAlO₃) montrant la présence de paires de rangées de La. Les cercles jaunes vides, bleus pleins, roses vides représentent respectivement les atomes de Si, Al et La. Les cercles rouges pleins correspondent aux atomes d'O (supposés car invisibles avec ce type d'imagerie). D'après Först et al.[39].

D'après les règles de comptage d'électrons, par maille (1×1) de surface de Si, l'interface *A* comprend 2 électrons fournis par La_{2/3} qui doivent saturer 1 électron de la liaison pendante de Si et 1/2 électron du plan AlO₂ supérieur (qui répartit sa charge -1 entre l'interface et le plan LaO suivant). Il en résulte donc une charge de -1/2 qui n'est pas compensée. De même, l'interface *B* comprend 2 électrons fournis par La_{2/3} qui doivent saturer 4/3 électrons des liaisons pendantes de Si (en raison de la rangée de Si non dimérisés) et 1/2 électron provenant du plan AlO₂ supérieur. La charge obtenue à l'interface et non compensée est de -1/6. Ces deux interfaces ne sont donc pas électriquement neutres et d'après Först[39], ces interfaces produisent des états dans le gap comme nous pouvons le voir aux figures 5.48-c et 5.49-c et par conséquent ne satisfont pas les critères requis en tant qu'interface isolante. La présence d'états étendus dans la bande interdite remet en question la définition même des bords de bandes et par conséquent des discontinuités pour ce type de situation.

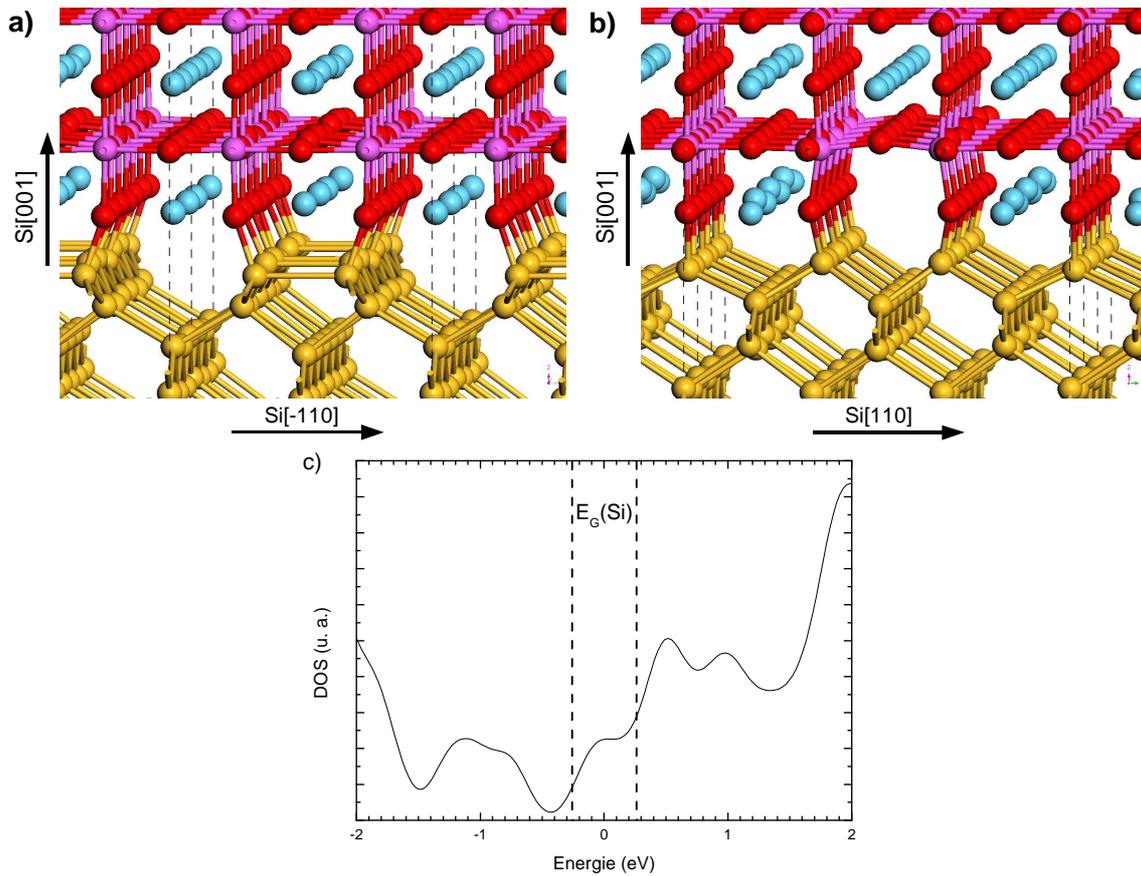


FIG. 5.48 – Supercellule relaxée avec l'interface A proposée par Först[39] d'après les observations de Klenov[21] vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[\bar{1}10]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O. c) Densité d'états (ABINIT) pour l'interface A de Först[39] sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap calculé (LDA) pour Si massif.

5.4 Interfaces directes à base de paires de cations

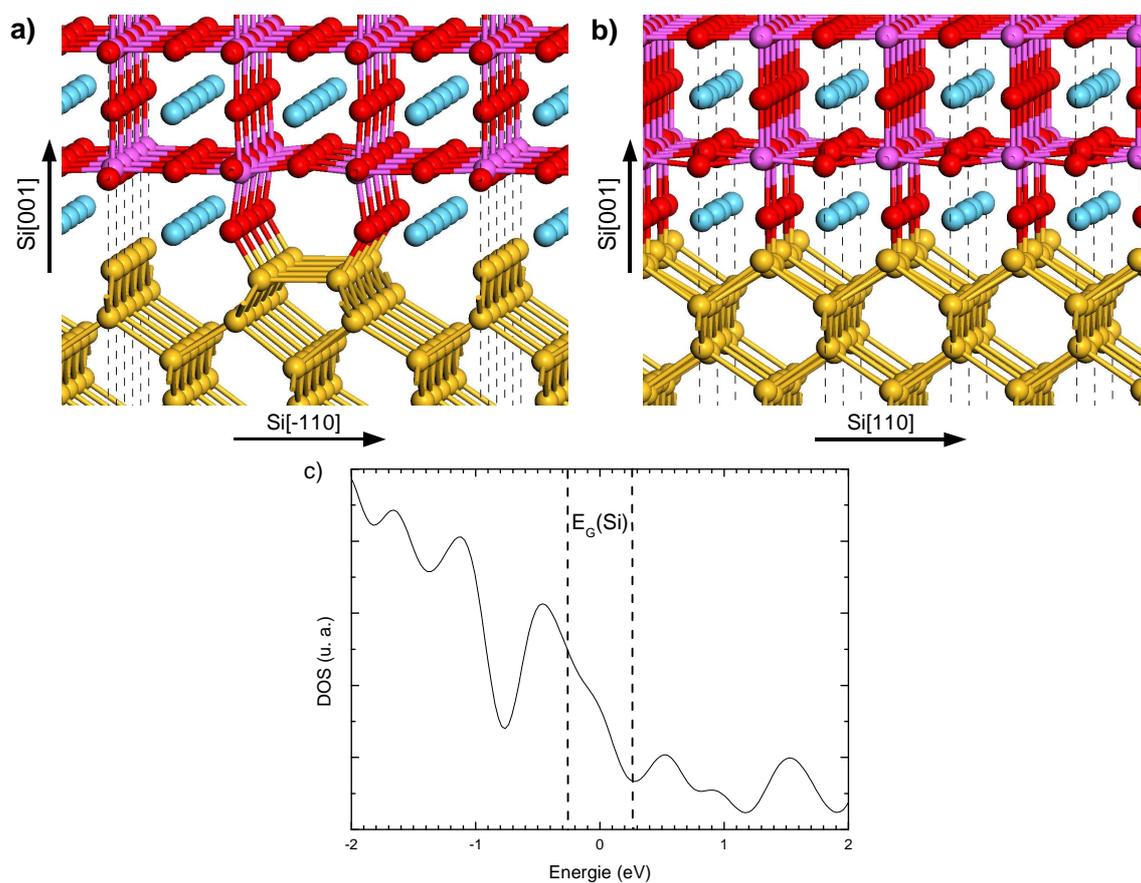


FIG. 5.49 – Supercellule relaxée avec l'interface B proposée par Först[39] d'après les observations de Klenov[21] vue dans la direction : a) $Si[110]$; b) $Si[1\bar{1}0]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, La, Al et O. c) Densité d'états (ABINIT) pour l'interface B de Först[39] sur une surface $Si(001)$. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(Si)$ représente le gap calculé (LDA) pour Si massif.

5.5 Energies de formation des interfaces directes

Afin de pouvoir comparer toutes ces interfaces directes, nous avons calculé leur énergie de formation. Nous avons considéré trois zones distinctes : i) la tranche de Si massif, terminée par une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$; ii) les atomes La, Al et O formant l'interface et iii) la tranche de LaAlO_3 massif. L'énergie de formation $E_{interface}(i)$ de l'interface i par maille de surface $\text{Si}(1\times 1)$ est définie par la relation suivante :

$$E_{interface}(i) = \frac{1}{2m(i)} \{E_{sc}(i) - (2 \times E_{slab}(Si) + E_{LAO}(i) + 2 \times E_{form}(i))\} \quad (5.4)$$

où $m(i)$ est le nombre de mailles $\text{Si}(1\times 1)$ dans le plan de l'interface, $E_{sc}(i)$ correspond à l'énergie de la supercellule avec 2 interfaces i symétriques, $E_{slab}(Si)$ correspond à l'énergie d'une tranche de 13 Å de Si dont le dessous est passivé par H et dont la surface supérieure est $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ ¹³, $E_{LAO}(i)$ représente l'énergie de la tranche de LaAlO_3 et $E_{form}(i)$ est la somme des potentiels chimiques des atomes constituant l'interface i , calculés dans La métallique[77], Al métallique[79] et O_2 .

Pour obtenir $E_{LAO}(i)$, nous avons utilisé la méthode proposée par Fiorentini et al.[80] qui consiste à calculer :

$$E_{LAO}(i) = (n_{bulk}(i) \times E_{bulk}(i) + 2 \times E_{ps}(i)) \times m(i) \quad (5.5)$$

où $n_{bulk}(i)$ et $E_{bulk}(i)$ correspondent respectivement au nombre de mailles unitaires et à l'énergie d'une maille unitaire de LaAlO_3 massif dans la supercellule i et contraint à Si dans le plan (001). $E_{ps}(i)$ représente l'énergie de surface de la tranche de LaAlO_3 en contact avec l'interface i , par maille de surface $\text{Si}(1\times 1)$.

Il est important de noter que le caractère polaire de LaAlO_3 impose le calcul de cette quantité pour les deux types de structures possibles $S1$ et $S2$ correspondant aux terminaisons par un plan LaO ou AlO_2 . Dès lors, il s'agit de calculer l'énergie totale¹⁴ des structures $S1$ et $S2$ suivantes en fonction du nombre de mailles unitaires n_{bulk} :

- $S1(n_{bulk}) = [\text{vide} - \text{LaO} - n_{bulk} \cdot [\text{AlO}_2 - \text{LaO}] - \text{AlO}_2 - \text{LaO} - \text{vide}]$;
- $S2(n_{bulk}) = [\text{vide} - \text{AlO}_2 - n_{bulk} \cdot [\text{LaO} - \text{AlO}_2] - \text{LaO} - \text{AlO}_2 - \text{vide}]$;

¹³Chaque supercellule contient deux tranches de Si de 13 Å, symétriques par rapport à $z = 1/2$, encapsulant une tranche de LaAlO_3 .

¹⁴Par un calcul *ab initio* sans relaxation des positions atomiques.

5.5 Energies de formation des interfaces directes

Les ensembles $[\text{AlO}_2 - \text{LaO} - \text{AlO}_2]$ dans la structure $S1$ et $[\text{LaO} - \text{AlO}_2 - \text{LaO}]$ dans la structure $S2$ représentent chacun une maille unitaire de LaAlO_3 . Pour chaque type de structure ($S1$ ou $S2$), l'énergie $E_{bulk}(i)$ et l'énergie de surface $E_{ps}(i)$ sont obtenues par régression linéaire sur l'ensemble des énergies totales de $S1(n_{bulk})$ et $S2(n_{bulk})$ pour retrouver l'équation 5.5. Fiorentini et al.[80] ont montré que cette méthode permettait d'obtenir une faible erreur sur l'énergie de surface lorsque n_{bulk} augmente¹⁵.

La régression linéaire nous donne également une estimation de l'erreur commise sur $E_{bulk}(i)$ et $E_{ps}(i)$ pour chacun des deux types de structures considérés. Ainsi, l'erreur finale commise sur la valeur de l'énergie d'interface pour chacune des supercellules [vide - Si - interface i - LaAlO_3 - interface i - Si - vide] dépend de la nature du plan de LaAlO_3 en contact avec l'interface i et de l'épaisseur de la tranche de LaAlO_3 considérée dans la supercellule.

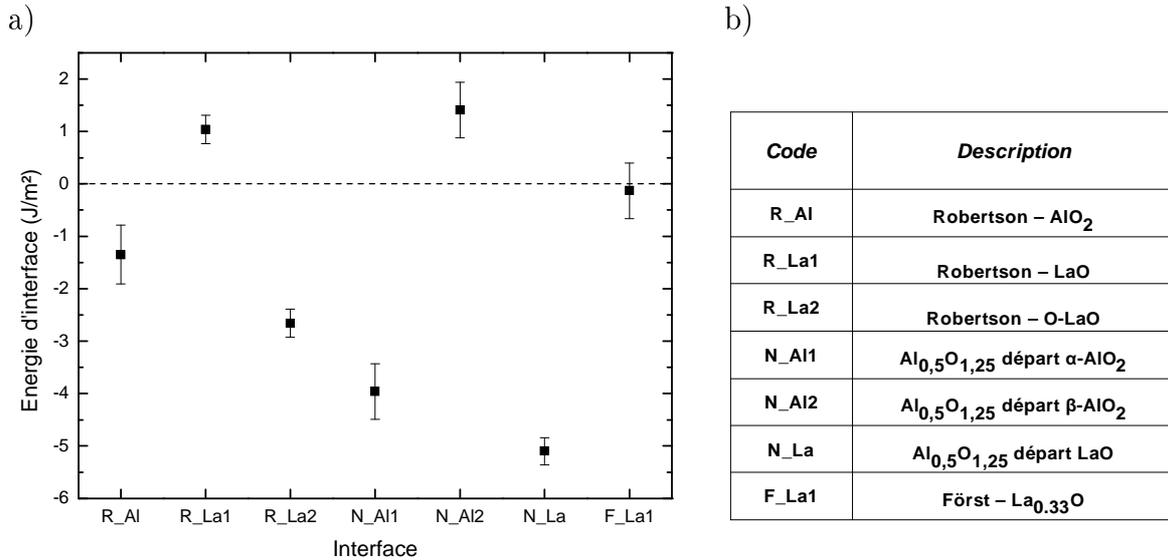


FIG. 5.50 – a) *Energies d'interface* E_{int} en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les interfaces directes présentées dans ce chapitre (carrés pleins) et barres d'erreur associées. b) *Tableau de correspondance* entre les codes du graphique et les interfaces.

La figure 5.50-a montre les résultats obtenus pour les interfaces directes isolantes que nous avons présentées dans ce chapitre. Tout d'abord, nous pouvons voir que certaines interfaces ne semblent pas favorables pour la croissance LaAlO_3 , notamment celles où le lanthane est situé directement sur la surface de Si. C'est le cas de l'interface LaO de

¹⁵Il est néanmoins nécessaire de considérer des supercellules suffisamment épaisses, c'est pourquoi nous avons fait varier n_{bulk} de 3 à 8.

Robertson (figure 5.29) et de la couche $\text{La}_{0.33}\text{O}$ de Först et al. (figure 5.46) pour laquelle la barre d'erreur ne permet pas de s'assurer de sa stabilité. Au contraire, l'interface AlO_2 de Robertson (figure 5.26) semble stable.

Dans le cas de l'interface $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, un départ $\text{AlO}_2\text{-LaO}$ peut être stable à condition que le plan AlO_2 se positionne comme dans la structure $\alpha\text{-AlO}_2$ présentée à la figure 5.42. Or, nous avons calculé qu'une bicouche déposée $\alpha\text{-AlO}_2\text{-LaO}$ possédait une énergie totale plus basse de 0.37 eV par maille de surface $\text{Si}(1\times 1)$ que $\beta\text{-AlO}_2\text{-LaO}$. Par conséquent, le départ α devrait être favorisé, rendant la croissance de LaAlO_3 possible. Enfin, la croissance la plus favorable sur $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$ devrait être obtenue en commençant par la séquence LaO-AlO_2 .

5.6 Conclusions sur les interfaces directes entre Si et LaAlO_3

Au cours de ce chapitre, nous avons défini les critères à satisfaire pour l'interface entre la pérovskite high- κ et le silicium. En effet, l'interface doit être stable, isolante, neutre pour éviter l'apparition d'états dans le gap et enfin permettre des discontinuités de bandes supérieures à 1.0 eV. Nous avons ainsi étudié trois types d'interfaces directes. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux interfaces de Robertson. Ensuite, nous avons montré qu'il était possible d'en élaborer d'autres à partir de paires d'atomes d'aluminium ou de lanthane.

Tout d'abord, des interfaces directes élaborées uniquement à partir des règles de comptage d'électrons peuvent être proposées, comme l'a fait Robertson[35]. Les résultats que nous avons obtenus montrent que ces interfaces satisfont les critères requis. Toutefois, l'interface à base de lanthane directement sur la surface de Si n'est pas stable. Les discontinuités de bandes calculées varient fortement selon la structure de l'interface et les interfaces à base de lanthane et d'oxygène donnent les valeurs les plus proches des résultats expérimentaux. Néanmoins, aucune indication structurale en rapport avec une étude expérimentale n'est proposée et ces interfaces restent purement théoriques.

Par ailleurs, nous avons vu que dans le cas d'oxydes polaires, il était intéressant d'effectuer un dépôt de cations (de degré d'oxydation +III) par paires sur la surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ pour saturer toutes les liaisons pendantes de Si. Des paires d'atomes d'aluminium ont déjà été réalisées expérimentalement à la surface de Si sous la forme de lignes de dimères d'Al[76, 78]. De même, des paires de rangées d'atomes de La ont été

5.6 Conclusions sur les interfaces directes entre Si et LaAlO₃

observées à l'interface inverse correspondant à l'épitaxie de Si(001) sur LaAlO₃[21].

