HAL
open science

Etude théorique de l'oxydation de la face (100) du silicium par l'eau

Laurent Favaro

To cite this version:

Laurent Favaro. Etude théorique de l'oxydation de la face (100) du silicium par l'eau. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . tel-00093764

HAL Id: tel-00093764

https://theses.hal.science/tel-00093764

Submitted on 13 Sep 2006

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

préparée au Laboratoire de Chimie Théorique

Spécialité

CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE

présentée par

Mr FAVARO Laurent

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

ETUDE THÉORIQUE DE L'OXYDATION DE LA FACE (100) DU SILICIUM PAR L'EAU

soutenue le 8 octobre 2003

devant le jury composé de :

Mr MINOT Christian	Directeur de thèse
Mr POUMELLEC Bertrand	Rapporteur
Mr TETOT Robert	Rapporteur
Mr BOUREAU Gérard	Coencadrant
Mr HALIMAOUI Aomar	Examinateur
Mr MARIOT Jean-Michel	Examinateur

Je tiens tout d'abord à remercier Alain SEVIN pour la bienveillance et l'humour qu'il distille le laboratoire de Chimie Théorique de l'université Paris VI, où j'ai eu l'honneur de pouvoir faire cette thèse. Il faut reconnaître que Marielle LE BRIS DU REST, sa secrétaire, l'y aide bien. Je tiens à mentionner que le soutien matériel dont il m' a fait bénéficié pour aller à un séminaire fut déterminant.

Je tiens ensuite à témoigner ma profonde gratitude à Gérard BOUREAU du laboratoire de Chimie Physique de l'université Paris VI pour l'aide considérable qu'il m'apporte dans la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également Christian AMATORE, responsable de la formation doctorale et directeur du département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigué, et pour sa sympathie.

Je remercie Robert TETOT et Bertrand POUMELLEC, directeurs de recherche au CNRS, qui se sont intéressés à ce travail, m'ont suggéré des améliorations et ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Mes plus vifs remerciements sont aussi pour Aomar HALIMAOUI, ingénieur au sein de STMicroelectronics pour s'être intéressé à ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Enfin, je suis reconnaissant à Jean Michel MARIOT d'avoir accepté de faire partie du jury.

Pour continuer dans la jovialité, voici quelques mots pour François COLONNA avec qui j'ai pu toujours sourire face à mon LaTeX(tu remarqueras que je sais faire le c cédille :-)

Bernard SILVI et Patrick CHAQUIN furent mes professeurs, bien avant le début de ce travail et c'est en quelque sorte grâce à eux et à beaucoup d'autres professeurs que j'appréhende la matière telle que la chimie me permet de l'entrevoir. Grâce à Patrick, je vois les électrons aller de niveau d'énergie en niveau d'énergie et grâce Bernard, se déplacer de volume en volume. Qu'ils en soient, complémentairement, et avec certitude, remerciés.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Michel CAFAREL, Andreas SAVIN, Emile KASSAB, Jacqueline BERGÈS et Jacqueline LANGLOIS ainsi que Martine Dufresne pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifesté, créant ce climat d'ouverture que l'on éprouve avec les gens en qui on a confiance.

Luc-Henri JOLLY et Eric MAUGER furent mes maîtres en shell, ce langage qui sert a communiquer avec Unix, support au monde virtuel de nos modèles. Qu'ils trouvent ici la reconnaissance d'un utilisateur ravi.

A ce chapitre, je tiens à remercier particulièrement chaleureusement Laurence COLOMBET, une de mes condisciple qui écrit de la science-fiction et compile le C, et qui a mis à ma disposition certains programmes sous Linux qui me furent particulièrement utiles.

Mes autres collègues Djamila AHOUDJ, Alexis MARKOVITS, Jérôme LECONTE, Franck FUSTER, Hilaire CHEVREAU, Cyril MARTINSKY, et Claude KOUDOU furent autant de soutiens, partageant la même situation stimulante qu'est la thèse.

Comment ne pas remercier Christian MINOT qui a initié ce travail (et bien d'autres), me transférant un savoir faire depuis la maîtrise. Certes, le sujet qu'il a choisi pour cette thèse, je l'avoue, me dépasse un peu, tant la bibliographie est vaste. J'avais commis l'erreur en DEA de négliger la bibliographie. J'ai tenté de me corriger pendant cette thèse. Hélas, ces longues lectures et l'amiante du campus donnèrent peut-être l'impression d'avoir eu raison de ma bonne volonté. Je comprends que mon absentéisme et les divergences de points de vue dans la manière de mener à bien cette difficile thèse aient eut raison de la sienne. Cela m'a fourni l'occasion de m'affirmer. Qu'il en soit remercié.

Je souhaite remercier aussi mes parents, mon frère, mes amis, Dolores LACARRA, Anne-laure MARCEROU, Joelle OSTERLINCK, Laurent COLAS, Sylvain DESCHAMPS, Jean-marc FOUIX, Emmanuel SIMON et bien d'autres, ainsi que mes employeurs, dont l'état français, qui m'assurèrent les moyens matériels pour mener à bien ce travail.

Enfin, je souhaite présenter mes plus studieuses excuses, si tant est qu'il en existe, à Sophie PAOLI ainsi qu'à sa fille Dina.

Table des matières

1 INTRODUCTION: Le silicium, un semi-conducteur bien isolé 9

1.1 Pourquoi ce travail 9
1.2 Chimie 13
1.3 Le silicium pur 14
1.3.1 Généralités 14
1.3.2 Processus d'oxydo-reduction 16
1.4 Les silices 17
1.4.1 Les différentes formes de silice 18
1.4.2 Transformations induites par la pression 19
1.5 Les différents modes d'oxydation 19
1.5.1 Oxydation thermique 19
1.5.2 Conclusion 20
1.6 Plan de ce travail 21

2 TECHNIQUES DE CALCUL UTILISEES 23

2.1 Méthodes semi-empiriques 23
2.1.1 Charges de Mulliken 26
2.1.2 Un mot sur l'optimiseur du Gaussian 27
2.2 Méthode Hartree-Fock périodique 27
2.2.1 Bases 28
2.3 Méthode DFT 29

3 RECONSTRUCTION DE LA FACE 100 DU SILICIUM 31

3.1 Introduction 31
3.2 Données expérimentales 33
3.3 Etudes théoriques 34
3.3.1 Introduction 34
3.3.2 Utilisation de potentiels effectifs 35
3.3.3 Méthodes quantiques semi-empiriques 35
3.3.4 Méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock 35
3.3.5 Méthodes de type DFT 36
3.3.6 Monte-Carlo quantique 36
3.3.7 Conclusion provisoire 37

3.4 Notre étude: Hartree-Fock périodique . . . 37
3.4.1 Introduction . . . 37
3.4.2 Analogie avec le silylène . . . 38
3.4.3 Calculs périodiques . . . 38
3.4.4 Calculs sur les clusters . . . 39
3.5 Calculs DFT avec le VASP . . . 39
3.6 Conclusions . . . 40

4 OXYDATION SECHE ET HUMIDE DE LA SURFACE Si(100) 43
4.1 Introduction . . . 43
4.2 Etudes antérieures . . . 43
4.2.1 Généralités . . . 43
4.2.2 Etudes expérimentales . . . 43
4.2.3 Etudes théoriques . . . 44
4.2.4 Conclusion de l'étude bibliographique . . . 45
4.3 Détails techniques . . . 46
4.3.1 Choix techniques . . . 46
4.3.2 Etalonnage . . . 47
4.4 Oxydation d'une surface non hydrogénée . . . 47
4.4.1 Silicium massif . . . 47
4.4.2 Oxydation en surface par un seul atome d'oxygène . . . 47
4.4.3 Surface monohydrogénée . . . 50
4.4.4 Discussion de la nature des interactions . . . 50
4.5 Adsorption de l'eau . . . 52
4.5.1 Adsorption moléculaire . . . 52
4.5.2 Adsorption moléculaire sur la surface hydrogénée . . . 53
4.5.3 Adsorption dissociative . . . 54
4.6 Comparaison avec les résultats antérieurs . . . 56
4.7 Conclusions sur ce chapitre . . . 56