Nous avons ainsi montré que dans le cas des paires d'Al, il était possible de construire une interface neutre, sans états dans le gap du silicium, par oxydation des lignes de dimères d'Al. De plus, nous avons montré que la croissance de LaAlO₃ cristallin est favorable sur cette interface. Par ailleurs, nous avons calculé des discontinuités de bandes de conduction comprises dans une gamme de 1.0 eV centrée sur +2.1 eV ce qui reste assez proche des valeurs expérimentales. Nos calculs montrent également que les discontinuités dépendent de la nature de la première couche déposée. La présence d'oxygène sur les dimères de Si affecte peu les discontinuités de bandes, comme l'ont montré Först et al.[12] dans le cas de l'interface entre SrTiO₃ et Si.

Dans le cas des paires de La, seule l'interface La_{0.33}O est neutre et isolante. Au contraire, les interfaces inverses proposées par Klenov[21] et Först[39] présentent toutes une charge non compensée. Afin de rendre ces dernières interfaces isolantes en retrouvant la neutralité électrique, Först et al. proposent de doper la surface de Si en Al afin d'introduire la bonne stœchiométrie de trous[39]. Toutefois, la discontinuité de bandes de valence calculée pour la seule interface isolante est à la limite de la valeur acceptable et nous avons montré qu'elle n'était pas stable vis à vis de la croissance de LaAlO₃.

Il apparaît également dans ce chapitre que les interfaces offrant les meilleures perspectives d'une croissance favorable de LaAlO₃ cristallin ne comprennent pas de lanthane en contact direct avec la surface de Si. Le meilleur résultat est obtenu avec l'interface Al_{0.5}O_{1.25} qui se comporte presque comme une couche d'accroche, éloignant La de la surface de Si. Ce résultat est important car il permet d'orienter la stratégie de croissance de nos collaborateurs comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

Pour conclure, toutes les interfaces directes stables et isolantes que nous avons étudiées dans ce chapitre satisfont les critères requis pour une application MOS. Néanmoins, ces interfaces présentent des discontinuités de bandes de valence (resp. de conduction) comprises entre -2.9 et -1.4 eV (resp. +1.6 et +3.1 eV) soit une gamme de 1.5 eV, proche de celle obtenue par Knizhnik et al.[36]. Ainsi, il apparaît que la structure même de l'interface semble avoir une réelle influence sur la valeur finale des discontinuités de bandes. Ce résultat est en accord avec les résultats des études théoriques précédentes sur différentes hétérojonctions entre Si et un oxyde high- κ .

Chapitre 6

Interfaces indirectes entre LaAlO_3 et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

L'épitaxie de LaAlO_3 avec une interface directe et abrupte avec Si n'a été réalisée à l'heure actuelle par aucun groupe de recherche. En effet, les principales difficultés rencontrées lors de la croissance naturelle sont la présence de réactions interfaciales. Celles-ci font apparaître soit de la silice[15], soit des silicates ou siliciures de lanthane[4, 31]. Il en résulte que la qualité de l'interface entre l'oxyde et le substrat est fortement dégradée. De même, les films de LaAlO_3 épitaxiés contiennent des petits domaines cristallins dans une matrice amorphe[4, 31]. Nous sommes donc encore loin de notre objectif.

Ces difficultés nous ont conduits à employer une nouvelle stratégie qui consiste à utiliser un troisième matériau pour réaliser une couche d'accroche entre l'oxyde high- κ et le substrat. Dans ce sens, l'utilisation d'une couche d'accroche de SrO (2 nm) et de SrTiO_3 (5 nm)[30] s'est déjà révélée efficace pour assurer une bonne qualité d'interface avec Si et LaAlO_3 .

Naturellement, la couche d'accroche doit satisfaire plusieurs conditions. Elle doit d'abord être thermodynamiquement stable à la fois avec LaAlO_3 et Si. Ensuite, elle doit être isolante ce qui signifie que son interface avec l'oxyde ne doit pas générer d'états dans le gap. Enfin, la couche d'accroche doit être la plus fine possible premièrement afin d'éviter la réduction de la capacité totale du système high- κ -accroche-substrat et l'augmentation de l'EOT puis pour minimiser son influence sur les discontinuités de bandes entre LaAlO_3 et Si. Ce dernier point a récemment été démontré expérimentalement par Afanas'ev et al.[16] pour qui la présence et l'épaisseur d'une fine couche d'accroche de SiO_2 (de quelques Å) n'affectait pas les discontinuités mesurées.

Dans ce chapitre, nous présenterons les deux couches d'accroche que nous avons étudiées. La première consiste en une couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$, que nous avons évoquée comme interface entre Si et SrTiO_3 . La seconde couche d'accroche considérée est un film ultra mince de 0.4 nm d'alumine en phase γ . Cette dernière piste est celle développée à l'heure actuelle en étroite collaboration avec l'équipe d'expérimentateurs pour l'épitaxie de LaAlO_3 [81].

6.1 Plan $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$

SrTiO_3 est la pérovskite dont l'épitaxie sur Si a été la plus étudiée. Plusieurs structures d'interface entre Si et SrTiO_3 ont été proposées dans la littérature[9, 12, 35, 40]. L'interface $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ de Först et al.[12] présentée au chapitre précédent est celle offrant les meilleures propriétés de stabilité. En effet, elle peut être formée par adsorption de Sr sans formation de silicates ou siliciures de Sr puis par oxydation en évitant la formation de SiO_2 à l'interface. De plus, cette couche représente une interface neutre et sans états dans le gap du Si comme le montre la figure 6.1.

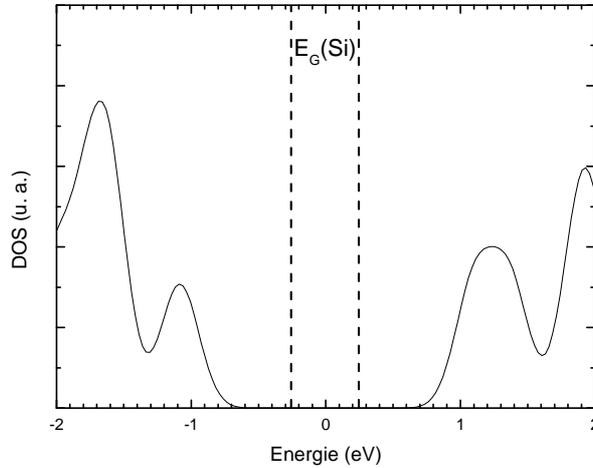


FIG. 6.1 – Densité d'états calculée avec *ABINIT* pour l'interface $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ relaxée par *SIESTA*. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ représente le gap calculé (*LDA*) pour Si.

Par ailleurs, les hétéroépitaxies de LaAlO_3 sur SrTiO_3 et de SrO sur Si sont maîtrisées sur le plan expérimental par nos collaborateurs[4, 31, 32, 33]. Nous avons alors eu l'idée de réaliser une structure du type $\text{LaAlO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{O}/\text{Si}$. Dès lors, deux possibilités

6.1 Plan $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$

apparaissent selon la séquence de départ choisie pour l'épitaxie de LaAlO_3 afin d'effectuer un dépôt par bicouches neutres¹ : LaO-AlO_2 ou $\text{AlO}_2\text{-LaO}$.

Nous avons relaxé avec SIESTA² plusieurs superstructures contenant 1.3 nm de Si et 2.2 nm de LaAlO_3 avec pour interface une couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$. Nous avons alors calculé les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 dans chaque cas en utilisant la méthode du potentiel moyen présentée au chapitre 4.

6.1.1 Départ LaO

Dans le cas d'un départ LaO-AlO_2 sur $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$, nous avons considéré trois possibilités pour disposer le plan LaO par rapport au plan $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$, notées α (figure 6.2), β (figure 6.3) et γ (figure 6.4).

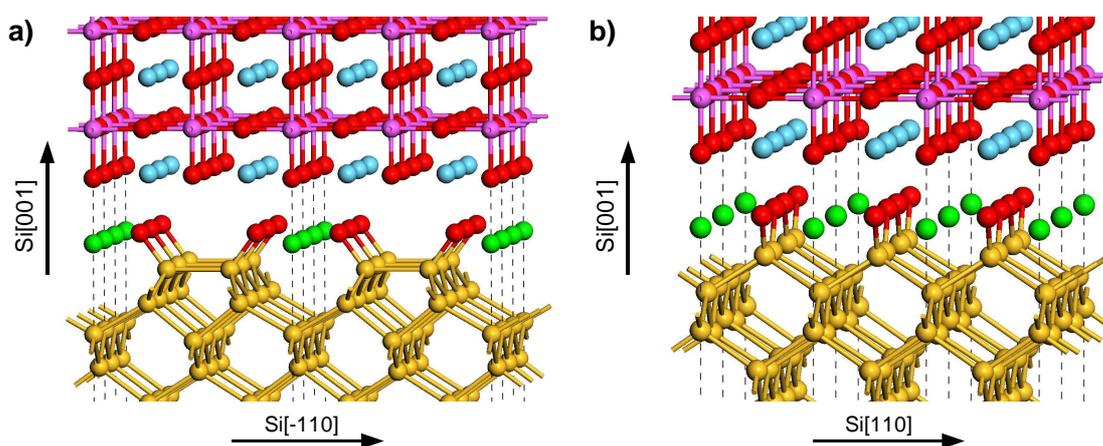


FIG. 6.2 – Structure relaxée du départ α - LaO-AlO_2 pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur une couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ sur $\text{Si}(001)-p(2 \times 1)$, vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, vertes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Sr, La, Al et O.

Dans le cas α (figure 6.2), les atomes d'oxygène du premier plan LaO sont situés juste au dessus des atomes de strontium de l'interface. Les Sr se sont rapprochés de la surface de Si de 0.1 Å. Les O du plan LaO situés au dessus des lignes de dimères de Si se sont éloignés de la surface de 0.1 Å, ce qui induit un faible rumpling dans le premier plan LaO uniquement.

¹Pour s'affranchir des problèmes inhérents au caractère polaire de LaAlO_3 .

²Pour Sr, nous avons utilisé le pseudopotentiel TM et les bases de Junquera et al.[44, 57] ayant servi à l'étude de SrTiO_3 .

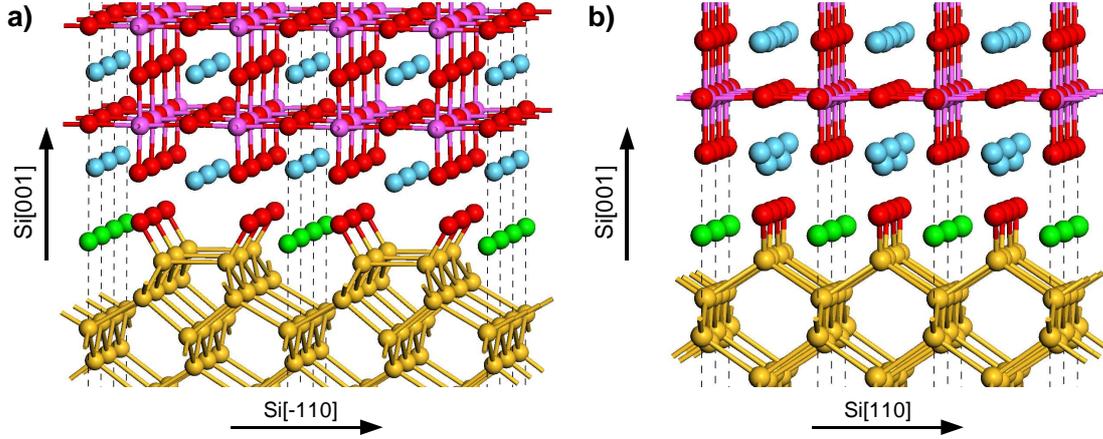


FIG. 6.3 – Structure relaxée du départ $\beta\text{-LaO-AlO}_2$ pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur une couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$, vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[\bar{1}10]$. Les boules jaunes, vertes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Sr, La, Al et O.

Dans le cas β (figure 6.3), la moitié des atomes de La du plan LaO sont situés à la verticale des dimères de Si, l'autre moitié étant située à la verticale de deux Sr. L'effet observé est un fort rumpling des atomes de La du premier plan LaO uniquement (0.4 \AA d'écart d'altitude entre les deux types de La). En effet, les La situés au dessus des dimères de Si se sont rapprochés de la surface alors que ceux au dessus des Sr s'en sont éloignés. Les atomes de Sr se sont rapprochés de la surface de Si de 0.3 \AA .

Dans le cas γ (figure 6.4), les atomes de La du plan LaO ont un environnement d'O premiers voisins similaire à celui des La dans LaAlO_3 massif. Le rumpling des atomes d'O est inférieur à 0.1 \AA . Les Sr de l'interface se sont rapprochés de la surface de Si de 0.4 \AA .

La structure α est celle qui possède l'énergie totale la plus basse (par maille (1×1) de surface de Si et par interface³). Les structures β et γ ont une énergie totale supérieure à α de 0.09 eV par atome. Les discontinuités de bandes calculées entre Si et LaAlO_3 pour chacune des structures considérées sont regroupées dans le tableau (6.1). Nous remarquons que les valeurs obtenues sont assez similaires.

³Les supercellules considérées comportent un plan mirror en $z = 1/2$ pour s'affranchir des problèmes d'addition de dipôle à l'infini dans notre système périodique.

6.1 Plan $Sr_{0.5}O$

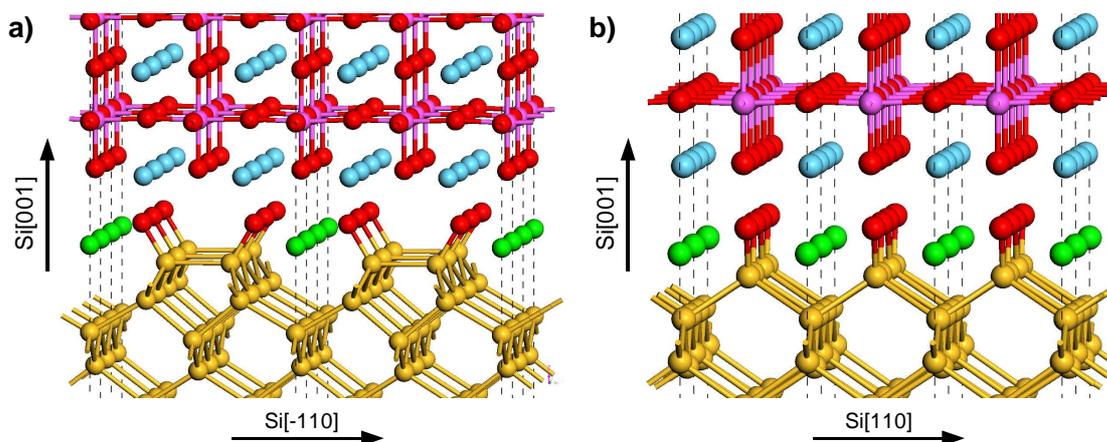


FIG. 6.4 – Structure relaxée du départ γ -LaO-AlO₂ pour l'épitaxie de LaAlO₃ sur une couche Sr_{0.5}O sur Si(001)-p(2×1), vue dans la direction : a) Si[110]; b) Si[1-10]. Les boules jaunes, vertes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Sr, La, Al et O.

Départ	VBO (eV)	CBO (eV)
α	-2,1	2,4
β	-2,4	2,1
γ	-2,5	2,0

TAB. 6.1 – Discontinuités de bandes de valence (VBO) et de conduction (CBO) en eV, calculées avec la méthode du potentiel moyen, entre Si et LaAlO₃ pour les départs α , β et γ -LaO-AlO₂ sur Sr_{0.5}O/Si(001)-p(2×1).

6.1.2 Départ AlO₂

Pour un départ par la séquence AlO₂-LaO (figure 6.5), le plan AlO₂ a été positionné de telle sorte que les atomes d'aluminium occupent le centre d'un octaèdre d'oxygène (comme dans la structure pérovskite de LaAlO₃).

Les atomes de Sr à l'interface se sont éloignés de la surface de Si de 0.3 Å. La première maille de LaAlO₃ (entre les deux premiers plans AlO₂) a réduit son paramètre c de 0.2 Å. Il apparaît également un rumpling assez marqué dans le premier plan AlO₂ où les Al s'éloignent de la surface de Si de 0.1 Å alors que les O s'en rapprochent de 0.1 Å.

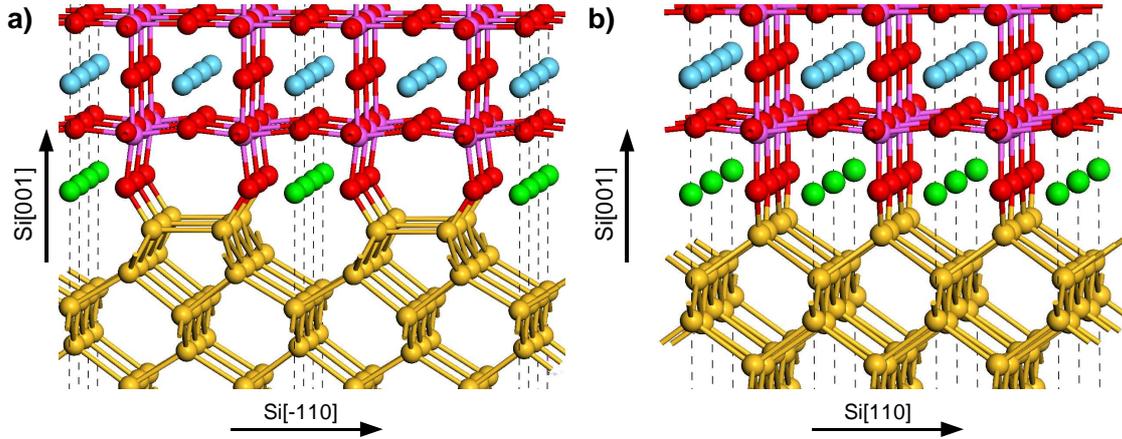


FIG. 6.5 – Structure relaxée du départ $\text{AlO}_2\text{-LaO}$ pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur une couche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$, vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$; b) $\text{Si}[\bar{1}10]$. Les boules jaunes, vertes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Sr, La, Al et O.