5 STRUCTURE DE L'INTERFACE 59
5.1 Importance de l'interface . . . 59
5.1.1 Etudes expérimentales . . . 60
5.1.2 Etudes théoriques . . . 62
5.1.3 Conclusion . . . 65
5.2 Objectifs de ce travail . . . 66
5.3 Choix de simulation . . . 67
5.3.1 Stratégie . . . 67
5.3.2 Etats de référence : les différentes terminaisons de la surface . . . 68
5.4 Les modèles de sous-oxydes de surface . . . 71
5.4.1 Nomenclature des modèles de sous-oxydes . . . 71
5.4.2 Aspect structural . . . 73
5.4.3 Point de vue énergétique . . . 79

5.4.4 Variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation 84
5.4.5 Conclusion 89
5.5 Comparaison avec la méthode DFT 91
5.6 Géométrie de la monocouche de silice épitaxiale 91
5.6.1 Energie 92
5.7 Oxydation de la deuxième couche de silicium 93
5.8 Conséquences 94
5.8.1 Croissance couche par couche 94
5.8.2 Interface Si(111)/SiO_2 96
5.8.3 Variété des états d'oxydation 96
5.8.4 Rôle de la valence des atomes dans la connectivité du réseau 98
5.8.5 Vers de nouveaux simulateurs d'oxydation 99

6 CONCLUSION 101

"Tout comme le mot silence ne contient pas ce qu'il désigne,
les mots ici n'ont rien à faire."

Romain Weingarten, "La mort d'Auguste"

Chapitre 1

INTRODUCTION: Le silicium, un semi-conducteur bien isolé

1.1 Pourquoi ce travail

Force est de constater que depuis 50 ans l'informatique a fait beaucoup de progrès. Pourtant ses principes de base utilisant des portes logiques crées avec des amplificateurs et leurs associations en opérateurs booléens puis arithmétiques, ainsi que son architecture, dite de Von Neumann, qui dissocie la mémoire et la capacité de calcul, sont encore largement employés aujourd'hui. Ce sont donc avant tout des progrès techniques qui ont permis d'augmenter la puissance des ordinateurs [1] et non pas conceptuels, même si aujourd'hui la parallélisation offre de nouvelles possibilités. Ces progrès sont exponentiels et d'une étonnante régularité comme le prouvent les lois de Moore : tous les 2 ans depuis 1965, la puissance des ordinateurs double.

Il a fallu d'abord s'affranchir des lampes triodes inventées en 1906 par Lee de Forest: leur durée de fonctionnement était trop courte et les hautes tensions qui les alimentaient grillaient les insectes ('bug' en anglais), créant des courts-circuits. C'est la mise au point du transistor à partir de semi-conducteurs dopés, en 1948 par Walter Brattain, John Bardeen et William Shockley aux laboraroires Bell qui ouvrit une nouvelle voie, vite reconnue comme le montre leur obtention du prix Nobel en 1956. Mais ces transistors, aussi performants et durables soient-ils, devaient toujours être reliés entre eux par des soudures dont le nombre toujours plus important fit rapidement apparaître les limites qui faisaient plafonner le nombre de composants par carte à quelques centaines. Jack Kilby fût le premier à réaliser un circuit intégré sur une plaquette de silicium comprenant un transistor, une capacité et trois résistances, chez Texas Instrument. Il le breveté le 6 février 1959. Mais c'est le procédé PLANAR, inventé aussi en 1959 par Robert Noyce à Fairchild Electronics, où l'oxyde de silicium sert de masque durant le dopage et où la métallisation est faite à l'aluminium et non à l'or, qui permet de mieux contrôler la fabrication. Si ces découvertes furent encore récompensées en l'an 2000 par le prix Nobel, c'est parce que ce tandem Si/SiO_2 a

révolutionné le monde, au point que l'on parle d'âge du silicium [2]. Le silicium a en effet comme avantage sur les autres semi-conducteurs de présenter une interface (100) avec un isolant (SiO_2) presque exempte de défauts. Il a suffit de rassembler un nombre croissant de transistors pour obtenir des ensembles de portes logiques de plus en plus étendus ou complexes (comme des centraux téléphoniques ou des ordinateurs). Puis vint le microprocesseur qui permit de s'affranchir de la fonctionnalité visée par l'intégration en laissant le soin de sa "programmation" à d'autres. De plus en réduisant la taille des composants, on leur permet de travailler à des fréquences plus élevées. C'est ainsi qu'actuellement on produit sur une même tranche d'un monocristal de silicium un millier de circuits contenant chacun une dizaine de millions de transistors pouvant opérer environ un milliard de fois par seconde.

Il s'agit bien souvent de transistors de type MOSFET, inventés en 1960 [3] (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), large d'un quart de micromètre. Ils comportent une fine couche d'oxyde de silicium, épaisse de quelques nanomètres seulement, soit une douzaine de couches de tétraèdres de silice. L'épaisseur de cette couche est déterminée par la capacité que doit présenter cet isolant. Pour consommer moins et travailler à des fréquences plus élevées tout en conservant les paramètres optima du transistor, il faut augmenter cette capacité. Celle-ci étant égale au rapport de la constante diélectrique du milieu sur l'épaisseur de la couche, augmenter la capacité conduit à diminuer l'épaisseur d'oxyde.

A ce niveau de miniaturisation, des irrégularités de la surface peuvent provoquer des différences d'épaisseur suffisantes pour nuire à la fonction de la couche de silice en permettant le passage d'électrons par effet tunnel. La miniaturisation croissante réclame donc des oxydes de plus en plus fins et de mieux en mieux contrôlés, ou bien des matériaux ayant une plus grande constante diélectrique que la silice (4 à 6).

Ainsi Si_3N_4 possède une constante diélectrique de 9, et certains oxydes ont des constantes diélectriques nettement supérieures (TiO_2, Ta_2O_5). Ces matériaux permettraient donc de conserver une certaine épaisseur au matériau, donc technologiquement maîtrisable. Cela ne garantit pas une qualité d'interface équivalente à celle de l'interface Si(100)/SiO_2 et il est parfois envisagé d'utiliser une monocouche de silice pour conserver cette qualité [4].

Mais la fonction diélectrique n'est pas le seul usage de SiO_2 dans l'industrie microélectronique. Il peut servir aussi, dans le cas d'un oxyde sacrificiel, de couche passivante durant le transport, de couche nettoyante, de masque, de source de diffusion pour le dopage ou bien encore de couche relaxante pour un nitrure, ou enfin tout simplement de substrat, comme le prouve l'émergence de technologies SOI (Silicon On Insulator). Ces différentes utilisations engendrent différents modes de fabrication de la silice comme on verra par la suite.

Néanmoins, un fait expérimental joue un grand rôle : l'eau permet en effet d'augmenter la vitesse d'oxydation, même ajoutée en petite quantité. Sinon, le silicium ne s'oxyde

en atmosphère sèche (O_2) qu'à très haute température. La présence de vapeur d'eau permet de diminuer le coût thermique de la réaction et d'atteindre rapidement des épaisseurs d'oxyde importantes. Un autre aspect du rôle de l'eau réside dans la compétition qui existe entre oxydation et dissolution du silicium dans les solutions d'acide fluorhydrique (procédure de rinçage RCA), ou dans les réactions électrochimiques (oxydation anodique, électrodissolution). Rajouté après l'oxydation, l'hydrogène permet aussi de stabiliser certaines espèces présentes à l'interface Si/SiO_2 et donc d'en améliorer la qualité . Quel est son rôle au cours de la réaction d'oxydation ? C'est la question à laquelle j'ai voulu répondre en entreprenant ce travail. Pour celà, il faut disposer d'un modèle d'interface Si/SiO_2 qui permette de comprendre les faits expérimentaux comme l'augmentation de la concentration des défauts de type silicium intersticiels durant l'oxydation. Ensuite, il faut comparer l'action de l'eau ou simplement de l'hydrogène à celles des autres éléments chimiques présents ou susceptibles de réagir avec le silicium et la silice.

Le problème est complexe et fait l'objet de très nombreuses recherches. En particulier les modèles cinétiques d'oxydation ont été largement débattus dans la littérature. Ces modèles sont importants technologiquement car ils donnent le temps requis pour produire une épaisseur d'oxyde donnée, en fonction des conditions opératoires (espèce oxydante, pression, température). Ils sont intégrés dans des logiciels d'aide à la conception de circuits, comme SUPREM, OXYCAD, DEPICT, SAMPLE ou TITAN, qui permettent de simuler l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques au cours des multiples traitements que subissent les tranches de silicium. Ces programmes n'ont pas une résolution atomique, contrairement aux modèles d'interface Si/SiO_2 que la communauté scientifique a élaborés. Il faudrait donc opérer une jonction entre ces deux types de modèles.