La discontinuité de bandes de conduction (resp. de valence) entre Si et LaAlO_3 calculée par la méthode du potentiel moyen est de $+1.77$ eV (resp. -2.73 eV). Ceci garantit une hauteur de barrière suffisante pour les électrons et les trous. Cette valeur est également comparable au résultat expérimental[16] ($\text{CBO} = +2.0$ eV).

6.1.3 Discussion sur $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ comme couche d'accroche

Tout d'abord, nous remarquons que les structures ne présentent pas de relaxations atomiques majeures (l'amplitude maximale des déplacements atomiques observés est inférieure à 0.5 Å). C'est une première indication positive pour la compatibilité structurale des structures proposées. Par ailleurs, il apparaît que la valeur des discontinuités de bandes dépend de la nature de la première couche déposée (AlO_2 ou LaO). Néanmoins, la couche d'accroche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ permet de créer une hauteur de barrière suffisante à la fois pour les électrons et pour les trous à la jonction entre Si et LaAlO_3 . De plus, nous remarquons que les valeurs obtenues pour les trois dépôts LaO sont semblables (-2.9 eV $<$ VBO $<$ -2.1 eV) et assez proches des valeurs expérimentales obtenues sur LaAlO_3 amorphe. Ces dépôts offrent le meilleur compromis entre fortes discontinuités de bandes de valence et de conduction.

D'un point de vue expérimental, la réalisation de la couche d'accroche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ sans formation de silice et de silicates de Sr est maîtrisée pour une température ne dépassant

6.1 Plan $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$

pas 450 °C[81]. Or, d'après nos collaborateurs[4, 31, 81], l'épitaxie d'une couche de LaAlO_3 de bonne cristallinité nécessite de travailler à une température supérieure à 650 °C, qui se trouve être la température à laquelle le Sr désorbe de l'interface pour diffuser dans la couche de LaAlO_3 .

Cette approche reste donc valable pour une température ne dépassant pas 450 °C mais dans ces conditions, la couche de LaAlO_3 est soit amorphe, soit formée de petits domaines cristallins (de quelques nm de côté) dans une matrice amorphe comme le montre l'image TEM⁴ de la couche de LaAlO_3 en vue plane (figure 6.6).

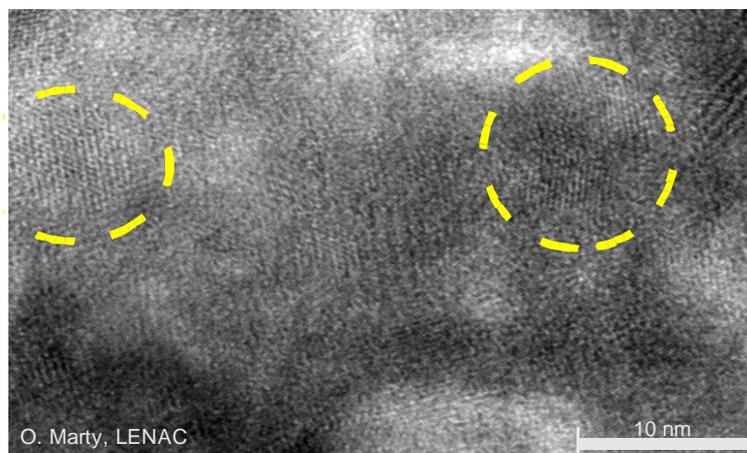


FIG. 6.6 – Image TEM en vue plane, c'est à dire dans le plan de la surface $\text{Si}(001)$. Les zones cerclées en jaune indiquent des cristallites de LaAlO_3 dans une matrice amorphe. D'après [81].

⁴Transmission Electron Microscopy.

6.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche

L'utilisation de $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ comme couche d'accroche ne nous permettant pas de réaliser l'épitaxie de LaAlO_3 monocristallin sur $\text{Si}(001)$, nous avons opté pour un nouveau matériau résistant aux températures de croissance cristalline de LaAlO_3 . En accord avec nos collaborateurs pour l'épitaxie par MBE, la piste désormais choisie consiste à utiliser une couche d'accroche d'oxyde d'aluminium entre LaAlO_3 et Si. Ce choix s'appuie sur les conclusions du chapitre précédent montrant que l'aluminium forme des liaisons plus fortes avec la surface de silicium que le lanthane et que la stabilité de la structure est assurée quand La n'est pas en contact direct avec la surface de Si. De surcroît, nous avons vu qu'il est possible d'oxyder un motif de paires d'atomes d'aluminium sans former de silice interfaciale (couche $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$) et d'obtenir un bon équilibre entre discontinuités de bandes de valence et de conduction.

Les premières expériences se sont orientées vers l'épitaxie d'alumine (Al_2O_3) sur $\text{Si}(001)$ [81]. La température de croissance est proche de $800\text{ }^\circ\text{C}$. A cette température, Al_2O_3 est en phase γ comme indiqué sur la figure 6.7. L'épitaxie d'une couche d'accroche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ offre des perspectives intéressantes dans la mesure où c'est un matériau isolant (le gap expérimental vaut 7.0 eV [82]) de structure cubique présentant un désaccord de maille d'environ 3% avec Si. L'objectif est donc de faire croître une couche d'accroche ultra fine afin de ne pas augmenter l'EOT et de ne pas avoir trop d'influence sur les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 .

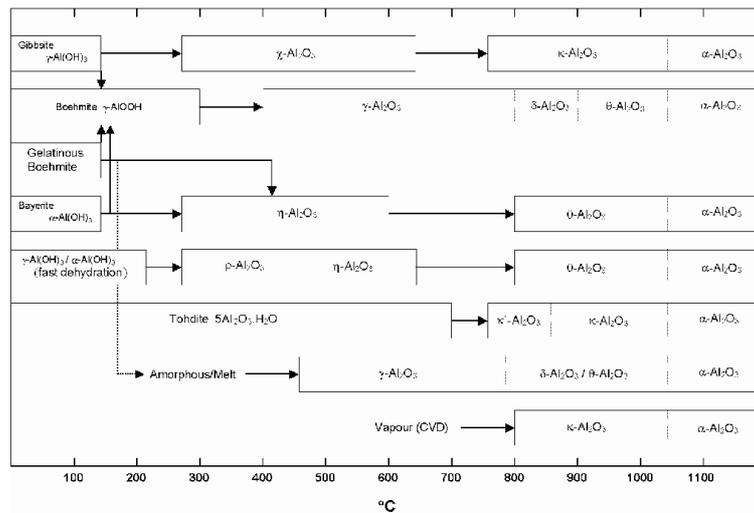


FIG. 6.7 – Diagramme de phase pour Al_2O_3 en fonction de la température. D'après [84].

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

Cette partie présente les résultats théoriques que nous avons obtenus sur la croissance de l'alumine sur Si(001) en nous appuyant sur les hypothèses émises aux vues des expériences. Ces résultats ont été confrontés par la suite à d'autres résultats expérimentaux, permettant d'avancer dans cette nouvelle piste. Dans un premier temps, nous nous consacrerons à l'étude du matériau γ -Al₂O₃ et de ses caractéristiques particulières. Nous détaillerons ensuite la détermination de l'interface entre γ -Al₂O₃ et Si(001)-p(2×1). Enfin, nous préciserons la structure de la surface de la couche épitaxiée en vue de la réalisation de l'interface entre γ -Al₂O₃ et LaAlO₃.

6.2.1 γ -Al₂O₃

La phase la plus courante et la plus stable de l'alumine est la phase α , autrement appelée *corundum*. Comme indiqué sur le diagramme de la figure 6.7, il existe de nombreuses phases métastables d'Al₂O₃. Elles portent le nom d'*aluminés de transition* et la phase γ en fait partie. γ -Al₂O₃ est généralement obtenue de la manière suivante[83, 84] : la déshydratation de la boehmite γ -AlOOH entre 300 et 800 °C donne γ -Al₂O₃, puis δ -Al₂O₃ de 800 à 900 °C, puis θ -Al₂O₃ de 900 à 1050 °C et enfin α -Al₂O₃ au dessus de 1050 °C.

Dans notre cas, la croissance se fait à une température proche de 800 °C par bombardement d'une cible d'alumine α sous très faible pression d'oxygène (inférieure à 10⁻⁸ Torr) afin d'éviter la gravure thermique⁵ du substrat de Si par O₂.

D'un point de vue cristallographique, deux mailles ont été identifiées afin de décrire la structure de γ -Al₂O₃[85] en accord avec les caractérisations expérimentales. La première est une maille cubique (figure 6.8) de paramètre $a_c = 7.91 \text{ \AA}$, dont le groupe de symétrie est $Fd\bar{3}m$. La structure contient deux types d'atomes d'aluminium (figure 6.8) :

- Al "octaédriques" (Al_O en rose) car situés au centre d'un octaèdre d'oxygène (6 voisins O, en rouge dans la figure 6.8) ;
- Al "tétraédriques" (Al_T en bleu) car situés au centre d'un tétraèdre d'oxygène (4 voisins O, en rouge).

Toutefois, il s'agit d'une structure spinelle déficiente. Il faut donc introduire des lacunes afin d'obtenir la stœchiométrie Al₂O₃. La répartition des lacunes entre les sites Al_O et Al_T est un sujet controversé. Néanmoins, selon Paglia[85] et Pinto[83], la plupart auteurs s'accordent pour dire que les lacunes sont principalement réparties sur les sites

⁵par les réactions suivantes : $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ puis $Si + SiO_2 \rightarrow 2SiO$ (volatile).

Al_O . Il faut alors un taux de 16.67 % de lacunes parmi les sites Al_O pour assurer la bonne stœchiométrie.

Aux vues des caractérisations structurales[85], il existe une seconde maille possible pour décrire $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Celle-ci est tétragonale (figure 6.9-a) de paramètres $a_t = 5.60 \text{ \AA} \simeq a_c\sqrt{2}$ et $c_t = 7.854 \text{ \AA} \simeq a_c$ et dont le groupe de symétrie est $I4_1/amd$. Elle est orientée à 45° de la maille cubique (par rotation autour de l'axe \vec{c}) comme le montre la figure 6.9-b et contient deux fois moins d'atomes. Dans la suite de cette étude, nous considérerons la maille cubique comme maille de référence.

Par ailleurs, la structure de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède une caractéristique remarquable pour l'épitaxie. En effet, elle peut être considérée comme un empilement alternatif de deux types de plans dans la direction $[001]$ (le même arrangement existe également dans les directions $[100]$ et $[010]$) :

- plan Al_OO_2 ;
- plan Al_T .

Il est également intéressant de remarquer que l'organisation des atomes Al_O et O dans $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rappelle fortement l'octaèdre d'oxygène avec un atome d'aluminium en son centre dans la pérovskite LaAlO_3 . En effet, la distance entre 2 plans $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ successifs, correspondant à la longueur de la liaison $\text{Al}_O\text{-O}$, mesure 1.98 \AA ce qui fait 0.08 \AA de plus que la distance entre un plan LaO et un plan AlO_2 dans LaAlO_3 . Enfin, les Al_T sont situés à 0.94 \AA des plans Al_OO_2 supérieurs et inférieurs.

6.2.2 L'interface entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$

Relations d'épitaxie

Nous cherchons à réaliser l'épitaxie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la direction $[001]$ sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Les plans $\text{Al}_T(001)$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une symétrie carrée présentant des similitudes avec les plans (001) du silicium. Il s'agit du type de plan dont la géométrie est la plus en accord avec les symétries de la surface $\text{Si}(001)$. Cependant, nous devons trouver les relations d'épitaxie les plus favorables afin d'augmenter nos chances de stabiliser une couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En raison de l'orientation relative d'un plan (001) de la maille cubique de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport à la surface $\text{Si}(001)$, il existe deux relations d'épitaxie que nous avons représentées sur la figure 6.10. Afin de faire correspondre les positions des atomes Al_T et Si , nous avons placé un plan d' Al_T sur un plan de Si .

6.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche

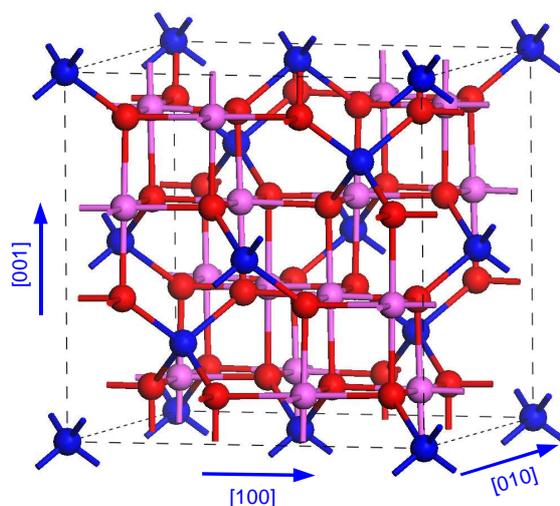


FIG. 6.8 – Structure cristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ représentée dans la maille cubique spinelle sans les 16.67 % de lacunes sur les Al_O ; les boules rouges, roses et bleues représentent respectivement les atomes d'O, Al_O et Al_T .

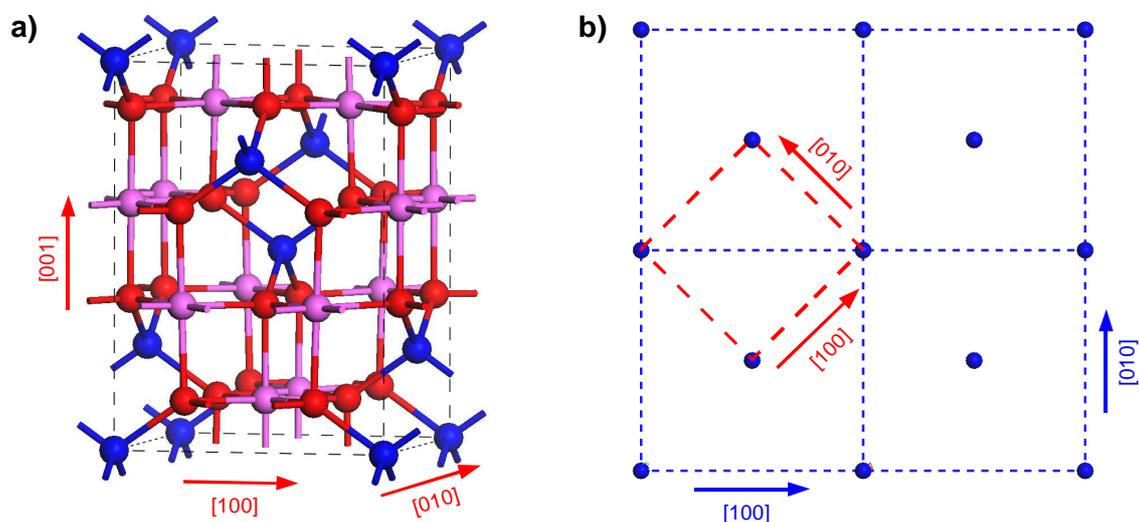


FIG. 6.9 – a) Structure cristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ représentée dans la maille tétragonale sans les 16.67 % de lacunes sur les Al_O ; les boules rouges, roses et bleues représentent respectivement les atomes d'O, Al_O et Al_T .; b) Orientations relatives des mailles cubique (en bleu) et tétragonale (en rouge).

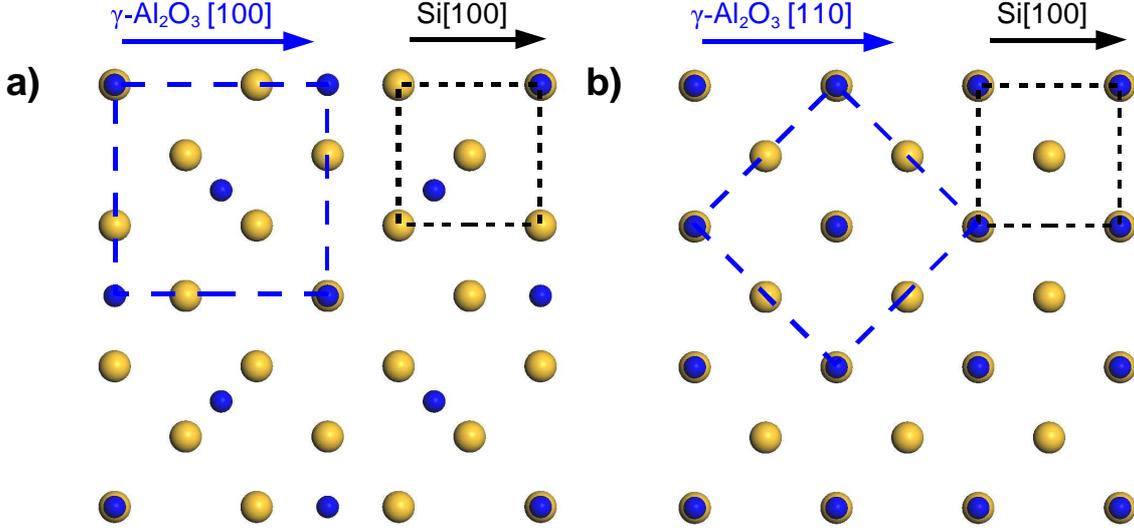


FIG. 6.10 – Relations d'épitaxie entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (plan $\text{Al}_T(001)$) et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$: a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3[100]$ parallèle à $\text{Si}[100]$ (le désaccord de maille avec Si vaut -2.4%) ; b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3[110]$ parallèle à $\text{Si}[100]$ (le désaccord de maille avec Si vaut $+3.5\%$). Les boules jaunes et bleues correspondent respectivement aux atomes Si et Al_T . Les carrés en pointillés noirs et bleus correspondent respectivement aux mailles zinc-blende de Si et cubique de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- quand $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3[100]$ est parallèle à $\text{Si}[100]$ (figure 6.10-a), il y a 2 mailles de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour 3 mailles de Si, soit $2a_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \simeq 3a_{\text{Si}}$;
- quand $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3[110]$ est parallèle à $\text{Si}[100]$ (figure 6.10-a), $a_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \simeq a_{\text{Si}}\sqrt{2}$.

Nous insistons sur le fait que la figure 6.10-b montre l'égalité de périodicité des Al_T et des atomes Si de surface dans les directions $\text{Si}[100]$ et $\text{Si}[010]$, ce qui n'apparaît pas dans la figure 6.10-a.