Donc à la question : pourquoi écrire une thèse (de plus) sur l'oxydation du silicium ? plusieurs réponses sont possibles. Les points de vues adoptés par mes prédécesseurs sont variés. Je n'en citerai que quelques uns :

- les thèses expérimentales comme celles de F. Rochet, C. Poncey, L. Gosset, V. Morazzani, J.L. Cantin en France ou bien E.S. Kooij en Hollande ou encore M. Navi aux Etats-Unis, vont s'attacher à la description de matériaux importants technologiquement, respectivement les oxydes et oxynitrures pour les quatre premiers, le silicium micro-poreux qui présente l'avantage, outre ses propriétés luminescentes, de développer une grande surface d'interface Si/SiO_2 et donc d'en faciliter l'étude, pour les deux suivants et enfin l'influence de l'oxydation sur la diffusion du bore. On en tire d'importants résultats, cinétiques, structuraux ou conceptuels. Cela va de la composition de l'interface aux mécanismes de certaines réactions.

- les thèses théoriques comme celles de A. Tandia, A. Esteve en France, C.D. Wu, V.S. Rao, A.M. Agarwal aux Etats-Unis s'attachent à modéliser la cinétique de l'oxydation ou de ses conséquences, comme la diffusion des dopants, dans le but de développer les codes des programmes mentionnés précédemment. Ces travaux ont tantôt un point de vue microscopique, tantôt macroscopique.

Les outils de la chimie théorique sont microscopiques par essence, voire nanoscopiques, conduisant à une approche structurale en premier, descriptive des positions des atomes dans l'espace. Ils peuvent sûrement aider à établir les bases de codes de simulation plus macroscopique, à condition de définir une échelle commune entre micro et macroscopique. On pourra alors aider à la conception de nouveaux algorithmes de simulation de l'oxydation. De plus, une fois établi un modèle structural, ces outils peuvent nous permettre de comprendre et de prédire la réactivité.

On peut donc aussi faire une thèse sur l'oxydation tout simplement pour comprendre. Mais il faut alors rassembler les nombreuses connaissances dont on dispose sur l'oxydation du silicium pour dégager une vision claire de l'ensemble, trouver ce qu'il reste à chercher et étudier en conséquence les mécanismes en jeu dans cette réaction. C'est un objectif très ambitieux au vu de la quantité d'informations disponibles. C'est de plus un travail qui ne pourra pas forcément toujours être appuyé par les informations expérimentales, étant donné que la réaction se produit à l'interface Si/SiO_2, sous la couche de silice, qui nous cache donc le lieu même de la réaction. A cette difficulté s'ajoute le fait que la silice étant un isolant, elle appara^en noir sous la pointe d'un microscope à effet tunnel, ce qui complique l'étude des premières étapes de l'oxydation. Si on ne peut comprendre, on peut se contenter de décrire. En particulier, les informations structurales concernant l'interface Si/SiO_2 font défaut.

A la question : comment faire une thèse sur l'oxydation du silicium, là encore, plusieurs réponses sont possibles. Plusieurs méthodes théoriques peuvent permettre d'atteindre l'objectif que l'on m'a fixé. La dynamique moléculaire ou bien la méthode de Monte-Carlo peuvent être des outils adaptés à la description de cette réaction et on les retrouve dans de nombreuses études de cette réaction. Leur complexité est en effet bien adaptée à la description de cette réaction, car leur faible coût (en temps de calcul) permet de modéliser de grands systèmes ce qui laisse la possibilité de décrire un oxyde *amorphe*. Néanmoins leur pouvoir de "compréhension" est assez faible et on ne pourra, grâce à ces méthodes au contenu plus physique que chimique, que décrire.

Les méthodes de la chimie théorique nous permettent d'envisager une étude plus compréhensible. Néanmoins, leur complexité en temps de calcul sont bien souvent rédhibitoires et la description $ab - initio$ de ce système périodique sera limitée au premières étapes de la réaction, lorsque la symétrie et la périodicité du substrat silicium se retrouve encore dans l'oxyde. Comme nous allons le voir, l'utilisation d'un Hamiltonien réduit (méthode semi-empirique) permet à la fois de traiter la périodicité du subtstrat ainsi que l'amorphisation de la silice. J'ai donc choisi d'utiliser conjointement deux niveaux de complexité, l'un pour obtenir des données structurales, l'autre pour fournir des informations au sens plus chimique et compréhensif.

Le plan de ce travail est donc le suivant :

- Je tenterai d'abord de rassembler les informations pertinentes sur la réaction d'oxydation .
- Un court exposé sur les méthodes de la chimie quantique sera nécessaire avant d'aborder une description des résultats obtenus grâce aux simulations.
- L'étude de la surface Si(100) nue sera parfaite pour faire comprendre la géométrie et les enjeux de cette surface.
- Enfin, la description des modèles de sous-oxydes.

1.2 Chimie

Le silicium et la silice sont deux espèces chimiques bien différentes. L'une est une structure cristalline basée sur des liaisons covalentes fortes et directionnelles, l'autre sur des interactions ionocovalentes. Le motif tétraédrique est conservé dans la silice mais il y a de nombreuses manières d'organiser ces tétraèdres, ce qui conduit à une variété de structures allant de plusieurs formes cristallines à des structures amorphes, comme nous allons le voir par la suite.

Mais leur principale différence réside dans leur conductivité électrique. Le silicium est un semi-conducteur (gap : 1,3 eV) et la silice est un isolant (gap : 9 eV). Cette distinction entre le silicium et son oxyde (ou plutôt devrais-je dire ses oxydes), ne servirait à rien si, en plus, la silice n'offrait pas avec le silicium une interface presque parfaite où la densité de défauts peut avoisiner le un pour cent mille [5] atomes interfaciaux. Ce fait est très surprenant car le volume molaire du silicium dans la silice est très différent du volume molaire du silicium pur. La réaction d'oxydation, très exothermique, ne se produit qu'à haute température.

De plus le rôle de l'hydrogène ou de l'eau dans l'oxydation du silicium n'est pas tout à fait clair. L'écart de solubilité entre l'eau moléculaire et le dioxygène peut expliquer l'importante différence de vitesse entre les deux réactions, comme le firent Deal et Grove [6]. Cela n'explique pourtant pas pourquoi de faibles quantités d'eau peuvent influencer notablement la réaction. L'effet de l'hydrogène peut être électronique, la réaction étant une réaction d'oxydo-réduction. Il peut aussi simplement être stérique ou bien encore dépendant de la valence particulière de l'hydrogène. En l'occurrence, la chimie du verre à vitre nous apprend que la température de fusion du verre diminue avec l'augmentation de la concentration d'une autre espèce monovalente, le sodium. Cette espèce joue le rôle de modificateur de réseau [7]. Le silicium ayant la valence la plus élevé est le formateur de réseau. Les atomes d'oxygène, divalents, sont dits "pontants" quand ils forment deux liaisons Si-O créant ainsi un pont entre deux atomes formateurs de réseau. Le sodium, en réagissant avec l'oxygène,

brise ces ponts et modifie la topologie du réseau.

La réaction étudiée étant une réaction d'oxydo-réduction, il faut identifier le transit des électrons et les réorganisations induites par les transferts électroniques. La multiplicité des nombres d'oxydation du silicium présents à l'interface indique qu'il faut envisager plusieurs transferts consécutifs. L'hydrogène présent à l'interface peut jouer un rôle. Comme l'interface ne concerne qu'environ 10^{15} atomes/cm^2, cela pourrait expliquer le fait que des traces d'eau influencent fortement la cinétique de la réaction. Le transfert de charge nécessaire à l'oxydation peut se manifester aussi par un transfert de *proton*. Cette hypothèse est appuyée par une récente étude [8] où il est prouvé par des calculs théoriques qu'une molécule d'eau diminue drastiquement l'énergie d'activation de condensation de siloxanes, l'eau jouant un rôle d'accepteur *et* de donneur de proton pendant la déshydratation.