Dépôt des premières couches

L'épitaxie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$ a déjà été réalisée par le passé. Les travaux de Sawada[86] et d'Akai[87] montrent la même relation d'épitaxie. Cependant, nos collaborateurs[81] ont également réalisé l'épitaxie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$ et obtiennent une relation d'épitaxie différente. Nous allons donc examiner ces résultats dans le détail avant de proposer un scénario décrivant le dépôt des premières couches dans notre cas.

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

Sawada et al.[86] ont réalisé l'épitaxie de films de 15 nm de γ -Al₂O₃(001) sur Si(001) par MOMBE⁶ entre 720 et 800 °C, sous une pression de 5×10^{-5} Torr. La relation d'épitaxie obtenue est celle où γ -Al₂O₃[100] est parallèle à Si[100] (figure 6.10-a). La justification de ce résultat vient de l'observation d'une variation de distance entre les raies du diagramme RHEED⁷ avant et après la croissance. Akai et al.[87] obtiennent la même relation d'épitaxie sur Si(001) que Sawada (figure 6.10-a). La couche déposée par CVD⁸ fait 14 nm d'épaisseur et la croissance a lieu à 800 °C, sous une pression de 7.5028×10^{-3} Torr.

Cependant, les résultats RHEED *in situ* obtenus par nos collaborateurs montrent le contraire[81] pour une croissance réalisée à 800 °C par MBE, sous une pression d'oxygène de 10^{-8} Torr pour des couches de γ -Al₂O₃ de 0.4 nm (soit une demi-maille) à 1.6 nm (soit 2 mailles) d'épaisseur. La croissance de l'alumine suivant la direction [001] a été confirmée[33] par des mesures de diffraction TEM. Il est également important de noter que ces couches sont toutes parfaitement pseudomorphes au Si. Ceci signifie que le paramètre de maille de γ -Al₂O₃ dans le plan (001) est bien contraint à celui de Si.

De plus, en ce qui concerne les reconstructions observées par RHEED, aucun déplacement de raie de diffraction n'apparaît sur le diagramme contrairement à Sawada. La figure 6.11 montre les diagrammes obtenus[81] dans les directions Si[100] et Si[110] avant et après la croissance de 0.4 nm de γ -Al₂O₃(001). Nous pouvons voir que l'écart entre les raies d'ordre entier est identique sur les diagrammes de même direction. L'origine de la périodicité $\times 5$ observée sur le diagramme de la figure 6.11-b sera discutée plus loin. Néanmoins, nous pouvons remarquer la disparition de la périodicité $\times 2$ du diagramme dans la direction Si[110]⁹ (figures 6.11-c et 6.11-d), correspondant à la reconstruction p(2 \times 1) de Si(001).

Démarche globale

D'après nos collaborateurs[81], la première couche déposée est de l'aluminium, qui vient briser les dimères de Si, donc la reconstruction p(2 \times 1). Par ailleurs, les mesures XPS¹⁰[81, 88] autour du pic Si2p montrent l'absence de Si⁴⁺, forme complètement oxydée de Si, caractéristique de la présence de SiO₂ (figure 6.13). L'interface est donc abrupte, sans silice entre le substrat et l'alumine.

⁶Metal Organic Molecular Beam Epitaxy.

⁷Reflection High Energy Electron Diffraction.

⁸Chemical Vapor Deposition.

⁹Le même phénomène se produit dans la direction Si[210].

¹⁰X-ray Photoelectron Spectroscopy.

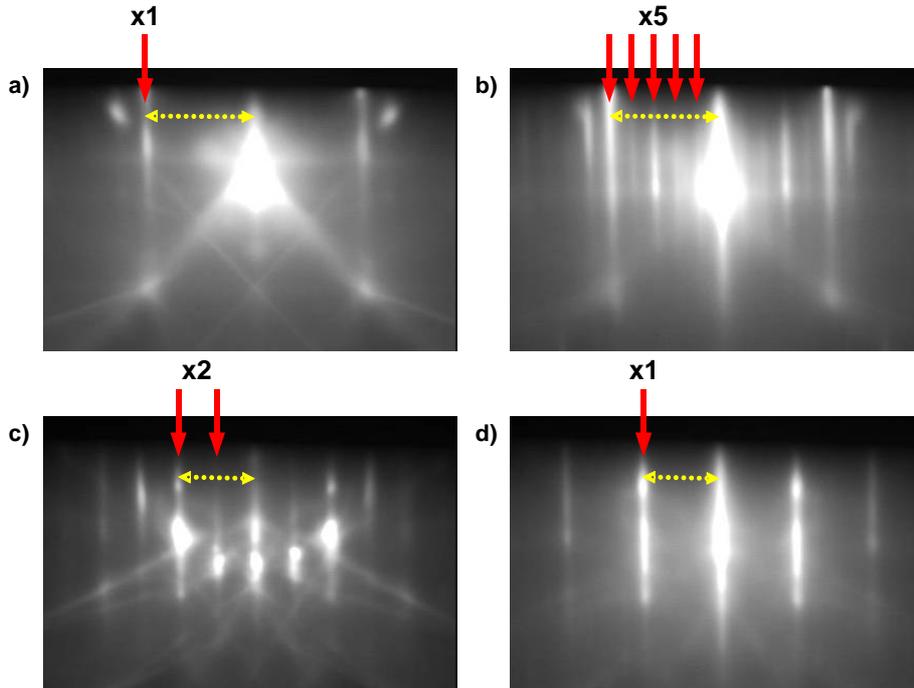


FIG. 6.11 – Diagrammes *RHEED* obtenus par nos collaborateurs[81] : a) dans la direction $\text{Si}[100]$ pour une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ nue et b) dans la direction $\text{Si}[100]$ après l'épitaxie de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$; c) dans la direction $\text{Si}[110]$ pour une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ nue et d) dans la direction $\text{Si}[110]$ après l'épitaxie de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Les flèches rouges pointent les raies qui indiquent la périodicité à la surface (donnée au dessus). La flèche jaune en pointillés montre l'écart entre les raies d'ordre entier, elle est identique pour les diagrammes obtenus dans la même direction.

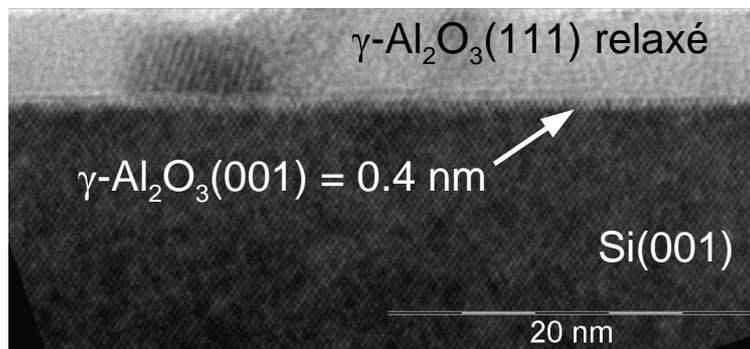


FIG. 6.12 – Image *TEM*[33] montrant la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiée sur $\text{Si}(001)$. La partie qui nous intéresse correspond aux toutes premières couches pseudomorphes au substrat de Si . Au dessus de ces couches, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a relaxé en croissant suivant la direction $[111]$.

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

Ce résultat est confirmé par l'image TEM en vue transverse (figure 6.12). Nous pouvons donc en conclure que l'arrangement des premiers atomes d'Al à la surface de Si brise les dimères puis que les liaisons Si-Al sont très rapidement oxydées, comme dans le cas de notre interface Al_{0.5}O_{1.25} présentée au chapitre 5.

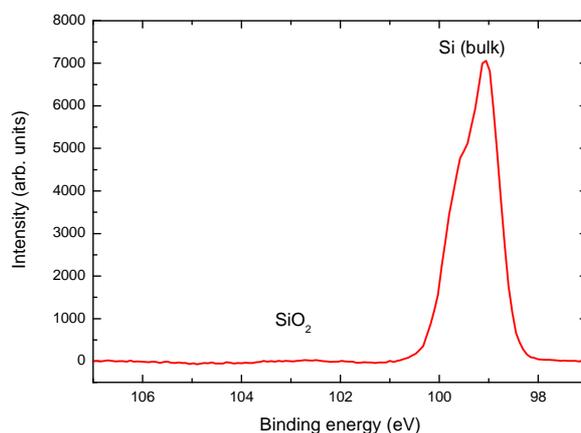


FIG. 6.13 – Spectre XPS autour du pic $Si2p$, l'absence de pic Si^{4+} montre qu'il n'y a pas de SiO_2 . D'après [81, 88].

Notre approche pour l'étude de l'interface entre γ -Al₂O₃ et Si(001) est représentée par la figure 6.14. Nous avons dans un premier temps étudié l'adsorption d'un plan Al_T sur Si(001)-p(2×1) et Si(001)-p(1×1) pour comprendre la disparition de la reconstruction ×2 observée au RHEED. Nous avons ensuite comparé les structures obtenues par l'ajout de 0.4 nm de γ -Al₂O₃ sur les interfaces proposées à l'étape précédente. Enfin, nous avons étudié l'effet de l'oxydation des liaisons à l'interface, telle que suggérée par les mesures XPS[88].

Etude théorique de l'interface

Afin de comprendre la disparition de la reconstruction ×2 et de définir la structure exacte de l'interface entre Si et γ -Al₂O₃, nous avons construit plusieurs interfaces possibles à base d'Al_T en étudiant la relaxation d'un plan Al_T(001) sur une surface Si(001)-p(2×1) et sur une surface Si(001)-p(1×1) puis en comparant leur énergie totale. Les relaxations et calculs de densités d'états ont été réalisés avec ABINIT. La cellule utilisée contient 10.5 Å de Si, dont la couche inférieure est passivée par de l'hydrogène.

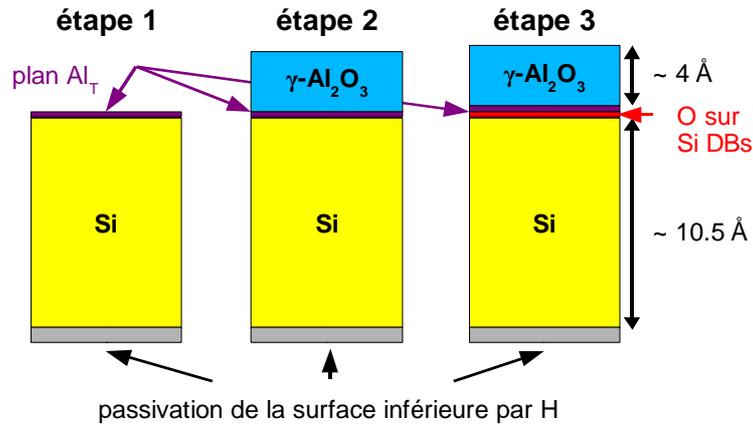


FIG. 6.14 – Schéma de notre démarche pour l'étude théorique de l'interface entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Si}(001)$.

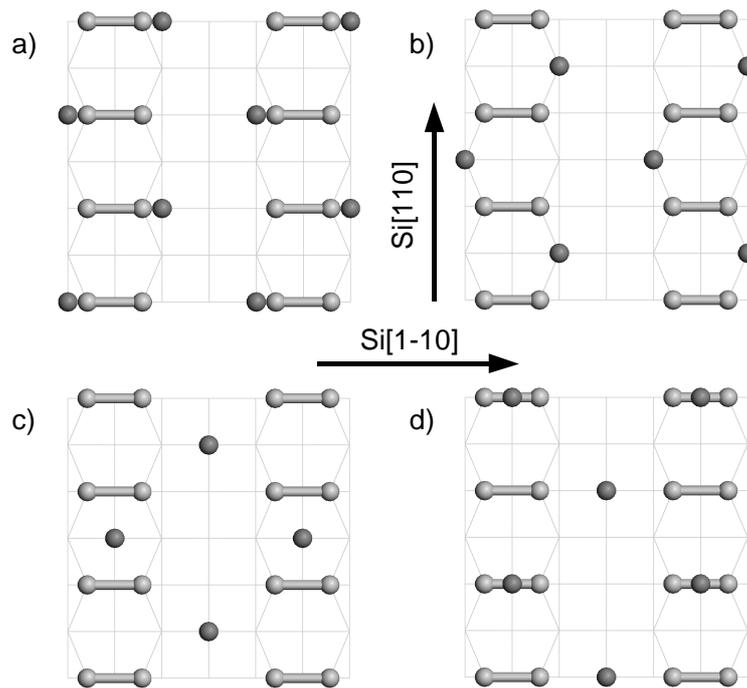


FIG. 6.15 – Les 4 positions de départ A (a), B (b), C (c) et D (d) pour la relaxation d'un plan $\text{Al}_T(001)$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ avec la relation d'épitaxie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3[100]$ parallèle à $\text{Si}[100]$ (figure 6.10-a). Les boules en gris foncé et en gris clair correspondent respectivement aux atomes Al et Si de surface.

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

D'un point de vue géométrique, il existe 4 possibilités pour disposer un plan Al_T(001) sur une surface Si(001) comme le montre la figure 6.15. Dans un premier temps, nous avons étudié les résultats de la relaxation de ces dispositions afin de déterminer la configuration la plus probable. Nous nous référerons désormais à l'appellation "départ A[1×1]" (resp. A[2×1]) pour la configuration A sur une surface Si(001)-p(1×1) (resp. p(2×1)).

Le premier point concerne l'évolution des dimères de Si. Dans le cas d'une surface Si(001)-p(2×1), l'augmentation de la taille des dimères de Si est de 1.08 Å pour D[2×1] contre 0.39 Å pour C[2×1], 0.27 Å pour B[2×1] et 0.11 Å pour A[2×1]. Le départ D[2×1] est donc celui qui induit la plus forte augmentation de la taille des dimères de Si.

Si(001)-p(1x1)		Si(001)-p(2x1)		Sites identiques	
Départ	$\Delta E_{tot}(eV)$	Départ	$\Delta E_{tot}(eV)$	Départ	$E_{tot}(1x1) - E_{tot}(2x1) (eV)$
A[1x1]	+1.98	A[2x1]	+0.49	A	+1.03
B[1x1]	+0.45	B[2x1]	0.00	B	-0.01
C[1x1]	+0.54	C[2x1]	+0.08	C	0.00
D[1x1]	0.00	D[2x1]	+0.20	D	-0.66

TAB. 6.2 – Différences d'énergie totale (eV) par maille (1×1) de surface de Si pour chaque départ par un plan Al_T(001) sur Si(001)-p(1×1) et sur Si(001)-p(2×1) calculées par : $\Delta E_{TOT} = E_{TOT}(1) - E_{TOT}(2)$, où $E_{TOT}(2)$ est l'énergie du départ le plus stable (cellules grisées). Les énergies totales sont négatives. Par exemple, le départ D[1×1] est plus stable que D[2×1] de 0.66 eV.

Etudions maintenant les énergies relatives de ces différentes configurations. Le départ D[1×1] possède une énergie plus basse que D[2×1] (tableau 6.2, colonne de droite). L'état relaxé D[2×1] est donc métastable. D'ailleurs, D[1×1] est le départ dont l'énergie totale est la plus basse sur une surface Si(001)-p(1×1), c'est à dire une fois que les dimères de Si sont brisés (tableau 6.2, colonne de gauche). Cependant, D[2×1] n'est pas le plus stable sur une surface Si(001)-p(2×1) (tableau 6.2, colonne centrale). En effet, le départ B[2×1] possède l'énergie totale la plus basse, mais B[2×1] est encore un état métastable puisque B[1×1] possède une énergie totale inférieure.

Il est intéressant de remarquer que les 2 départs les plus favorables en énergie, D[1×1] et B[1×1], conduisent à une reconstruction de surface particulière où les dimères de Si ne sont plus organisés en colonnes comme dans la reconstruction p(2×1) mais en quinconce comme le montre la figure 6.16. Cette nouvelle reconstruction, c(2×2), est en

accord avec les observations RHEED de Merckling[81] dans la direction $\text{Si}[100]$ où la périodicité est bien de paramètre a_{Si} .

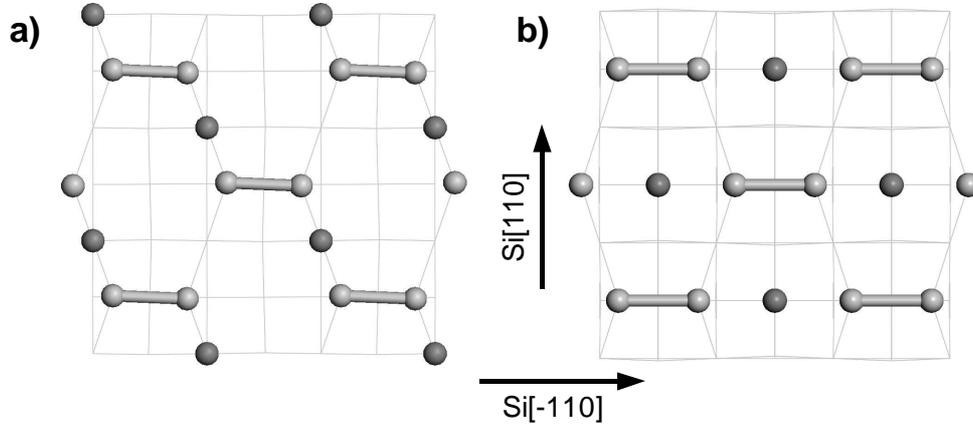


FIG. 6.16 – Positions relaxées (ABINIT) pour les départs a) $B[1\times 1]$ et b) $D[1\times 1]$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-p}(1\times 1)$ devenue $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$ où les nouveaux dimères sont organisés en quinconce. Le code de couleur est identique à celui de la figure 6.15.

0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$

Nous avons poursuivi la "croissance théorique" par l'étude de la relaxation de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ avec une interface formée par un plan $\text{Al}_T(001)$, les départs étant les mêmes que ceux décrits précédemment.

Tout d'abord, le départ $A[1\times 1]$ a fait réapparaître la reconstruction (2×1) des dimères de Si. Il n'est donc pas en accord avec les observations RHEED. Par ailleurs, le départ $D[2\times 1]$ est celui pour lequel la taille des dimères augmente le plus (+0.91 Å contre +0.34 Å pour $C[2\times 1]$, +0.23 Å pour $B[2\times 1]$ et +0.14 Å pour $A[2\times 1]$). Ce résultat est semblable à celui obtenu dans l'étude précédente et est en accord avec les observations expérimentales.