1.3 Le silicium pur

1.3.1 Généralités

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre, représentant un quart de son poids. Néanmoins, le silicium ne se rencontre pas à l'état natif dans la nature, mais sous l'une de ses nombreuses formes oxydées: de silice SiO_2 (quartz, opale, agate, etc...) ou de silicates où les tetraèdres de silice complexent des cations métalliques (granit, amiante, mica, beryl, etc...).

Le silicium est apparut en chimie au début du 19eme siècle, tout d'abord quand Sir Humphrey Davy suggéra en 1800 que la silice était un composé, puis matériellement quand Joseph Gay-Lussac, Louis Thenard ainsi que le chimiste suédois Jons Jacob Berzélius en préparèrent à partir de fluorure de silicium et de potassium, entre 1811 et 1824. Berzélius, qui sut séparer le silicium des fluorosilicates, obtint un solide brun, amorphe. La première cristallisation du silicium (dont les cristaux fondent à 1414C) est due à Henri Sainte-Claire Deville, en 1854. Sous cette forme, le silicium est dur, gris sombre avec des reflets métalliques. C'est un cristal à maille diamant de densité 2.35. Chaque atome de silicium est placé au centre d'un tétraèdre parfait. Il y a deux atomes par maille placés en (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). Chacun a trois autres atomes équivalents par maille, engendrés par les translations d'un réseau cubique à face centrée (F): (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2). Le paramètre de maille vaut 5,43 Å.

Bien que le silicium ne soit pas un métal, on parle de métallurgie du silicium. En effet, comme le fer, la principale voie industrielle de préparation du silicium est la réduction de son oxyde en présence de carbone dans un four (à arc), à raison de 600 000 tonnes/an dans le monde. Le diagramme d'Ellingham nous apprends que de rares métaux peuvent aussi rompre la liaison silicium oxygène (calcium, aluminium).

Qualité	Brut standard	Pour alliages légers	Pour silicones	Pour photopiles	Pour électronique
Fe	0.5 %	0.25 %	0.35 %	0.08 ppm	0.05 ppm
Al	0.4 %	0.10 %	0.35 %	0.05 ppm	0.01 ppm
Ca	1.0 %	0.02 %	0.10 %	0.05 ppm	0.05 ppm
Ti	0.05 %	0.02 %	0.03 %	0.01 ppm	0.01 ppm
O	0.05 %	0.01 %	0.01 %	100 ppm	15 ppm
P	100 ppm	20 ppm	40 ppm	20 ppm	0.2 ppm
C	800 ppm	100 ppm	100 ppm	20 ppm	0.4 ppm
B	30 ppm	30 ppm	30 ppm	0.2 ppm	0.5 ppm

TAB. 1.1: *Quelques impuretés présentes dans le silicium [2]*

$$SiO_2 + 2\ C \rightarrow Si + 2\ CO$$

On peut ainsi obtenir du silicium pur à 98 % pour 0.5 dollar le kg. Pour produire le silicium ultra-pur utilisé en micro-électronique (3000 $/kg), le silicium métallurgique est transformé en trichlorure de silane $SiHCl_3$ par attaque de HCl à haute température en présence d'un catalyseur. Il est ensuite distillé, puis réduit par l'hydrogène. Après ce raffinage, il est cristallisé en monocristaux de 1m, larges de 30 cm environ, au maximum (qui sont les plus gros monocristaux produits par l'homme jusqu'à aujourd'hui). Deux techniques sont utilisées pour produire les monocristaux: Czochralski (CZ) et Float Zone (FZ). Dans CZ, le silicium est fondu dans un creuset de silice tandis qu'un germe en rotation est lentement remonté de la surface au rythme de la cristallisation. Le monocristal obtenu contient 30 ppm d'oxygène et jusqu'à 5 ppm de carbone provenant des éléments chauffants si le tirage n'est pas effectué sous vide. La technique FZ consiste à déplacer une zone fondue dans une barre de silicium. Cela permet de purifier le silicium car les impuretés se concentrent dans la zone fondue. Le monocristal est ensuite découpé en tranches ("wafer" en anglais) épaisses d'environ 1 millimètre. Le silicium FZ est très pur (0.5 ppm de carbone).

A ce degré de pureté, le silicium est très mauvais conducteur. Cela est dû au caractère covalent de ses liaisons. Le silicium est résistant à la plupart des acides (sauf HF) mais est attaqué par OH^- dans les solutions basiques. Chauffé à quelques centaines de degrés Celsius, le silicium réagit avec les halogènes ainsi qu'avec la plupart des métaux (sauf Ag et Au). A température ambiante, le silicium monocristallin ne réagit que faiblement avec H_2O ou O_2. Il se forme une couche d'oxyde dite "native" qui bloque la réaction.

1.3.2 Processus d'oxydo-reduction

Les transferts de charges dans un semi-conducteur peuvent avoir lieu de deux manières selon les niveaux électroniques des espèces présentes. Soit un électron de la bande de conduction est capturé ou injecté:

$$\mathrm{Ox}^+ + \mathrm{e}^-_{\mathrm{CB}} \rightarrow \mathrm{Red} \tag{1.1}$$

$$\mathrm{Red} \rightarrow \mathrm{Ox}^+ + \mathrm{e}^-_{\mathrm{CB}} \tag{1.2}$$

soit un trou est injecté ou capturé dans la bande de valence:

$$\mathrm{Ox}^+ \rightarrow \mathrm{Red} + \mathrm{h}^+_{\mathrm{VB}} \tag{1.3}$$

$$\mathrm{Red} + \mathrm{h}^+_{\mathrm{VB}} \rightarrow \mathrm{Ox}^+ \tag{1.4}$$

Ces réactions nécessitent un recouvrement entre les niveaux de l'oxydant (vides ou occupés) et la bande de conduction ou la bande de valence.

La réduction de protons en H_2 est un processus de conduction de bande:

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^-_{\mathrm{CB}} \rightarrow \mathrm{H}_2 \tag{1.5}$$

La vitesse de réaction dépend alors de la concentration en porteur de charge, les électrons de la bande de conduction. Sur du silicium n servant de cathode dans une solution 1M HF, on observe un courant de réduction substantiel. Du silicium p ne réduit H^+ notablement que s'il est illuminé[9]. La réaction anodique correspondante est la dissolution du silicium. Elle nécessite la présence de trous dans la bande de conduction. Cette dissolution anodique dépend exponentiellement du potentiel appliqué entre 0 et 0.2V, puis elle atteint un maximum vers 0.35V. À des potentiels anodiques plus élevé, un oxyde est formé dont la dissolution est limitée par la diffusion dans HF.

La réaction d'oxydation peut, elle aussi, être initiée par la présence d'un trou:

$$\mathrm{Si} - \mathrm{Si} + \mathrm{h}^+ \rightarrow \mathrm{Si} \bullet \oplus \mathrm{Si} \tag{1.6}$$

La liaison Si-Si est alors fragilisée

$$\equiv \mathrm{Si} \bullet \oplus \mathrm{Si} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SiOH} + \mathrm{Si} \bullet + \mathrm{H}^+ \tag{1.7}$$

Ce qui correspond au bilan suivant:

$$\mathrm{Si} + \mathrm{h}^+ + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{SiOH} + \mathrm{H}^+ \tag{1.8}$$

Un proton éjecté se recombine grâce au processus de bande déjà cité.

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{e}_{\mathrm{CB}} \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H}_2 \tag{1.9}$$

Le processus est sans influence apparente sur la neutralité électrique du silicium, celui-ci fournissant autant d'électrons que de trous.

L'oxydation anodique utilise des trous, comme le prouve la non-réaction du silicium dopé n dans l'obscurité, alors qu'elle s'effectue normalement en présence de lumière (donc de porteurs minoritaires générés) [9]

1.4 Les silices

La silice (SiO_2) est le composant principal de la majorité des roches connues et constitue 59 pour cent de la masse de la croûte terrestre. De nombreuses formes cristallines de silice pure existent. Les trois formes fondamentales sont le quartz, qui est la plus abondante représentant à elle seule 12 pour cent du poids de la croûte terrestre, la cristobalite et la tridymite. Chacune possède deux formes allotropiques α (basse température) et β (haute température). A celà il faut rajouter la coesite (minéral caractéristique de la chute de météorites), la keatite (artificielle et instable), et la stishovite (la forme haute pression). Il existe aussi des formes dites "cryptocristallines" comme la calcédoine et l'agate qui ne sont pas vraiment cristallines, malgré un ordre à courte distance important (fibres qui s'agrègent en feuillets ou en sphèrolithes). Souvent ces silices sont hydratées comme l'opale qui peut contenir jusqu'à 34 % d'eau, les zéolithes où le silicium est parfois remplacé par l'aluminium qui présentent aussi des pores dont la particularité est de laisser circuler l'eau sans altérer leur structure. La silice peut aussi se présenter sous forme amorphe, c'est la silice vitreuse, qui mélangé à des fondants comme le sodium est bien connue de tout un chacun. Il faut encore mentionner les formes biologiques qui vont du sédiment aux très parfaites fibres fabriquées par certaines colonies d'organismes sous-marins.