Le tableau 6.3 donne les différences d'énergie totale pour chaque départ sur les surfaces $\text{Si}(001)\text{-p}(1\times 1)$ et $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. Nous remarquons que toutes les structures relaxées sur $\text{Si}(001)\text{-p}(1\times 1)$ ont une énergie totale plus basse que sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$. La structure $A[1\times 1]$ a relaxé en faisant réapparaître la reconstruction $p(2\times 1)$ de la surface (vers $A[2\times 1]$, avec un rumpling plus faible dans le premier plan Al_TO_2 , expliquant la différence d'énergie totale observée entre $A[1\times 1]$ et $A[2\times 1]$). Puisque la relaxation de la structure $A[1\times 1]$ va à l'encontre des résultats expérimentaux, nous ne la considérerons pas

6.2 γ - Al_2O_3 comme couche d'accroche

Si(001)-p(1x1)		Si(001)-p(2x1)		Sites identiques	
Départ	ΔE_{tot} (eV)	Départ	ΔE_{tot} (eV)	Départ	$E_{\text{tot}}(1x1) - E_{\text{tot}}(2x1)$ (eV)
A[1x1]	0.00	A[2x1]	0.00	A	-0.92
B[1x1]	0.50	B[2x1]	0.01	B	-0.43
C[1x1]	0.93	C[2x1]	0.55	C	-0.54
D[1x1]	0.55	D[2x1]	0.18	D	-0.55

TAB. 6.3 – Différences d'énergie totale (eV) par maille (1×1) de surface de Si pour 0.4 nm de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ sur Si(001)-p(1×1) et sur Si(001)-p(2×1) avec un plan $\text{Al}_T(001)$ pour départ. Les valeurs sont calculées par : $\Delta E_{TOT} = E_{TOT}(1) - E_{TOT}(2)$, où $E_{TOT}(2)$ est l'énergie du départ le plus stable (cellules grisées). Les énergies totales sont négatives. Par exemple, le départ D[1×1] est plus stable que D[2×1] de 0.55 eV.

dans cette étude. Par ailleurs, les structures B[2×1] et D[2×1] correspondent toujours à des états métastables. Les états les plus stables sont également B[1×1] et D[1×1] dont les structures atomiques présentent l'arrangement des dimères de Si en quinconce identique à celui obtenu lors de la relaxation d'un plan $\text{Al}_T(001)$ sur Si(001)-p(2×1) (figures 6.17 et 6.18).

Aux vues de ces calculs, nous pouvons imaginer que le premier plan déposé est un plan $\text{Al}_T(001)$ avec le départ D[2×1], qui va agrandir les dimères de Si (état métastable) puis relaxer, grâce à la température, vers la structure D[1×1] où les dimères de Si présentent une reconstruction c(2×2).

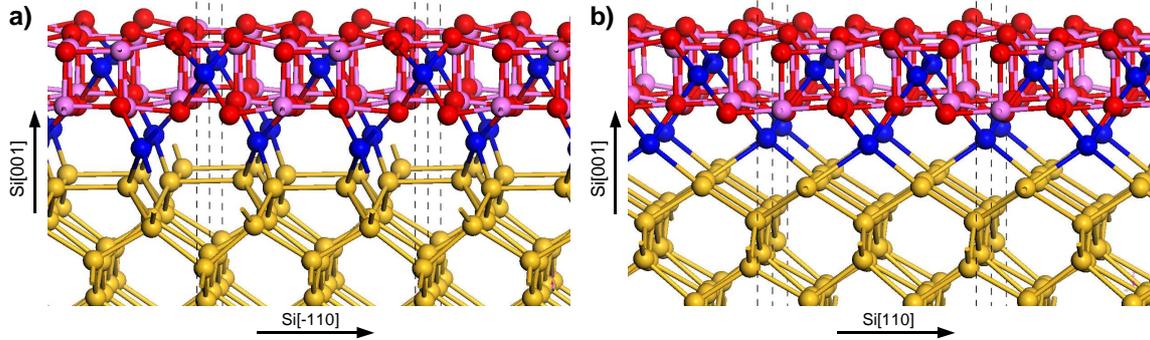


FIG. 6.17 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ $B[1\times 1]$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al_T , Al_O et O.

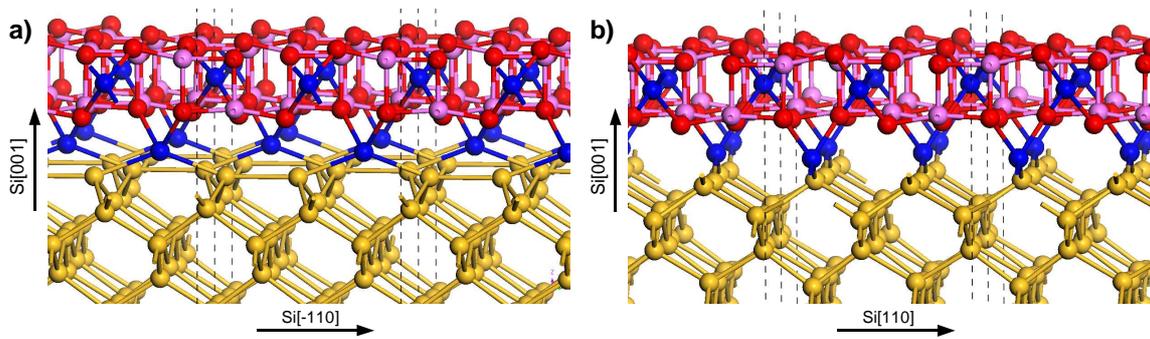


FIG. 6.18 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ $D[1\times 1]$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[-110]$; b) $\text{Si}[110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al_T , Al_O et O.

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

Oxydation de l'interface

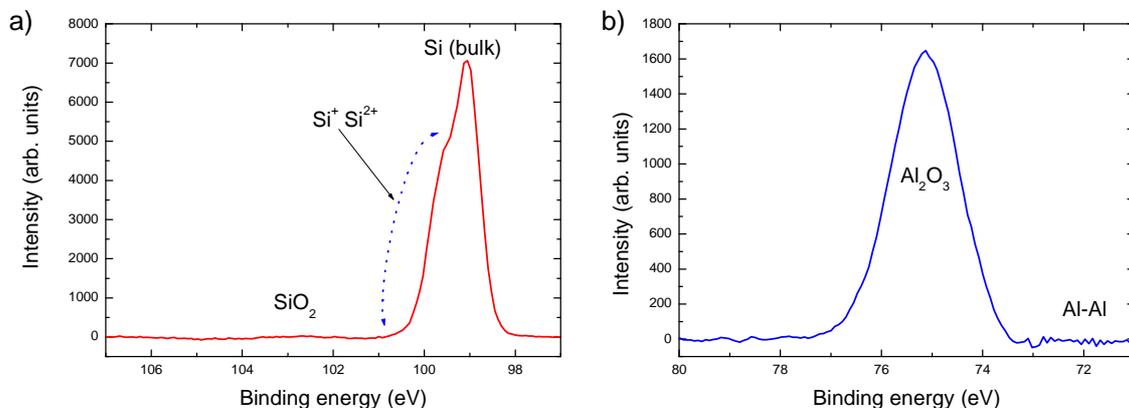


FIG. 6.19 – Spectre XPS[88] autour du pic a) $Si2p$, l'absence de pic Si^{4+} montre qu'il n'y a pas de Si lié à 4 atomes d'oxygène comme dans SiO_2 , la zone sous la flèche bleue, sur la gauche du pic Si massif, correspond aux états Si^+ et Si^{2+} indiquant la présence de liaisons Si-O et O-Si-O.; b) $Al2p$, le pic correspond à de l'aluminium complètement oxydé.

Les mesures XPS[88] sur 0.4 nm γ -Al₂O₃ sur la surface Si(001) montrent que le pic Si2p présente une légère bosse vers les énergies correspondant aux états Si^+ et Si^{2+} (figure 6.19-a). Ces états du silicium signifient que Si forme une liaison avec un ou deux atomes d'oxygène. De plus, nous pouvons remarquer d'après la position du pic Al2p (figure 6.19-b), que l'aluminium est totalement oxydé. Ces résultats indiquent que les liaisons à l'interface ne sont plus Si-Al, comme au tout début de la croissance, mais plutôt Si-O et O-Al. Ceci peut s'expliquer par l'oxydation de l'interface Si-Al_T pendant la croissance des 0.4 nm de γ -Al₂O₃.

Afin d'étudier l'oxydation de l'interface, nous avons relaxé les positions atomiques et calculé la densité d'états pour les deux interfaces présentées précédemment (B[1×1] et D[1×1]) dans les trois cas suivants :

- 1) sans oxygène à l'interface ;
- 2) avec de l'oxygène pontant les anciennes liaisons Si-Al_T ;
- 3) avec de l'oxygène pontant les anciennes liaisons Si-Al_T et les dimères de Si.

1) Absence d'oxygène à l'interface :

A titre de référence, la figure 6.20 montre la densité d'états pour les départs $B[1\times 1]$ et $D[1\times 1]$ sans oxygène à l'interface ; les structures atomiques correspondantes sont présentées dans les figures 6.17 et 6.18. Comme nous pouvons le voir, il y a une densité d'états importante au niveau de Fermi dans le cas $D[1\times 1]$. Au contraire, dans le cas $B[1\times 1]$, la densité d'états au niveau de Fermi est très proche de 0. Cette différence peut s'expliquer par la présence de liaisons Si-Al_T inférieures de 0.2 \AA dans le cas $B[1\times 1]$ par rapport au cas $D[1\times 1]$. De plus, nous rappelons que les liaisons Si-Al_T ont des états correspondants très proches des limites de bandes de valence et conduction, ayant tendance à refermer le gap de Si comme dans le cas de l'adsorption des lignes d'Al sur $\text{Si}(001)\text{-p}(2\times 1)$ (figure 5.24 b).

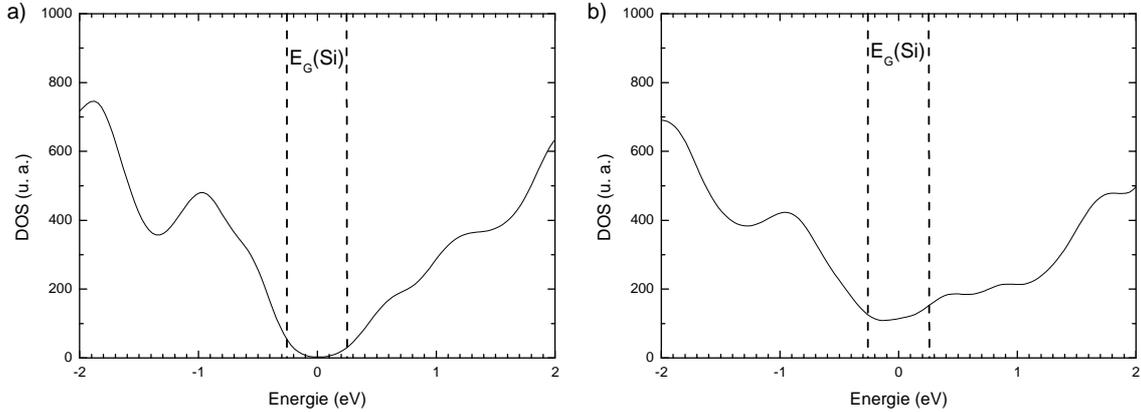


FIG. 6.20 – Densité d'états (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ : a) $B[1\times 1]$ et b) $D[1\times 1]$ sur une surface $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ correspond au gap (LDA) pour Si.

Les interfaces $B[1\times 1]$ et $D[1\times 1]$ sans oxygène sont donc métalliques. Nous nous attendons toutefois à retrouver des interfaces isolantes après oxydation de ces structures. Comme le montrent les observations XPS (figure 6.19), il n'y a pas de liaisons Si-Al à l'interface mais des liaisons Si-O et O-Al .

Intéressons nous désormais à l'oxydation des départs $B[1\times 1]$ et $D[1\times 1]$.

2) Oxydation des liaisons Si-Al_T :

Les figures 6.21 et 6.22 (a et b) donnent les structures relaxées pour les départs $B[1\times 1]$ et $D[1\times 1]$ avec un atome d'oxygène pontant chaque liaison Si-Al_T des figures

6.2 γ -Al₂O₃ comme couche d'accroche

6.17 et 6.18. Ceci correspond à l'ajout d'une monocouche d'oxygène. La stœchiométrie de l'interface devient donc Al_{0.5}O. Nous remarquons que pour chaque départ, les atomes d'oxygène se positionnent de telle sorte que les atomes Al_T situés à l'interface aient un environnement quasi-tétraédrique d'oxygène, proche de celui d'un Al_T dans le matériau γ -Al₂O₃ massif. La reconstruction c(2×2) de Si(001) est toujours présente. Cependant, les dimères de Si se sont resserrés de 0.10 Å dans les deux cas.

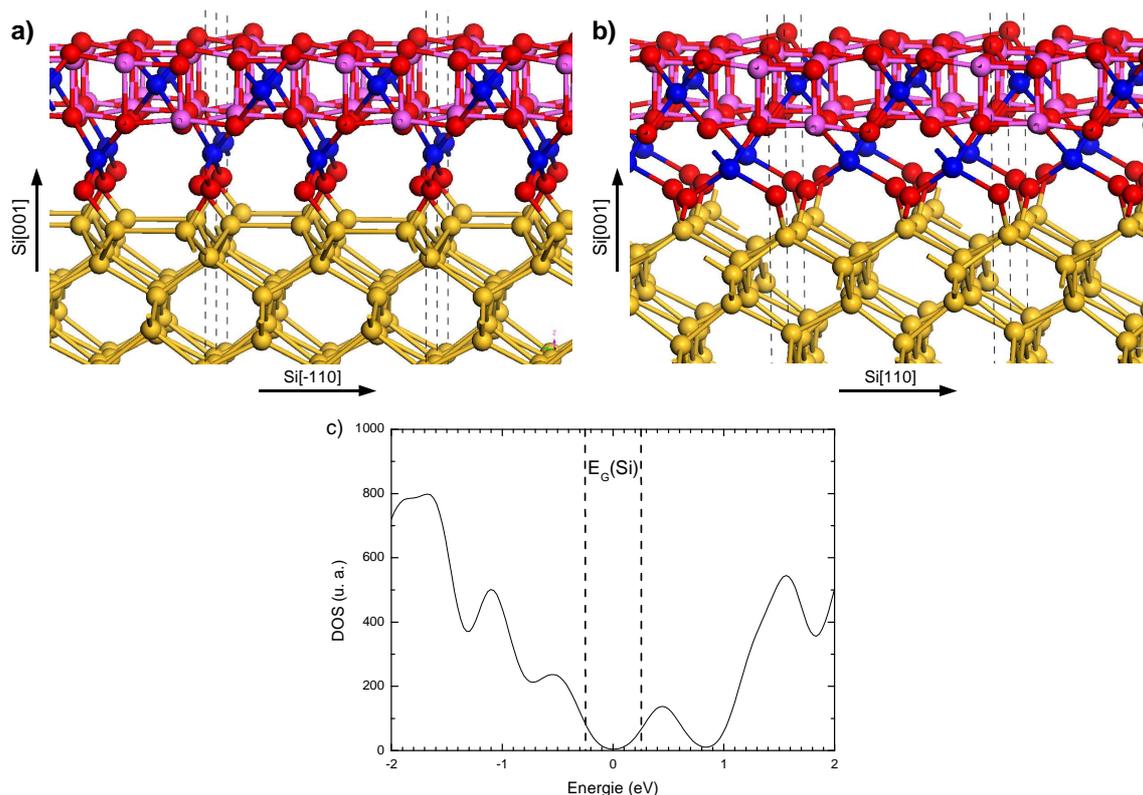


FIG. 6.21 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de γ -Al₂O₃ avec le départ B[1×1] + O sur Si-Al_T, sur une surface Si(001)-c(2×2) vue dans la direction : a) Si[110] et b) Si[-110]. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al_T, Al_O et O ; c) Densité d'états correspondante (ABINIT). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et E_G(Si) correspond au gap (LDA) pour Si.

Regardons maintenant les figures 6.21-c et 6.22-c montrant les densité d'états correspondantes. Pour B[1×1] + O, le gap reste très étroit voire fermé. L'interface est donc toujours métallique. Le cas D[1×1] + O est tout à fait différent. Contrairement au cas précédent où il n'y avait pas d'oxygène sur les liaisons Si-Al_T, la densité d'états au niveau de Fermi pour D[1×1] + O est maintenant nulle et l'interface est isolante.

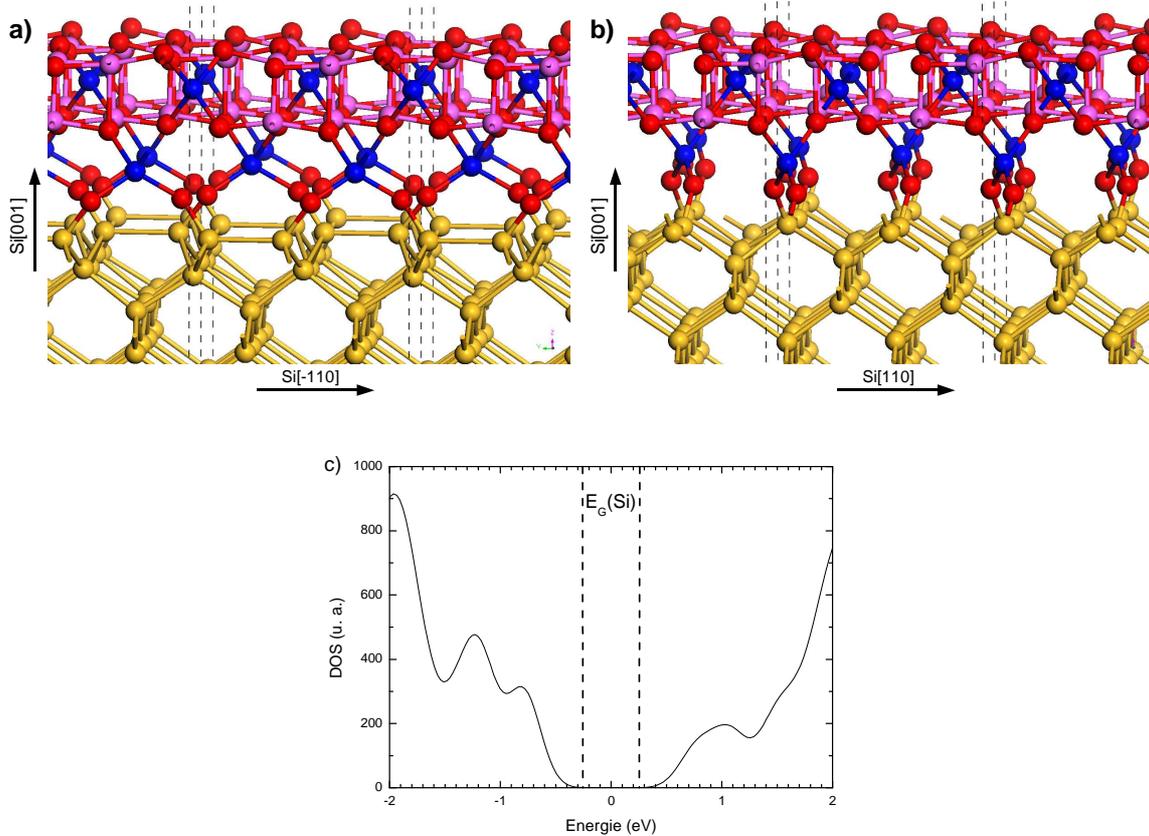


FIG. 6.22 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ $D[1\times 1] + O$ sur Si-Al_T , sur une surface $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$ et b) $\text{Si}[-110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si, Al_T , Al_O et O ; c) Densité d'états correspondante (ABINIT). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ correspond au gap (LDA) pour Si.