La majorité de ces formes de silice sont constituées de tétraèdres SiO_4 (sauf la stishovite qui est constituée d'octaèdres SiO_6). Associés aux oxydes de métaux, ces tétraèdres sont aussi la brique fondamentale des silicates qui constituent la majorité des espèces de roches connues. On peut distinguer les tectosilicates, phyllosilicates, cyclosilicates, inosilicates, les nésosilicates et les sorosilicates selon que les tétraèdres de silices sont agencés en un réseau tridimensionnel, bidimensionnel, en anneaux, en chaînes unidimensionnelles, en groupes isolés ou bien sans réseau de tétraèdres.

La silice vitreuse est un réseau désordonné de tétraèdres SiO_4 connectés par les sommets, les atomes d'oxygène. Ces derniers étant bivalents, chaque tétraèdre peut être connecté au plus à quatre tétraèdres. Les tétraèdres s'arrangent en anneaux ou en cages. Les anneaux ont une distribution du nombre d'unités tétraèdriques centrée sur 5.5, allant de 3 à 8.

1.4.1 Les différentes formes de silice

A pression atmosphérique, la silice existe sous trois formes cristallines : le quartz en-dessous de 870 C, la tridymite entre 870C et 1470C et la cristobalite de 1470C au point de fusion (1713C). De plus, chacun de ces polymorphes possède une forme basse température (α) ainsi qu'une forme haute température (β). Le passage d'une forme à l'autre implique une faible rotation des tetraèdres SiO_4, sans modifier la topologie du réseau cristallin.

Sous pression, trois formes cristallines ont été identifiées : la keatite à des pression et température modérées (P = 400-4000 bars, T = 300C-600C) où les tétraèdres SiO_4 forment des anneaux de 5, 7 et 8 unités, la coesite à des pressions plus élevées (P = 70 kbars) formée d'anneaux de 4 et 8 unités, et enfin la stishovite où le silicium est hexa-coordiné dans une structure de type rutile[10], métastable à pression atmosphérique. Il faut rajouter à cela la forme $CaCl_2$ qui correspond à une forme distordue de stishovite. D'autres formes cristallines sont prédites pour ces très hautes pressions: $Pa3^-$[11]. Ces formes hautes pressions de SiO_2 sont essentielles pour la compréhension de la géologie de la croûte terrestre, c'est pourquoi elles ont fait l'objet de nombreuses études.

Densité

La densité de la silice peut varier de 2,2 à 4,3 g.cm^{-3}. Toutefois les formes denses de silice sont aussi rares que les formes peu denses sont intriguantes. La densité de la silice obtenue en micro-électronique est proche de celle de la silice fondue, légèrement supérieure (2,6 g.cm^{-3}). Comme un atome de silicium (28 g.mol^{-1}) et deux atomes d'oxygène (16 g.mol^{-1}) entrent dans la composition stoechiométrique de la silice, et que la densité du silicium pur (2,33 g.cm^{-3}) est proche de celle de la silice obtenue, le volume associé à chaque atome de silicium double au cours de l'oxydation.

En fait le volume de "l'atome" de silicium diminue, car son rayon ionique diminue au cours de son ionisation et le volume supplémentaire est requis par les atomes d'oxygène qui sont les plus volumineux de la structure.
La densité est corrélée à l'indice de réfraction lui-même lié à la constante diélectrique et

silice	densité (g.cm^{-3})
gel de silice	0,7
silice vitreuse	2,2
α-cristobalite	2,3
α-quartz	2,6
coesite	2,9
stishovite	4,3

TAB. 1.2: *densité de différentes variétés de silice*

on a récemment utilisée une forme peu dense de silice (xerogel) comme diélectrique à faible constante [4] ($\epsilon = 1$).

1.4.2 Transformations induites par la pression

L'interface Si/SiO_2 est soumise à une forte compression due à l'expansion de volume induite par l'oxydation. Ce stress décroˆen s'éloignant de l'interface, mais les changements structuraux induits ne sont pas encore connus. Ce sont pourtant eux qui régissent la structure de l'interface Si/SiO_2, en particulier la coordination des atomes de silicium (4 à priori) et la connectivité des polyèdres de silice.

Un échantillon de quartz α est métastable à haute pression. Expérimentalement, la transformation de phases induite par la pression passe par une phase amorphe (15GPa $<$ 35GPa $<$ 60Gpa) avant d'atteindre la stishovite[12]. Cette phase amorphe pourrait être induite par un empilement cubique centré (cc) des oxygènes [13, 14], or dans ce dernier seul un site tétraédrique est occupé sur douze, permettant ainsi la diffusion des cations silicium le long de colonnes d'anions oxygène [14]. Cette diffusion de silicium intersticiel peut aboutir au changement de coordination du silicium s'il se loge dans l'un des 6 sites octaédriques. Dans le cas de l'oxydation du silicium, cette diffusion est peut-être à l'origine de la sursaturation en Si intersticiels observée expérimentalement. Elle est favorisée par l'ouverture d'un des angles O-Si-O qui passe d'environ 110 degrés à pression atmosphérique à 127 degrés dans l'empilement cc, donc à très hautes pression. Le comportement de l'angle O-Si-O est sinon relativement stable vis-à-vis de la pression. En effet, il ne s'écarte que de 5 degrés de sa valeur d'équilibre (109 degrés) si on augmente la pression jusqu'à 20 GPa [14]. L'angle Si-O-Si est sujet à de plus grandes variations. Egal à 145 degrés à pression atmosphérique, il passe à 125 degrés à 20 GPa. Il diminue d'abord linéairement avec la pression jusqu'à 10 GPa, puis de moins en moins, indiquant que les angles inférieurs à 130 degrés sont fortement déstabilisés.

Ce comportement de SiO_2 sous pression nous renseigne donc peut-être sur la géométrie de l'état de transition à l'interface, ainsi que sur les phénomènes de relaxation visqueuse de la silice. La sursaturation de Si_I observée dans la silice est compatible avec l'augmentation de la diffusivité de Si_I dans SiO_2 sous pression.

1.5 Les différents modes d'oxydation

1.5.1 Oxydation thermique

C'est le mode d'oxydation le plus utilisé. La source de chaleur est un four électrique. Les tranches sont placées dans un tube de quartz, sur un chariot. Un flux de gaz oxydant suffisant est maintenu jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. En effet, en fonction de ce flux (la pression) et de la température, deux régimes distincts d'oxydation apparaissent. L'oxy-

dation *active* se produit quand le flux est faible et la température importante. Les atomes de silicium de la surface sont arrachés sous la forme de SiO volatil et la couche d'oxyde ne peut croître. L'oxydation *passive*, lorsque le flux de molécule oxydante est suffisant, conduit à la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur croit lentement.

Les principaux inconvénients de cette technique sont qu'il faut chauffer fort et longtemps. Chauffer fort nécessite de monter et descendre lentement en température car le coefficient d'expansion thermique du silicium est différent de celui de la silice. Chauffer longtemps provoque la diffusion des dopants et donc une modification de la profondeur des zones dopées, avec toutes les conséquences que celà implique sur l'efficience des jonctions et des transistors. Une variante de ce mode d'oxydation est la méthode dite RTO ou RTP (pour Rapid Thermal Oxydation ou Processing). Cette technique fait appel à un rayonnement infrarouge utilisé comme source de chauffage à la place du four électrique. Cette méthode a pour avantage de ne pas nécessiter de montée lente en température comme dans le cas précédent.

D'un point de vue technologique, le temps nécessaire pour produire une épaisseur d'oxyde donnée constitue avec la composition de l'atmosphère oxydante, sa température et sa pression ainsi que les caractéristiques de la tranche de silicium (orientation, dopage, état de surface et mode d'élaboration), un protocole opératoire qui doit être optimisé en fonction de la qualité de l'oxyde à obtenir et du coût thermique de la réaction, celle-ci ne se produisant qu'à haute température (à partir de 700 degrés Celsius). De nombreux efforts ont donc été produits pour tenter d'établir des modèles de cinétiques de croissance de la silice. Le schéma usuel de diffusion/réaction, comme le modèle de Deal et Grove [6], a beaucoup été utilisé. Des modèles basées sur des hypothèses simples donnent déjà de relativement bons résultats. Ceux-ci sont exploités par des logiciels, comme SUPREM, développés pour contrôler dans les processus non seulement l'oxydation mais aussi la diffusion des dopants, importante à haute température, et contrôlant la profondeur de la jonction.

1.5.2 Conclusion

Pour résumer ce chapitre, on dira simplement que l'oxydation du silicium présente quelques faits expérimentaux qui ne sont pas intégrés et qui peuvent nous aider à comprendre les mécanismes de l'oxydation thermique :

- L'oxydation modifie les concentrations des défauts ponctuels, créant une sursaturation d'atomes de silicium intersticiels

- La présence d'atomes monovalents comme les halogènes ou l'hydrogène augmente la vitesse d'oxydation

- l'oxydation anodique de silicium poreux implique des trous h^+

Donc un bon modèle d'oxydation devra justifier les fortes contraintes nécessaires à l'expulsion des atomes de silicium des sites du réseau, expliquer le rôle des espèces monovalentes et fera probablement appel à une mécanisme réactionnel impliquant des trous.

1.6 Plan de ce travail

Dans le chapitre 2, nous présentons rapidement les méthodes de calcul utilisées: Ab initio (Hartree Fock et DFT) et semi empiriques. Dans le chapitre 3, nous discutons la reconstruction de la surface 100 du silicium. Cette reconstruction est très importante puisqu'elle conditionne la réactivité de la surface. Or les traits essentiels de cette reconstruction dépendent fortement de la méthode utilisée. Dans le chapitre 4, nous étudions à l'aide d'une méthode ab initio (DFT) l'oxydation superficielle du silicium. Enfin, le chapitre 5 est consacrée à l'étude de l'interface silicium-silice.

Chapitre 2

TECHNIQUES DE CALCUL UTILISEES

L'objet de cette section n'est pas de faire un cours de chimie théorique et le lecteur intéressé par de plus amples détails pourra se reporter par exemple au livre de I. N. Levine, Quantum Chemistry [15]. Néanmoins je tiens à introduire les deux méthodes semi-empiriques que j'ai utilisé pour cette étude.

2.1 Méthodes semi-empiriques

La résolution de l'équation de Schrödinger est simplifiée si on ne considère qu'une partie des intégrales.

Par exemple, la méthode de Huckel ne considère que les électrons du système π et ne tient pas compte explicitement de la répulsion entre électrons. Seules deux intégrales sont considérées (une intégrale coulombienne α et une intégrale de résonance β). De plus ces deux intégrales sont choisies nulles si les atomes considérés ne sont pas premiers voisins. Si les atomes sont liés, elles ont alors une valeur indépendante de la position des atomes dans la molécule. Ces approximations font que la méthode de Huckel n'est adaptée qu'à la description de systèmes plans comme les hydrocarbures aromatiques.

Une amélioration de cette méthode est de considérer la répulsion entre électrons. C'est le cas de la méthode Pariser-Parr-Pople dont dérivent les méthodes semi-empiriques utilisés dans cette étude. Cette méthode, à l'instar de la méthode de Huckel ne considère que le système π et n'est donc adaptée qu'à la description d'hydrocarbures conjugués. Pour palier cet inconvénient de nombreuses méthodes ont alors été développées. La méthode CNDO (Complète Neglect of Differential Orbital) considère tous les électrons de valence mais assume que les intégrales de répulsion sont nulles si les électrons ne sont pas dans la même orbitale atomique. Les équations de Roothaan sont alors utilisées pour obtenir une solution par la méthode du champ auto-cohérent (SCF : Self Coherent Field). La méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Orbital) ne néglige plus que les intégrales de

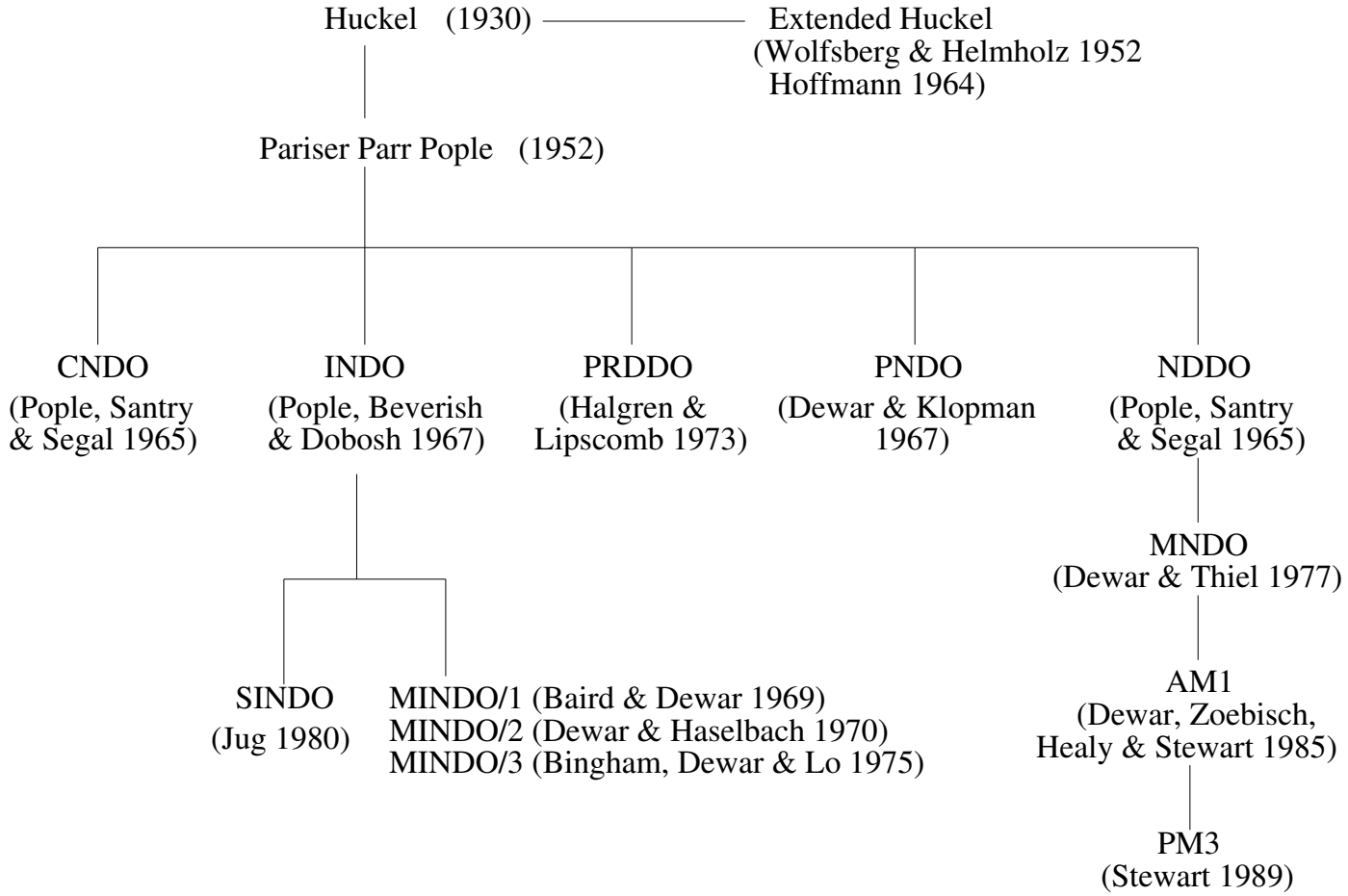

FIG. 2.1: *généalogie des méthodes semi-empiriques*

répulsion pluri-centriques. La méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Orbital) est une amélioration de la méthode INDO où les intégrales de type (pq—rs) si p et q appartiennent au même atome et r et s appartiennent à un même atome qui peut être différent du premier, sont calculées. Les termes h_{pp} et h_{pq} sont tirés de valeurs expérimentales. Une amélioration de cette méthode est la méthode MNDO dans laquelle toutes les intégrales à un centre (p, q, r, s appartiennent au même atome) sont tirées de valeurs expérimentales.