3) Oxydation des liaisons Si-Al_T et des dimères de Si :

Le dernier cas concerne l'oxydation supplémentaire des dimères de Si par insertion d'un atome d'oxygène pontant chaque dimère. Ceci correspond à l'ajout d'une demi monocouche d'oxygène en plus de la monocouche déjà présente dans le paragraphe précédent. La stœchiométrie de l'interface devient donc $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.5}$.

Les structures relaxées sont présentées par les figures 6.23 (a et b) et 6.24 (a et b). Le premier résultat est que les anciens dimères de Si sont désormais brisés et que la géométrie de la surface de Si est très proche d'une $\text{p}(1\times 1)$. Ceci a une forte influence à la fois sur la position des atomes d'oxygène entre les Si et les Al_T à l'interface mais aussi sur la position

6.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche

des Al_T par rapport aux atomes d'O du plan Al_OO_2 supérieur. En effet, les liaisons $\text{Al}_T\text{-O}$ se resserrent pour former un tétraèdre d'oxygène autour de chaque Al_T plus proche de celui observé dans le massif de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que dans le cas précédent. Ainsi, les distances $\text{Al}_T\text{-O}$ sont comprises entre 1.77 Å et 1.89 Å contre 1.91 Å et 2.05 Å précédemment.

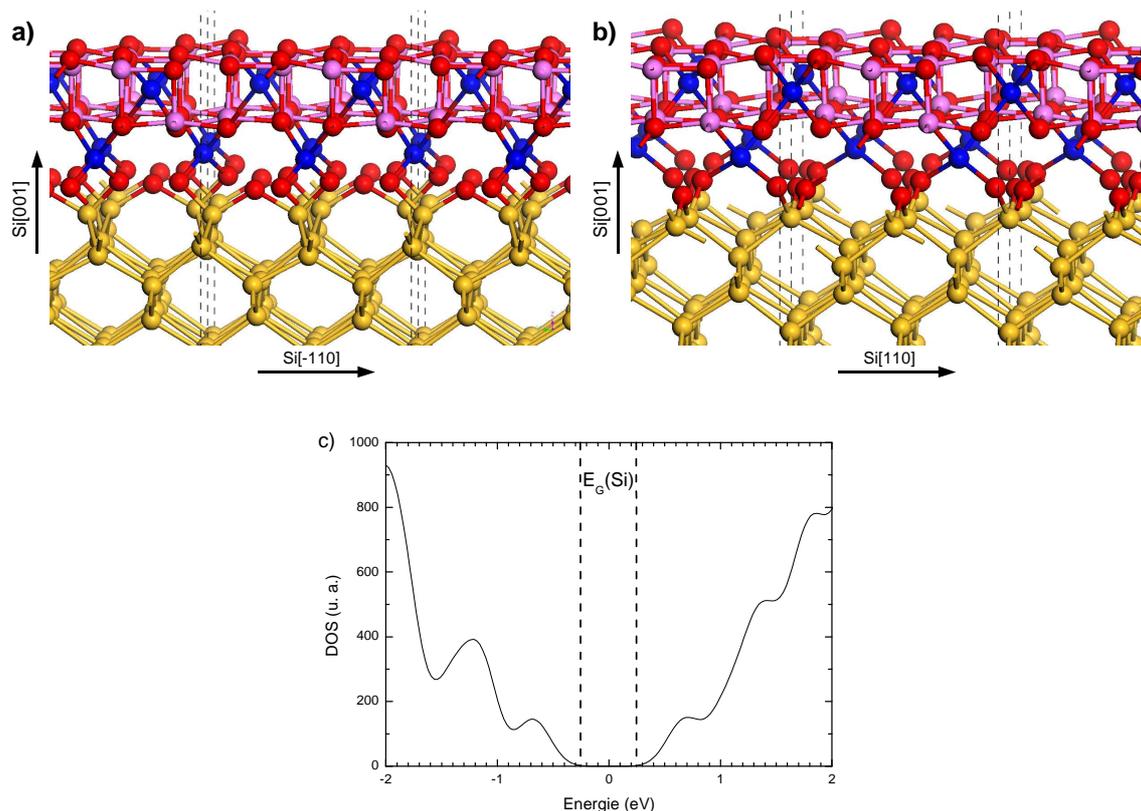


FIG. 6.23 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ $B[1\times 1] + O$ sur Si-Al_T et Si-Si , sur une surface $\text{Si}(001)\text{-}c(2\times 2)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$ et b) $\text{Si}[-110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si , Al_T , Al_O et O ; c) Densité d'états correspondante (ABINIT). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ correspond au gap (LDA) pour Si .

Les densités d'états (figures 6.23-c et 6.24-c) montrent que le gap (LDA) obtenu après cette oxydation est proche de celui du Si , voire plus grand. De plus, la densité d'états en bord de gap est beaucoup plus faible que dans le cas précédent. L'interface ainsi oxydée, $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.5}$, est donc isolante.

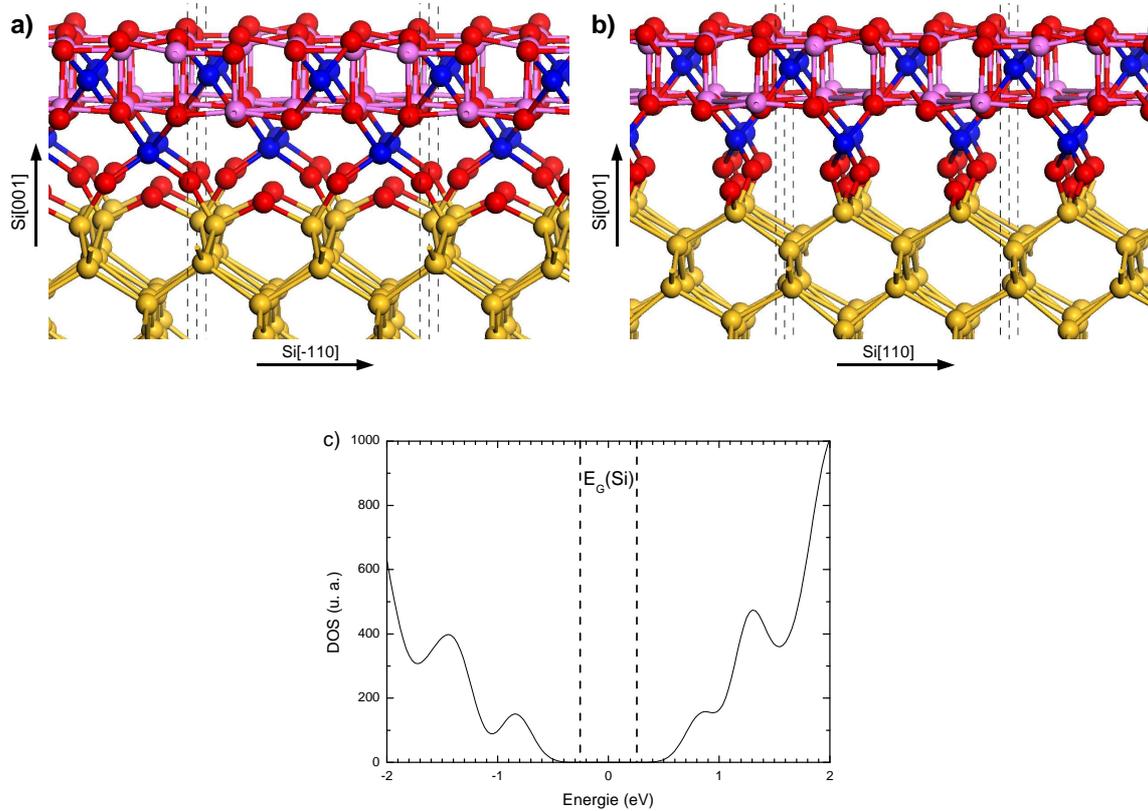


FIG. 6.24 – Structure relaxée (ABINIT) pour 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec le départ $D[1\times 1] + O$ sur Si-Al_T et Si-Si , sur une surface $\text{Si}(001)\text{-c}(2\times 2)$ vue dans la direction : a) $\text{Si}[110]$ et b) $\text{Si}[-110]$. Les boules jaunes, bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes de Si , Al_T , Al_O et O ; c) Densité d'états correspondante (ABINIT). Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ correspond au gap (LDA) pour Si .

Conclusions sur l'interface entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Si

Nous avons ainsi trouvé deux structures atomiques d'interfaces entre Si et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pendant la croissance. Nous avons également montré que l'interface entre Si et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ était isolante. Ce dernier point est particulièrement intéressant pour l'utilisation d'une couche d'accroche ultra fine, de moins d'un nm d'épaisseur, de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ pour l'épitaxie de LaAlO_3 .

Toutefois, il reste à réaliser la croissance de LaAlO_3 cristallin sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Dans cet objectif, nous allons maintenant présenter nos résultats concernant l'étude de la périodicité $\times 5$ à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ telle qu'observée au RHEED par nos collaborateurs (figure 6.11-b).

6.2.3 Vers l'interface entre LaAlO₃ et γ -Al₂O₃

Comme nous l'avons vu précédemment (figure 6.11-b), d'après les observations RHEED[81], il apparaît une périodicité $\times 5$ à la surface de γ -Al₂O₃(001). Celle-ci s'observe tous les 0.4 nm d'alumine déposée, soit toutes les demi-maillles dans la direction [001].

La reproductibilité d'un tel phénomène est particulièrement intéressante dans la mesure où l'apparition de la périodicité $\times 5$ joue le rôle d'un repère lors de la croissance. Nos collaborateurs peuvent ainsi savoir d'une part quelle épaisseur a été déposée et d'autre part que la surface obtenue présente toujours le même arrangement. Néanmoins, il est fondamental d'en comprendre l'origine afin de pouvoir déterminer la structure de la surface finale de notre couche de γ -Al₂O₃(001). En effet, ce point est nécessaire à l'étude de l'épitaxie de LaAlO₃ sur γ -Al₂O₃(001).

Cette périodicité $\times 5$ apparaît au RHEED dans la direction Si[100]. Cette direction correspond à la direction dans laquelle les dimères de Si en quinconce sont alignés avec la périodicité du paramètre de maille $a_{Si bulk} = 5.43\text{\AA}$ (figure 6.16). En regardant la maille cubique spinelle de γ -Al₂O₃(001) (figure 6.8) et en se rappelant que nous avons la relation d'épitaxie γ -Al₂O₃[110] parallèle à Si[100] (figure 6.10-b), nous pouvons remarquer que la direction Si[100] correspond à la direction d'une rangée d'atomes Al_O.

Etat de l'art sur la surface (001) de γ -Al₂O₃

Gunji et al.[89] ont réalisé une étude en dynamique moléculaire d'une surface (001) de γ -Al₂O₃. Comme dans l'étude d'Alvarez[90], la surface (001) est formée par un plan contenant Al_O et O. Gunji montre ainsi que les atomes Al_O de coordinance 5 à la surface sont stables alors que les atomes Al_T de la couche inférieure remontent à la surface pour occuper des lacunes V(Al_O) situées sur des sites Al_O. Il en résulte alors une augmentation de la densité d'Al à la surface.

De même, d'après Pinto[83], la surface (001) de γ -Al₂O₃ est formée d'un plan Al_OO₂. Il trouve par ailleurs une forte reconstruction suite à la relaxation. Il considère une surface (001) obtenue après clivage perpendiculairement à la direction [001] au niveau d'un plan Al_OO₂ contenant des lacunes sur les sites Al_O. Il observe alors un échange entre des lacunes sur site Al_O et site Al_T à la surface. Ceci signifie que des Al_T de la couche inférieure remontent en surface pour occuper les lacunes situées sur des sites Al_O de la surface. Ainsi, la surface finale contient peu de lacunes par rapport aux premiers plans situés juste en dessous.

Le rôle des lacunes dans la relaxation de la surface (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apparaît capital puisque des transferts de lacunes semblent pouvoir se produire facilement.

Des lacunes à l'origine de la périodicité $\times 5$

Généralement, l'apparition d'une périodicité particulière à la surface d'une couche cristalline provient de la brisure des symétries du cristal massif. Les atomes de surface cherchent alors à minimiser leur énergie en formant des arrangements périodiques. C'est le cas par exemple pour les surfaces de Si. Ainsi, une reconstruction (7×7) peut être observée sur une surface $\text{Si}(111)$, ou encore la reconstruction (2×1) sur la surface $\text{Si}(001)$.

Dans le cas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en plus de la brisure de symétrie à la surface, la présence de lacunes dans le matériau offre des possibilités supplémentaires pour minimiser l'énergie à la surface. Bien que jusqu'à présent aucune reconstruction $\times 5$ de la surface (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ait été rapportée dans la littérature, il nous semble tout à fait légitime de penser que l'origine de notre périodicité $\times 5$ provient d'un arrangement de lacunes $\text{V}(\text{Al}_\text{O})$ situées parmi les Al_O dans le plan $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2$ à la surface ou dans les premiers plans $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2(001)$ les plus proches de la surface.

Arrangement de lacunes

Soit Ω la maille de surface carrée égale à la face (001) de la maille zinc-blende du Si ($a = a_{\text{Si}bulk}$), orientée suivant les directions $\text{Si}[100]$ et $\text{Si}[010]$. Ω contient 2 atomes Al_O par plan $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2(001)$ comme le montre la figure 6.25.

La présence de raies d'ordre fractionnaire $\times 5$ observées par le RHEED indique qu'il y a une structure qui se répète toutes les 5 mailles de Si dans la direction $\text{Si}[100]$, soit tous les $5\times\Omega$. La condition pour avoir un nombre entier de lacunes par plan $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2(001)$ dans une supermaille $5\times N\times\Omega$ (figure 6.25) est fixée par l'équation :

$$5 \times N \times n_{\text{Al}_\text{O}} \times 16.67 \% = \min(i \in \mathbb{N}) \quad (6.1)$$

où N est le nombre de mailles Ω dans la direction $\text{Si}[010]$, n_{Al_O} est le nombre d'atomes Al_O par plan $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2(001)$ par maille Ω (ici, $n_{\text{Al}_\text{O}} = 2$) et i est le plus petit entier possible, qui indiquera le nombre de lacunes dans la supermaille $5\times N\times\Omega$.

La solution de l'équation (6.1) est $N = 3$, ce qui nous donne 5 lacunes $\text{V}(\text{Al}_\text{O})$ par maille $5\times 3\times\Omega$ par plan $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2(001)$. Nous nous attendons donc à avoir un arrangement (5×3) de lacunes $\text{V}(\text{Al}_\text{O})$ dans notre couche ultra fine de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$.

6.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche

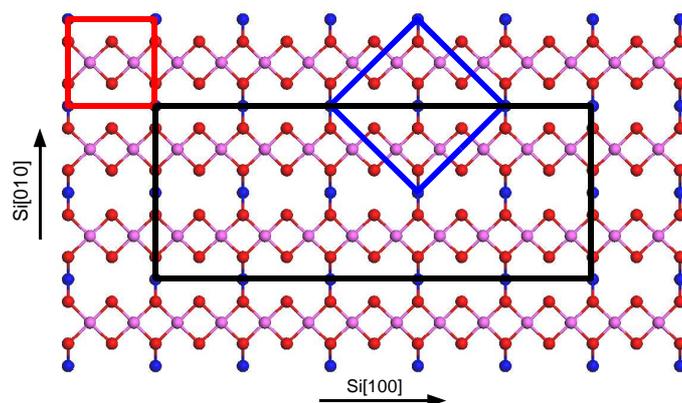


FIG. 6.25 – Plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ (sans lacunes) de surface pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le carré rouge indique la maille carrée unitaire de surface Ω . Le rectangle noir indique la supermaille $5 \times N \times \Omega$. Le carré bleu indique la maille cubique de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les boules bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes Al_T , Al_O et O .

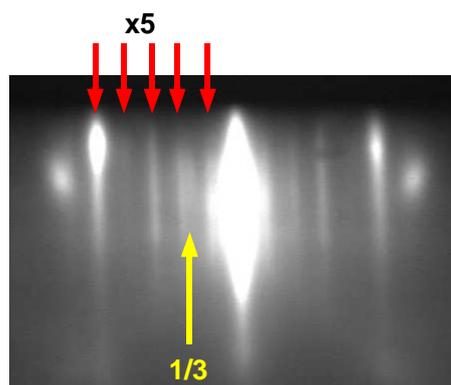


FIG. 6.26 – Diagramme RHEED obtenu par nos collaborateurs[81] dans la direction $\text{Si}[100]$ après l'épitaxie de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Les flèches rouges et jaunes pointent les raies d'ordres respectifs $1/5$ et $1/3$.

Regardons le diagramme RHEED obtenu dans la direction $\text{Si}[100]$ sur 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$ (figure 6.26). Nous voyons bien la périodicité $\times 5$, signalée par les flèches rouges. Si l'on regarde plus attentivement le diagramme entre la première et la deuxième raie d'ordre $1/5$ en partant de la droite, on aperçoit une raie beaucoup moins intense. Cette raie se situe exactement à $1/3$ de la distance entre la tâche centrale et la raie d'ordre entier à gauche. Elle représente la signature d'une périodicité $\times 3$. Nous avons donc la coexistence d'une périodicité $\times 5$ et d'une périodicité $\times 3$.