En effet, toutes ces méthodes étaient paramétrées pour reproduire les résultats de calculs ab-initio. La méthode de Hartree-Fock négligeant la corrélation électronique, ces méthodes semi-empiriques ne pouvaient pas dépasser ses résultats. En particulier, les méthodes semi-empiriques donnaient de piètres résultats énergétiques, même si les géométries obtenues étaient en général satisfaisantes. Une autre approche a alors été développée par Dewar et collaborateurs. Le paramétrage des méthodes semi-empiriques fut alors orienté pour ajuster leurs paramètres afin de reproduire les chaleurs de formation des composés. Cela a donné naissance aux méthodes MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) puis MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) et enfin MNDO/AM1 (Modified Neglect of Differential Overlap Austin Model 1) puis MNDO/PM3 (Modified Neglect of Differential Overlap Parametric Model 3). La méthode AM1 a été développé pour reproduire les liaisons hydrogène intermoléculaires. Elle est paramétrée pour les éléments H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg et Zn. La méthode PM3 a été paramétrée pour améliorer les résultats thermodynamiques de la méthodes AM1 afin de pouvoir calculer des chaleurs de formation sans perte de précision sur les géométries et les moments dipolaires. Elle est paramétrée pour les éléments H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd et Hg.

Ces deux méthodes utilisent des bases réduites d'une orbitale s et de trois orbitales p par atome.

Elles reproduisent très bien les propriétés qui ont servi à les paramétrer mais peuvent échouer dans la description de systèmes exotiques comme les états de transition, ou des molécules hypervalentes. On s'attachera donc à construire des modèles respectant la valence des espèces.

Ces méthodes semi-empiriques présentent l'énorme avantage par rapport aux méthodes ab-initio de nécessiter un temps de calcul inférieur de plusieurs ordres de grandeur, variable en fonction de la taille du système. Par exemple, le traitement ab initio 6-31G* de B_6H_{10} est 3000 fois plus lent qu'en CNDO. Le gain est évidement de plus en plus important au fur et à mesure que la taille du système considéré augmente.

Le prix à payer est une moins grande précision sur certaines caractéristiques. Néanmoins, il a été montré que les longueurs de liaisons ainsi que les angles de liaisons obtenus avec les méthodes AM1 et PM3 sont en général satisfaisants (moins de 0,1 Å et quelques degrés d'erreur en moyenne [15]. L'erreur sur les énergies est de l'ordre de la dizaine de kcal/mol. Les moments dipolaires sont estimés avec une précision d'environ 0,4 Debye. Les potentiels d'ionisation sont satisfaisants avec une erreur moyenne de 0,8 eV. Par contre les barrières

de rotation calculées avec ces méthodes sont très imprécises, avec des erreurs de l'ordre de 50 %. De même les différences d'énergies qui permettent de statuer quand à la stabilité des différents conformères sont très imprécises avec ces deux méthodes semi-empiriques.

Les méthodes AM1 et PM3 ont prouvé leur efficience sur des problèmes où la taille des modèles est prohibitive pour les méthodes ab-initio, comme les zéolithes, systèmes contenant du silicium et de l'oxygène. La CVD de SiO_2 [16] et l'oxydation du silicium [17] ont fait l'objet d'études récentes grâce respectivement aux méthodes PM3 et AM1 .

Le fait que les géométries obtenues par ces méthodes semi-empiriques soient correctes doit nous permettre de construire des modèles pertinents grâce à une optimisation en AM1 ou PM3, *puis*, afin d'obtenir des énergies correctes, ces modèles seront recalculés en ab-initio.

Au cours des nombreuses optimisations (un millier de pas environ par configuration) il est fréquemment arrivé que le programme Gaussian arrête ses calculs à cause d'une géométrie dont il est incapable de calculer l'énergie. Dans ce cas, le calcul est relancé quelques pas plus tôt avec un autre Hamiltonien. C'est donc une succession d'optimisations en AM1[18] et PM3[19] qui a fourni les résultats qui font l'objet de cette thèse. Toutes les configurations n'ont pas abouti à des optima.

Il aurait certes été préférable de pratiquer les optimisations des coordonnées des atomes interfaciaux au même niveau de précision que les calculs de leur énergies. Malheureusement c'est impossible et l'on verra que les géométries des différents sous-oxydes obtenus sont suffisamment différentes pour que l'optimisation au niveau semi-empirique suffise à les différencier.

2.1.1 Charges de Mulliken

Attribuer une charge à un atome peut sembler être un objectif sans espoir puisque dans un composé covalent, la charge n'est pas un observable, puisque ce qui est réel, ce sont les distributions multipolaires (dipôles, quadrupoles, octopoles, etc...) Il s'agit néanmoins d'un concept certes simplificateur mais utile permettant de classer les composés et de comprendre l'évolution du transfert électronique d'un atome vers l'autre au sein d'une famille de composés voisins. Ces deux caractéristiques contradictoires ont provoqué l'apparition d'un grand nombre de définitions dont nous donnons quelques exemples:

- charges de Pauling
- charges de Gasteiger
- utilisation de la notion de potentiel chimique des électrons conduisant au concept de charges fluctuantes [20]

Dans ce travail, nous avons utilisé les charges de Mulliken dont rappelons la définition. Prenons le cas d'une orbitale moléculaire à 2 centres:

$$\Phi = c_1.\phi_1 + c_2.\phi_2 \tag{2.1}$$

Plaçons nous dans le cas où les 2 fonctions d'onde ϕ_1 et ϕ_2 sont normalisées. Désignons par S l'intégrale de recouvrement. Nous avons la relation:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2.c_1.c_2.S = 1 \tag{2.2}$$

On se propose de partitionner la densité électronique. Il semble raisonnable d'attribuer la contribution c_1^2 à l'atome 1 et la contribution c_2^2 à l'atome 2. Le problème se pose pour le terme de recouvrement $2.c_1.c_2.S$. Mulliken a adopté ce que Roald Hoffmann appelle une "solution démocratique" : Il partage le terme de recouvrement également entre les 2 atomes. Bien entendu le résultat dépend de la base utilisée et la partition est arbitraire. Néanmoins, nous avons utilisé cette définition car c'est la plus facile à mettre en oeuvre et également la plus utilisée. Cela permet des comparaisons.

2.1.2 Un mot sur l'optimiseur du Gaussian

L'optimisation est réalisée en coordonnées internes. Le Hessien est recalculé à chaque point de l'optimisation grâce au calcul des dérivées premières. L'optimisation est terminée quand les forces résiduelles ainsi que les déplacements associés sont inférieurs à un seuil fixe. Cela peut engendrer des cas de non convergence quand les forces sont faibles et les déplacements importants. Par exemple, une liaison hydrogène qui oscille entre deux configurations peut empêcher l'algorithme d'isoler le minimum de la surface d'énergie potentielle.

2.2 Méthode Hartree-Fock périodique

Nous avons utilisé le programme CRYSTAL qui est un programme périodique Hartree-Fock. Il résout les équations de Roothaan sur la bases d'orbitales cristallines, combinaisons linéaires de fonctions de Bloch, elles mêmes fonctions d'orbitales atomiques de type gaussien centrées sur les noyaux. Les intégrales sont évaluées dans l'espace direct alors que la la matrice de Fock est diagonale dans l'espace réciproque. Il faut donc opérer une transformée de Fourier pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque.

CRYSTAL est composé de trois parties :

- integrals : elle détermine la symétrie du cristal et sélectionne les interactions en fonction des critères de troncature. Elle évalue les intégrales mono et bi-électroniques grâce notamment à des techniques d'Ewald pour accélérer la convergence des séries électrostatiques à longue portée du terme de Coulomb ou encore du terme d'attraction nucléaire. Elle contient environ 15 000 lignes FORTRAN.