Cette superposition de périodicités peut s'expliquer d'une part par la superposition des deux plans $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ où les échelles d' Al_O se retrouvent orientées à 90° l'une par rapport à l'autre. En effet, si dans le premier plan, nous avons un arrangement (5×3) des lacunes $V(\text{Al}_O)$, dans le second plan, l'arrangement est (3×5) . D'autre part, nous pouvons aussi expliquer cette superposition par la présence de marches de Si sur le substrat. Les marches atomiques à la surface de Si ont pour effet, entre autres, de générer localement une surface identique mais orientée à 90° de celle située de l'autre côté de la marche. Par conséquent, dans la mesure où l'épaisseur de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée serait uniforme à la surface, les plans (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'un côté de la marche seraient orientés à 90° de ceux situés de l'autre côté de la marche. Il en résulterait une superposition d'arrangements (5×3) et (3×5) dans le diagramme RHEED.

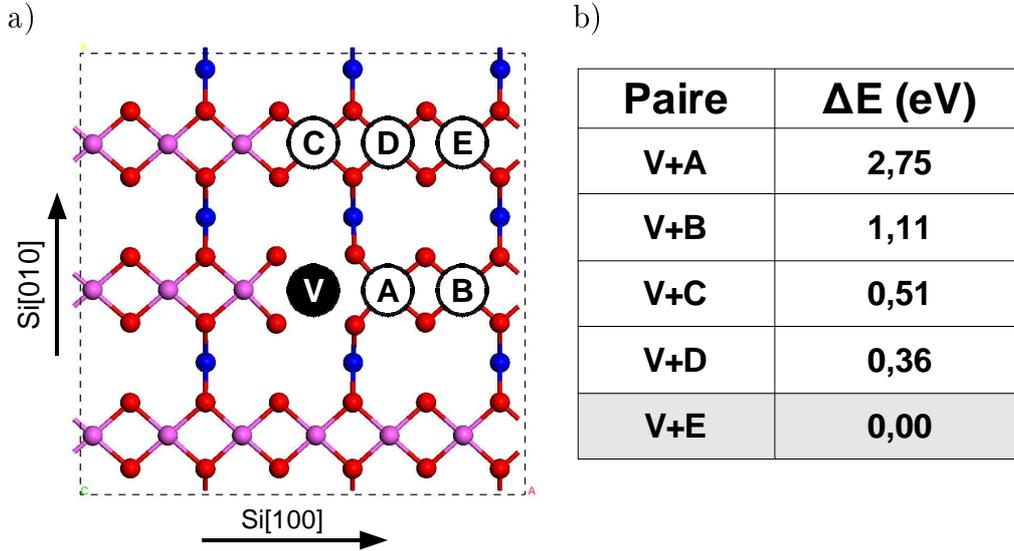


FIG. 6.27 – a) Sites (A, B, C, D et E) considérés pour générer des paires de lacunes avec la lacune centrale V (fixe). Seuls le plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ de surface et les Al_T inférieurs sont représentés. Les boules bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes Al_T , Al_O et O. Les pointillés noirs délimitent la maille (3×3) utilisée. b) Écarts d'énergie totale en eV (par maille de surface Ω) pour une paire de lacunes V+A, V+B, V+C ou V+D par rapport à V+E (minimum d'énergie).

Afin de déterminer la structure atomique correspondant à l'arrangement (5×3) des lacunes $V(\text{Al}_O)$ dans un plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$, nous avons relaxé avec SIESTA plusieurs supercellules¹¹, (3×3) où le dernier plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ à la surface contient une paire de

¹¹0,4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec l'interface $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ ($D[1\times 1]$) sur 0,6 nm de Si dont les 2 couches inférieures ont été fixées. La couche inférieure est passivée par de l'hydrogène.

6.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche

lacunes $V(\text{Al}_O)$. La figure 6.27-a montre les différentes paires de lacunes construites à partir d'une lacune centrale de base V et de sites possibles (de A à E). D'après le tableau 6.27-b, la configuration la plus stable pour une paire de lacunes est lorsque celles-ci sont éloignées (paire $V+E$).

Partant de ce résultat, nous avons cherché à disposer 5 lacunes $V(\text{Al}_O)$ dans le plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ de surface dans une maille $5\times 3\times \Omega$ en éloignant le plus possible les lacunes les unes des autres, c'est à dire en créant un maximum de paires de type $V+E$ (figure 6.27-a). La figure 6.28 montre le résultat final de la relaxation avec SIESTA¹² de l'unique arrangement possible.

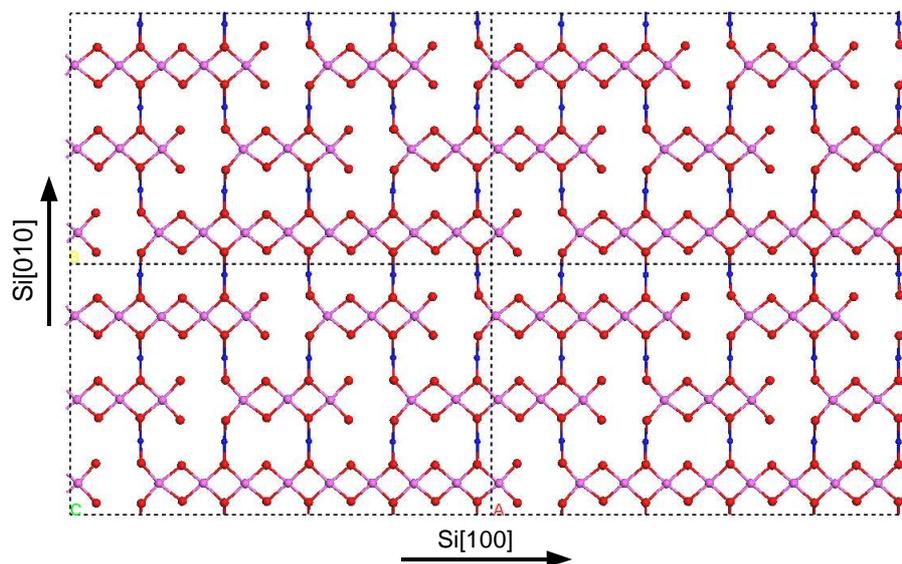


FIG. 6.28 – Unique arrangement (5×3) possible (relaxé) de paires de lacunes (de type $V+E$ de la figure 6.27-a). Seuls le plan $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ de surface et les Al_T inférieurs sont représentés. Les boules bleues, roses et rouges correspondent respectivement aux atomes Al_T , Al_O et O .

La périodicité (5×3) est observée au RHEED pour des épaisseurs de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 0.4, 0.8, 1.2 et 1.6 nm[81], soit toutes les demi-mailles (cubiques) dans la direction $[001]$. Ainsi, l'arrangement (5×3) des lacunes dans les plans Al_OO_2 proches de la surface offre une description théorique en accord avec les observations expérimentales. Cependant, nous ne sommes pas en mesure à l'heure actuelle d'affirmer si cet arrangement a lieu

¹²La supercellule utilisée a les mêmes caractéristiques, en (5×3), que les supercellules (3×3) utilisées pour la relaxation d'une paire de lacunes.

dans les deux derniers plans $\text{Al}_O\text{O}_2(001)$ ou uniquement dans le plan de surface ou celui situé sous la surface, comme dans l'étude de Pinto[83].

Toutefois, comme nous l'avons précisé précédemment, l'obtention d'une reconstruction de surface est une indication précieuse servant de repère pour la suite de l'épitaxie. Nous pouvons dès lors proposer des pistes pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur une telle surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Perspectives pour l'épitaxie de LaAlO_3

Nous nous sommes limités à un arrangement (5×3) de lacunes uniquement dans le plan de la surface¹³. Cependant, nous allons voir qu'il est possible de proposer des idées pour l'épitaxie de LaAlO_3 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$.

Une étude expérimentale de Wang[91] considère qu'il n'y a pas de lacunes $\text{V}(\text{Al}_O)$ à la surface. En revanche, il existerait selon Wang des lacunes $\text{V}(\text{Al}_T)$ dans le deuxième plan Al_T sous la surface (figure 6.29).

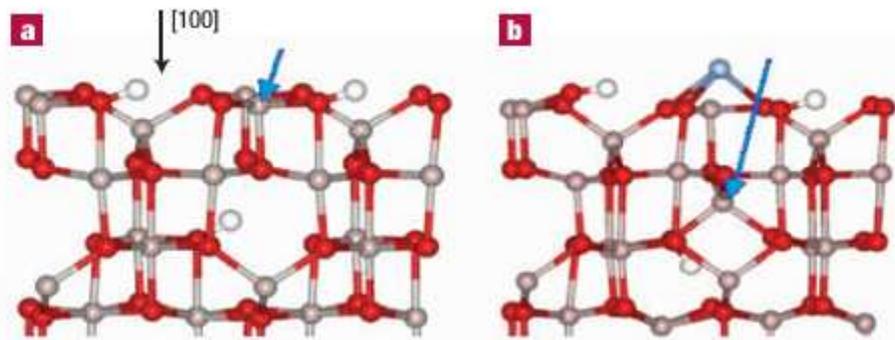


FIG. 6.29 – Structures atomiques pour la surface (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (obtenues en DFT) : a) sans La ; b) avec un atome de La adsorbé. Les atomes Al, O, H et La sont représentés respectivement en gris, rouge, blanc et bleu. La position de l'atome d'aluminium qui relaxe depuis la surface vers une lacune Al_T est indiquée par la flèche bleue. D'après Wang[91].

Wang s'intéresse à l'adsorption de La sur un flocon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ poreuse pour contrôler les propriétés catalytiques de l'alumine. Il montre qu'un atome de La adsorbé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ va se placer préférentiellement à la verticale d'un Al_O de surface, à une

¹³La description d'un arrangement (5×3) de lacunes dans les deux derniers plans Al_OO_2 proches de la surface nous conduirait aux relaxations de supercellules $15\times 15\times \Omega$ contenant plusieurs milliers d'atomes.

6.2 γ - Al_2O_3 comme couche d'accroche

distance de 2.3 à 2.5 Å des atomes d'oxygène. L'atome Al_O est alors repoussé de la surface vers une lacune Al_T entre le deuxième et le troisième plan Al_OO_2 sous la surface (figure 6.29). De plus, d'après Wang, l'atome de La adsorbé est plus stable en surface que dans le massif de γ - Al_2O_3 . Cette préférence pour les sites de surfaces provient principalement des fortes liaisons entre l'atome de La et la surface et de la différence significative de rayon ionique entre La^{3+} (1.03 Å) et Al^{3+} (0.54 Å)[91][92].

A titre purement prédictif, il est possible d'envisager plusieurs interfaces entre γ - Al_2O_3 et LaAlO_3 en se basant à la fois sur les arguments de Wang et sur notre surface d'alumine reconstruite (5×3). Dans l'esprit du résultat de Wang et d'après le scénario présenté à la figure 6.30, nous pouvons imaginer une interface comprenant une couche d'atomes de La sur la surface de γ - Al_2O_3 , situés au dessus de lacunes $\text{V}(\text{Al}_O)$. Premièrement, les atomes de La peuvent se placer au dessus des lacunes $\text{V}(\text{Al}_O)$ existantes. Dans ce cas, la stœchiométrie par maille (1×1) de la surface de Si est $\text{La}_{1/6}$ avec un arrangement (5×3). Deuxièmement, les atomes de La supplémentaires peuvent créer des lacunes d' Al_O à la surface en repoussant les Al_O correspondants dans les lacunes situées dans le plan inférieur. Dans ce nouveau cas, la stœchiométrie par maille (1×1) de la surface de Si est $\text{La}_{1/3}$ avec ou sans arrangement des atomes de La, soit une stœchiométrie relative entre éléments à la surface valant $\text{La}_{0.5}\text{AlO}_3$. La figure 6.31 montre les stœchiométries par plan pour de telles structures, exprimées par maille (1×1) de la surface de Si.

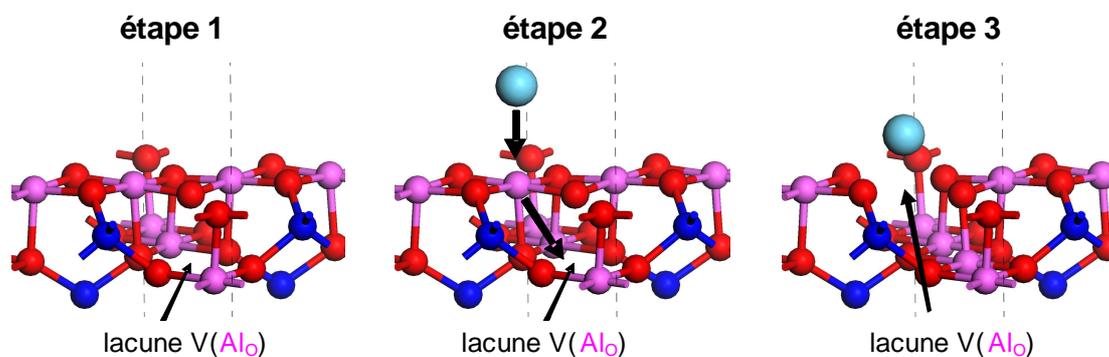


FIG. 6.30 – Schéma possible, d'après les résultats de Wang[91], représentant l'adsorption de La sur notre couche de 0.4 nm de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Les atomes Al_O , Al_T , O et La sont représentés respectivement en rose, bleu vif, rouge et bleu clair. Les grosses flèches indiquent les déplacements des atomes.

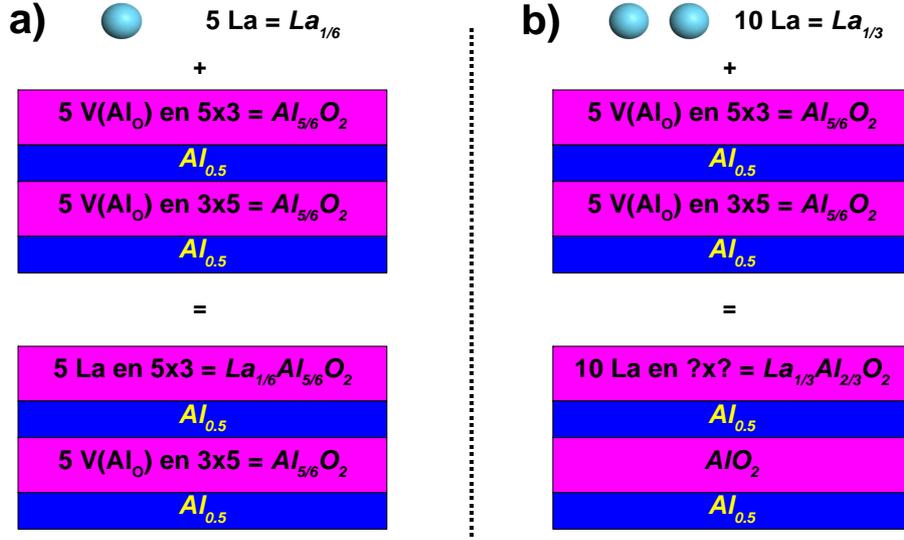


FIG. 6.31 – *Stœchiométries (en italique), par maille (1×1) de la surface de Si, dans chaque plan pour les deux scénarios imaginés pour l’adsorption de $\text{La}_{1/6}$ (a) et $\text{La}_{1/3}$ (b) sur notre couche de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Les rectangles roses et bleus correspondent respectivement aux plans $\text{Al}_\text{O}\text{O}_2$ et Al_T .*

Afin d’estimer la valeur des discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 avec une couche d’accroche de 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nous avons construit une supercellule symétrique $\text{Si} + 0.4 \text{ nm de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{LaAlO}_3$ ¹⁴ avec l’interface $\text{D}[1\times 1]$ complètement oxydée ($\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ entre Si et l’alumine puis une interface formée d’un plan LaO où un La sur deux est situé à la verticale d’une lacune $\text{V}(\text{Al}_\text{O})$ de surface). Nous obtenons une discontinuité de bandes de valence (resp. de conduction) de -2.3 eV (resp. +2.2 eV), ce qui est comparable à ce que nous avons calculé pour la plupart des interfaces directes. Ce résultat n’est pas étonnant si l’on se réfère aux conclusions d’Afanas’ev[16] qui a montré qu’une fine couche d’accroche entre Si et l’oxyde high- κ n’avait qu’une influence négligeable sur la valeur mesurée des discontinuités de bandes.

Nous n’avons pas pu effectuer les calculs de relaxation et de discontinuités de bandes pour un système complet $\text{Si} + 0.4 \text{ nm de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(5\times 3) + \text{LaAlO}_3$. En effet, la supercellule contenant seulement une tranche de Si avec 0.4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(5\times 3)$ comporterait déjà 6825 atomes, ce qui rendrait le calcul pratiquement impossible à réaliser en DFT.

¹⁴Avec un départ de croissance par un plan AlO_2 en position naturelle, comme dans la pérovskite.

6.3 Conclusions actuelles sur l'utilisation d'une couche d'accroche

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible d'envisager l'épitaxie de LaAlO_3 sur Si en utilisant une couche d'accroche formée à partir d'un autre matériau. Une couche calibrée $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$, déjà bien connue pour l'épitaxie de SrTiO_3 , permet d'obtenir une interface neutre et isolante avec des discontinuités de bandes suffisamment grandes. Cependant, les hautes températures nécessaires à la croissance d'une couche de LaAlO_3 de bonne qualité cristalline détruisent la couche interfaciale $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$.

Au contraire, l'utilisation d'une couche d'accroche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permet de s'affranchir de ce problème de température, la couche étant stable jusqu'à 1000 °C. En étroite collaboration avec les expérimentateurs, nous avons pu identifier l'interface entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Si puis nous avons montré que celle-ci était isolante, abrupte et sans SiO_2 . Par ailleurs, nous avons proposé une explication de la reconstruction (5×3) observée expérimentalement sur les surfaces (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par un arrangement périodique de lacunes dans des plans (001) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Enfin, forts de ce dernier résultat et d'un scénario basé sur les expériences de Wang[91], nous pouvons espérer obtenir des discontinuités de bandes satisfaisantes et équilibrées entre Si et LaAlO_3 en utilisant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche d'accroche.

Enfin, il apparaît que la présence et la nature de la couche d'accroche affecte peu la valeur des discontinuités de bandes calculées. En effet, nous obtenons des discontinuités de bandes de valence (resp. de conduction) comprises entre -2.9 eV et -2.1 eV (resp. +1.6 et +2.4 eV) ce qui est également proche des valeurs expérimentales[15, 16]. Ce résultat est compatible avec les observations d'Afanas'ev[16] pour qui les différents dipôles générés par chaque structure d'interface entre LaAlO_3 et Si semblent avoir une influence sur les discontinuités de bandes moins importante que les propriétés intrinsèques des matériaux massifs considérés.

Conclusion générale

L'extrême miniaturisation des dispositifs MOS impose, dans un avenir proche, l'utilisation d'un isolant de grille alternatif à la silice. Aux faibles épaisseurs requises par la feuille de route de l'ITRS[3], SiO_2 ne joue plus son rôle d'isolant puisqu'un trop fort courant de fuite apparaît entre la grille et le canal. Il est alors nécessaire d'utiliser un matériau à plus forte constante diélectrique, ce qui autorise une épaisseur physique plus importante. Les outils technologiques actuellement employés en industrie reposent sur la croissance d'oxydes amorphes, tels que ZrO_2 et HfO_2 . Toutefois, les oxydes amorphes déposés présentent des limitations tant au niveau de la qualité structurale qu'électronique. La présence de défauts électriquement actifs à l'interface et dans la couche réduisent grandement les performances escomptées. La solution alternative envisagée consiste à se tourner vers l'épitaxie d'un matériau monocristallin à forte constante diélectrique et de bénéficier des qualités idéales inhérentes à ce type de système.

Dans cette optique, le matériau choisi doit satisfaire un certain nombre de critères d'une part structuraux, afin de faciliter son épitaxie sur le silicium, d'autre part électroniques, afin de garantir le caractère isolant de la jonction avec le substrat. Le candidat choisi est LaAlO_3 , puisqu'il se présente comme le plus prometteur pour remplacer SiO_2 dans les futurs dispositifs MOS. Toutefois, l'épitaxie de LaAlO_3 en phase monocristalline n'a encore été effectuée par aucun groupe et ce malgré les nombreuses tentatives. Travaillant en étroite collaboration avec une équipe spécialisée en épitaxie, notre objectif a donc été de trouver, grâce à nos connaissances et outils théoriques, les pistes menant à la meilleure croissance possible de LaAlO_3 cristallin sur silicium. Au cours de ce travail, nous avons échangé et confronté de nombreux résultats intermédiaires nous permettant de définir plusieurs interfaces possibles entre les deux matériaux, tout en satisfaisant les critères structuraux et électroniques requis.

Nous avons dans un premier temps montré que de nombreuses interfaces théoriques directes entre LaAlO_3 et Si pouvaient être proposées. De plus, nous avons pu vérifier que ces interfaces, pourvu qu'elles soient construites en respectant des règles simples de comp-

tage de charge, conduisaient à de bonnes propriétés isolantes. Néanmoins, la très grande majorité des interfaces théoriques présentées dans la littérature ne repose pas sur des arguments expérimentaux établis et certaines n'offrent pas la stabilité nécessaire pour la croissance de LaAlO_3 . Notre objectif étant d'apporter aux expérimentateurs les meilleurs indices possibles pour réaliser l'épitaxie de LaAlO_3 sur Si, nous avons démontré qu'il était envisageable d'élaborer, à partir d'un résultat expérimental avéré (lignes d'aluminium sur une surface de silicium), une interface directe, $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, sans former de couche de silice interfaciale et en offrant les meilleures perspectives de stabilité pour l'oxyde épitaxié. De surcroît, cette interface présente d'excellentes propriétés isolantes.

En outre, en comparant les énergies de formation des interfaces directes, nous avons constaté que la présence de lanthane en contact direct avec la surface de Si n'était pas favorable pour la croissance de LaAlO_3 cristallin sur Si. Par ailleurs, les contraintes expérimentales rencontrées pour la réalisation pratique posant encore à l'heure actuelle quelques difficultés, nous nous sommes orientés vers une stratégie différente : l'utilisation d'un autre matériau comme couche d'accroche entre l'oxyde et le substrat.

La première piste envisagée consistait à utiliser une monocouche $\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ dont la qualité isolante a déjà été démontrée dans la littérature. Toutefois, la stabilité de cette couche est grandement affectée par les températures importantes requises pour la croissance de LaAlO_3 monocristallin. Le choix d'un autre matériau compatible au plan structural et pouvant supporter un budget thermique supérieur s'est donc avéré nécessaire. C'est dans ce contexte qu'avec le soutien de nos collaborateurs, nous avons montré qu'une fine couche d'accroche d'alumine γ de quelques Å se comporte comme une interface isolante sur le silicium. De plus, les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 calculées sont satisfaisantes et en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour LaAlO_3 amorphe déposé sur Si avec une couche d'accroche de silice d'une épaisseur comparable. Enfin, nous avons proposé, à partir de la détermination expérimentale et théorique de la surface finale de la couche, des pistes encourageantes pour l'épitaxie future de LaAlO_3 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

D'un point de vue théorique, nous avons réalisé, pour la première fois jusqu'à présent, une étude complète regroupant les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 calculées à l'aide d'une même méthode à la fois pour plusieurs interfaces proposées dans la littérature ainsi que pour nos propres interfaces. En utilisant une méthode prenant en compte la définition de l'interface, nous avons montré que les discontinuités de bandes entre Si et LaAlO_3 dépendent de la structure même de l'interface. Nous obtenons en effet une gamme allant de +1.6 eV à +3.5 eV pour les discontinuités de bandes de conduction.

Il est également important de noter que les valeurs que nous avons obtenues pour l'interface la plus stable, $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, sont comparables aux valeurs mesurées expérimentalement pour LaAlO_3 amorphe sur Si.

Ce travail n'a pas encore permis d'accomplir l'épitaxie de LaAlO_3 monocristallin sur Si et à l'avenir, la collaboration entre expérience et théorie sur ce sujet ne peut qu'enrichir cette étude. Cependant, cette thèse a apporté plusieurs pistes encourageantes et confirmé l'espoir d'un système final $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ performant pour l'intégration dans les futurs dispositifs MOS.

Bibliographie

- [1] G. Moore, *Electronics*, **38**, 8 (1965).
- [2] C. Lerouge, "*l'International Technology Roadmap for Semiconductors*", rapport de l'Ambassade de France aux Etats-Unis; http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm04_088.htm (2004).
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home2003.htm>, (2003); <http://www.itrs.net/Common/2004Update/2004Update.htm> (2004).
- [4] "*Elaboration d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium par épitaxie par jets moléculaires*", Thèse de S. Gaillard, soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon (2005).
- [5] J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
- [6] J. Robertson, C. W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1168 (1999); J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1785 (2000).
- [7] P. W. Peacock, J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **92**, 8, 4712 (2002).
- [8] D. G. Schlom, J. H. Haeni, *Mat. Res. Soc.* **27**, 198 (2002).
- [9] X. Zhang, A. A. Demkov, H. Li, X. Hu, Y. Wei, J. Kulik, *Phys. Rev. B* **68**, 125323 (2003).
- [10] A. A. Demkov, L. R. C. Fonseca, E. Verret, J. Tomfohr, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **71**, 195306 (2005).
- [11] S. Chambers, Y. Liang, Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani, K. Eisenbeiser, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1662 (2000).
- [12] C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *Nature* **427**, 53 (2004).
- [13] R. Schwab, R. Sporl, P. Severloh, R. Heidinger, J. Halbritter, *Applied Superconductivity 1997*, Volumes **1-2**, 61 (1997).
- [14] P. Delugas, V. Fiorentini, A. Filippetti, *Phys. Rev. B* **71**, 134302 (2005).

- [15] L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Hollander, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 726 (2004); L. F. Edge, D. G. Schlom, R. T. Brewer, Y. J. Chabal, J. R. Williams, S. A. Chambers, C. Hinkle, G. Lucovsky, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Hollander, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 23, 4629 (2004).
- [16] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, L. F. Edge, D. G. Schlom, T. Heeg, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032104 (2006).
- [17] S. G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **91**, 4500 (2002).
- [18] P. J. Deren, J. C. Krupa, *J. Luminescence* **102-103**, 386 (2003).
- [19] A. Sharma, Z. G. Ban, S. P. Alpay, J. V. Mantese, *J. Appl. Phys.* **95**, 7, 3619 (2004).
- [20] A. A. Demkov, R. Lui, X. Zhang, H. Loechelt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2338 (2000).
- [21] D. O. Klenov, D. G. Schlom, H. Li, S. Stemmer, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 20, L617 (2005).
- [22] B. E. Park, H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 8, 1197 (2003).
- [23] X. B. Lu, H. B. Lu, Z. H. Chen, X. Zhang, R. Huang, H. W. Zhou, X. P. Wang, B. Y. Nguyen, C. Z. Wang, W. F. Xiang, M. He, B. L. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 16, 3543 (2004).
- [24] X. B. Lu, X. Zhang, R. Huang, H. B. Lu, Z. H. Chen, W. F. Xiang, M. He, B. L. Cheng, H. W. Zhou, X. P. Wang, C. Z. Wang, B. Y. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 14, 2620 (2004).
- [25] X. B. Lu, Z. Liu, Y. Wang, Y. Yang, X. Wang, H. Zhou, B. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **94**, 2, 1229 (2003).
- [26] X. B. Lu, H. B. Lu, J. Y. Dai, Z. H. Chen, M. He, G. Z. Yang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, *Micro. Eng.* **77**, 399 (2005).
- [27] L. Yan, H. B. Lu, G. T. Tan, F. Chen, Y. L. Zhou, G. Z. Yang, W. Liu, Z. H. Chen, *Appl. Phys. A* **77**, 721 (2003).
- [28] R. A. B. Devine, *J. Appl. Phys.* **93**, 12, 9938 (2003).
- [29] L. Yan, L. B. Kong, C. K. Ong, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 935 (2004).
- [30] W. F. Xiang, H. B. Lu, Z. H. Chen, X. B. Lu, M. He, H. Tian, Y. L. Zhou, C. R. Li, X. L. Ma, *J. Cryst. Growth* **271**, 165 (2004).

Bibliographie

- [31] S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, G. Hollinger, *Microelectron. Eng.* **80**, 146 (2005).
- [32] G. Delhayé, M. El Kazzi, S. Gaillard, M. Gendry, G. Hollinger, *J. Phys. IV France* **132**, 285 (2006).
- [33] C. Merckling, LEOM, Ecole Centrale de Lyon et STMicroelectronics Crolles, Communication privée (2005).
- [34] J. Robertson, *Solid-State Electronics* **49**, 283 (2005).
- [35] J. Robertson, P. W. Peacock, *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 10, 2236 (2004).
- [36] A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagaturyants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, A. Korkin, *Phys. Rev. B* **72**, 235329 (2005).
- [37] C. R. Ashman, C. J. Först, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **70**, 155330 (2004).
- [38] C. R. Ashman, C. J. Först, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **69**, 075309 (2004).
- [39] C. J. Först, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 13, 137602 (2005).
- [40] R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.* **81** (14), 3014 (1998);
R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, *Science* **293**, 468 (2001).
- [41] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [42] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [43] *www.abinit.org* ; versions utilisées : de 4.0.3 à 4.6.5.
- [44] D. Sanches-Portal, P. Ordejon, E. Artachio, J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.*, **65**, 453 (1999) ; *www.uam.es* ; versions utilisées : 1.3 et 2.0.
- [45] P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **48**, 19, 14646 (1996).
- [46] "*First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*",
Thèse soutenue par P. Ghosez à l'Université Catholique de Louvain (1997).
- [47] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [48] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [49] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [50] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [51] G. M. Rignanese, <http://www.pcpm.ucl.ac.be/themes/MBPT.php>.
- [52] R. Del Sole, L. Reining, R. W. Godby, *Phys. Rev. B* **49**, 12 (1994).

-
- [53] W. G. Aulbur, L. Jonsson, J. W. Wilkins, *Solid State Physics* **54**, 1-218 (2000).
- [54] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [55] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [56] G. Capellini, S. Bouette-Russo, B. Amadon, C. Noguera, F. Finocci, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 3671 (2000).
- [57] J. Junquera, M. Zimmer, P. Ordejón, P. Ghosez, *Phys. Rev. B* **67**, 155327 (2003).
- [58] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *"Solid State Physics"*, HRW International Editions (1988).
- [59] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [60] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **15**, 1748 (1977).
- [61] C. Kittel, *"Introduction to Solid State Physics"*, John Wiley and Sons, New York (1986).
- [62] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, W. Moritz, *Phys. Rev. B* **55**, 4731 (1997).
- [63] A. W. Cowley, S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [64] W. Mönch, *Surf. Sci.* **229**, 928 (1994); W. Mönch, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 367 (1996).
- [65] M. Schluter, *Thin Solid Films* **93**, 3 (1982).
- [66] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984).
- [67] A. W. Cowley, S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [68] C. Tejedor, F. Flores, E. Louis, *J. Phys. C* **10**, 2163 (1977).
- [69] C. G. Van de Walle, R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **34**, 5621 (1986).
- [70] V. Fiorentini, G. Gulleri, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 266101 (2002).
- [71] M. V. Bulanova, P. N. Zheltov, K. A. Meleshevich, P. A. Saltykov, G. Effenberg, J.-C. Tedenac, *Journal of Alloys and Compounds* **329**, 214 (2001).
- [72] D. Hohnke, E. Parthe, *Acta Crystallographica* **1**, 1948 (1967).
- [73] H. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **625**, 1151 (1999).
- [74] H. Nakano, S. Yamanaka, *Journal of Solid State Chemistry B* **108**, 260 (1994).
- [75] E. I. Gladyshevskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **1**, 648 (1965).
- [76] G. Brocks, P.J. Kelly, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2786 (1993).

Bibliographie

- [77] Inorganic Crystal Structure Database, *icsd.ill.fr*.
- [78] J. Nogami, A. A. Baski, C. F. Quate, Phys. Rev. B **44**, 1415 (1991).
- [79] W. Witt, Z. Naturforsch. A **22A**, 92 (1967).
- [80] V. Fiorentini, M. Methfessel, J. Phys. Condens. Matter **8**, 6525-6529 (1996).
- [81] C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhayé, V. Favre-Nicolin, O. Marty, Y. Jugnet, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, EMRS Spring Meeting 2006 Symposium J Proceedings.
- [82] B. Ealet, M. H. Elyakhlofi, E. Gillet and M. Ricci, Thin Solid Films **250**, 92 (1994).
- [83] H. P. Pinto, H. R. Nieminen, S. D. Elliott, Phys. Rev. B **70**, 125402 (2004).
- [84] "*Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiments*", Thèse de G. Paglia, soutenue à l'Université de Curtin (2004).
- [85] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, J. D. Gale, Phys. Rev. B **71**, 224115 (2005).
- [86] K. Sawada, M. Ischida, T. Nakamura, N. Ohtake, Appl. Phys. Lett. **52** (20), 1672 (1988).
- [87] D. Akai, K. Hirabayashi, M. Yokawa, K. Sawada, M. Ishida, J. Cryst. Growth **264**, 463 (2004).
- [88] M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhayé, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, EMRS Spring Meeting 2006 Symposium L Proceedings.
- [89] I. Gunji, Applied Surface Science **130-132**, 549-557 (1998).
- [90] L. J. Alvarez, Phys Rev. B **50**, 2561 (1994).
- [91] S. Wang, A. Y. Borisevich, S. N. Rashkeev, M. V. Glazoff, K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, Nature Materials **3**, 143 (2004).
- [92] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).

Résumé

La miniaturisation des dispositifs Métal-Oxyde-Semiconducteur nécessitera pour l'industrie microélectronique de disposer à brève échéance d'un isolant de grille remplaçant SiO_2 dont la trop faible épaisseur ne permettra plus d'assurer des performances suffisantes. La solution envisagée consiste à utiliser une couche plus épaisse d'un matériau de constante diélectrique supérieure (high- κ).

Afin de s'affranchir des défauts inhérents au dépôt d'oxydes amorphes et de bénéficier des caractéristiques idéales d'un matériau cristallin, l'objectif est de réaliser l'épitaxie de la pérovskite LaAlO_3 , oxyde le plus prometteur sur le plan structural et électronique. Ceci n'ayant jamais été accompli sur Si, il s'est avéré nécessaire d'effectuer un travail d'ingénierie d'interface en étroite collaboration avec une équipe spécialisée en épitaxie par jets moléculaires. En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, notre but est de déterminer la meilleure interface tant au niveau de la croissance que des propriétés électroniques.

Nous avons ainsi construit et étudié plusieurs interfaces directes et couches d'accroche isolantes. D'une part, nos résultats montrent que certaines d'entre elles présentent d'excellentes perspectives de croissance pour l'oxyde. Notre interface la plus favorable, $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, est élaborée en oxydant un motif de paires d'Al sur la surface Si(001). D'autre part, les discontinuités de bandes que nous avons calculées entre Si et LaAlO_3 sont à la fois proches des valeurs expérimentales (avec LaAlO_3 amorphe), bien que dépendant de la structure atomique de l'interface, et satisfaisantes pour une utilisation dans les futurs dispositifs MOS.

Abstract

Metal-Oxide-Semiconductor devices' scaling will shortly force microelectronics industry to find a new gate insulator to replace SiO_2 because its thickness will become too small to permit high enough performance. The chosen solution is to use a thicker layer of a higher dielectric constant material, which is known as "high- κ ".

In order to avoid defects that appear with the deposition of amorphous oxides and take advantage of the idealistic features of a crystalline material, the purpose is to perform the epitaxy of LaAlO_3 , since this perovskite is the most promising candidate for both structural and electronic aspects. As its epitaxy on Si has not been achieved so far, we had to perform an engineering building of the interface along with a molecular beam epitaxy team. Thanks to Density Functional Theory calculations, we aim at finding the interface which offers the best growth capabilities and electronic properties.

Therefore, we built and studied several insulating direct interfaces and buffer layers. On the one hand, our results show that some of them exhibit excellent growth insights. Our best interface, $\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.25}$, is obtained by the oxidation of Al pairs on the Si(001) surface. On the other hand, we calculated band offsets between Si and LaAlO_3 that are close to experimental measurements (with amorphous LaAlO_3) even if they depend on the interface's atomic structure. These band offsets are finally suitable for MOS devices.