- SCF : elle construit la matrice de Fock dans l'espace direct à partir de la matrice directe densité et des valeurs de intégrales. Après être passé dans l'espace réciproque,

elle la diagonalise. Les valeurs propres permettent de calculer l'énergie de Fermi et la matrice directe densité qui sert de nouvelle solution d'essai pour construire la matrice directe de Fock. Ces étapes sont répétés jusqu'à l'auto-cohérence caractérisée par une convergence de l'énergie. Cette partie est constituée d'environ 12 000 lignes de FORTRAN.

– properties : cette dernière partie évalue les propriétés de l'état fondamental issu de la solution SCF, comme le champ potentiel électrostatique, la densité d'états de tout le système ou de projections sur des orbitales bien précises comme celle d'un atome, ou bien encore les diagrammes de bandes dans la zone de Brillouin de l'espace réciproque. Elle peut aussi calculer des corrections de corrélation pour palier aux déficiences de la méthode Hartree-Fock. Elle est composée d'environ 15 000 lignes de FORTRAN.

2.2.1 Bases

Electrons de coeur

Afin de limiter la complexité en temps et en mémoire des calculs *ab-initio* périodique, des pseudo potentiels ont été utilisés. Les pseudo-potentiels que nous avons choisi sont ceux de Durand et Barthelat [21]. Leur forme analytique est la suivante :

$$W_{ps} = -\frac{z}{r} + W_l(r)P_l \tag{2.3}$$

Où P_l est l'opérateur de projection du moment angulaire : et $W_l(r)$ est une fonction radiale dépendante de la nature de l'atome.

$$W_l(r) = \sum iC_i exp(-\alpha r^2)r^{n_i} \tag{2.4}$$

Les coefficients C_i et n_i sont optimisés pour chaque atome de telle manière que le potentiel analytique reproduise le potentiel exact.

Electrons de valence

Deux bases ont été utilisées pour le silicium, avec et sans fonction de polarisation (orbitales d).

type	exposant	coefficient	coefficient
sp	2.840467	0.124027	-0.007945
sp	1.404106	-0.389895	-0.007033
sp	0.35	1.0	1.0
sp	0.14	1.0	1.0
d	0.5	1.0	

TAB. 2.1: *Base PS-211G* utilisée dans les calculs périodiques*

type	exposant	coefficient	coefficient
sp	2.840467	0.124027	-0.007945
sp	1.404106	-0.389895	-0.007033
sp	0.35	1.0	1.0
sp	0.14	1.0	1.0

TAB. 2.2: *Base PS-211G utilisée dans les calculs périodiques*

2.3 Méthode DFT

Nous avons utilisé le VASP (Vienna ab initio simulation package). Ce programme résout les équations de Kohn-Sham en utilisant une base d'ondes planes. Il utilise des pseudo-potentiels ultra-doux, ce qui permet l'emploi de supercellules de grande taille. L'échange et la corrélation sont traitées dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation donnée par Ceperley et Alder et paramétrisée par Perdew et Zunger. Nous avons effectué les corrections de gradient (GGA) .

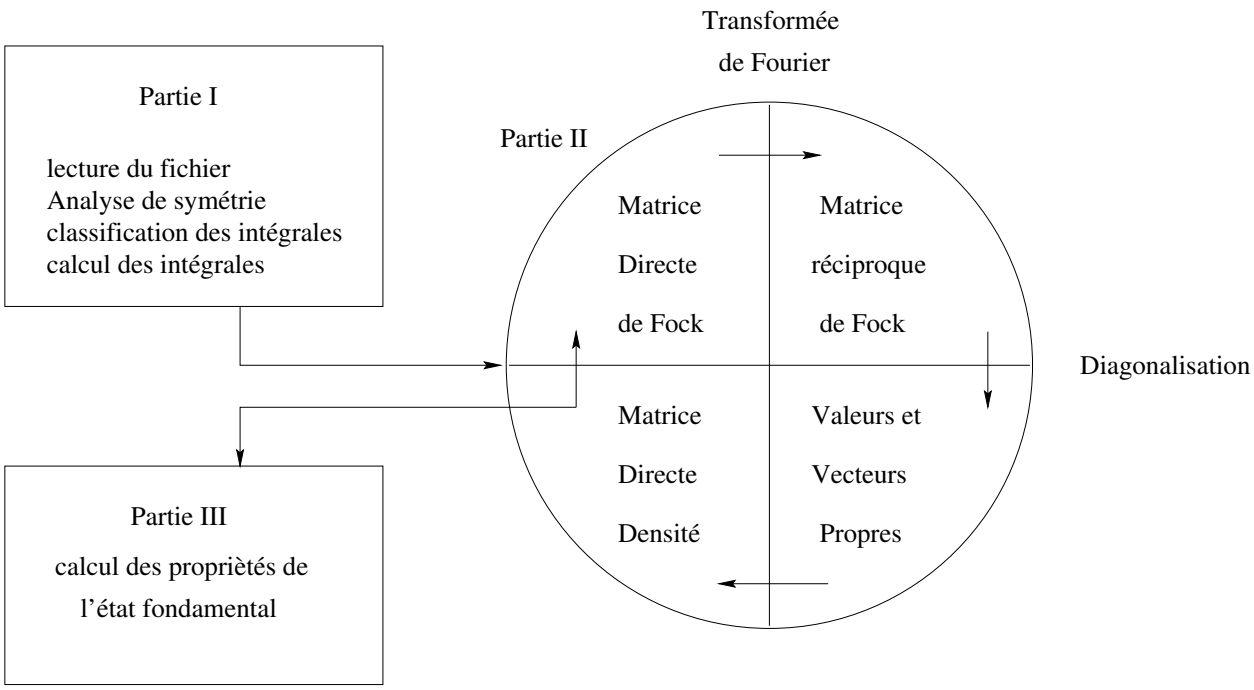

FIG. 2.2: *Structure générale du programme CRYSTAL*

Chapitre 3

RECONSTRUCTION DE LA FACE 100 DU SILICIUM

3.1 Introduction

La face (100) a fait l'objet de nombreuses études pour de multiples raisons:

- Son interface avec la silice ne comporte que très peu de défauts, ce qui est important pour les applications électroniques. 95 % du marché de la microélectronique repose sur la face 100 du silicium.

- Le greffage de molécules organiques sur une surface de silicium a de nombreuses applications en électronique. Il est important de savoir exactement de quelle surface on part.

Le clivage d'un cristal de silicium selon un plan (100) laisse les atomes de surface avec la moitié de leurs 4 liaisons rompues. On peut prévoir une reconstruction permettant de réduire ce nombre au prix toutefois d'une distorsion importante. En effet, ces atomes de silicium de surface sont en position de seconds voisins, ce qui nécessite un déplacement considérable d'environ 0,75 Å pour construire une liaison covalente. Comme nous le détaillerons un peu plus loin, toutes les études récentes aussi bien expérimentales que théoriques concluent à l'existence de dimères (liaison Si-Si en surface qui ne laisse plus qu'une liaison rompue par atome). On parle alors de reconstruction 2x1. Cette idée a été formulée pour la première fois par Farnsworth et Schlier en 1958 [22]. Cette dimérisation se maintient à haute température (1475 Kelvin). Il n'y a pas de transition rugueuse pour des faces planes à des températures modérées [23].

Des ruptures de symétrie supplémentaires, permettant un abaissement d'énergie, ont été envisagées :

- ondulation (buckling) liée à un transfert d'électrons d'un atome de silicium (bas) vers l'autre (haut). En terme de chimiste, l'hybridation ne serait plus sp^3. En effet, chaque dimère possède à priori deux niveaux dégénérés peuplés à moitié. C'est une situation

typique d'effet Jahn-Teller où une levée de dégénérescence des niveaux permet de gagner encore un peu d'énergie. Sur un atome de silicium, cela se traduit par un changement d'hybridation. En effet les trois orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ étant plus hautes en énergie que l'orbitale 3s de la couche de valence du silicium, il suffit d'en exclure une de la combinaison linéaire des orbitales atomiques pour que les hybrides sp^2 aient une énergie moindre que les hybrides sp^3. Ainsi, un des atomes du dimère tend à planariser ses trois liaisons en s'enfonçant dans la surface, laissant son orbitale p_z vacante. L'autre atome remonte et porte la liaison pendante occupée hybridée sp^3 remplie en théorie des *deux* électrons. Il y a donc théoriquement un transfert de charge de l'atome inférieur vers l'atome supérieur du dimère. Le dimère est maintenant asymétrique par rapport au plan (yOz). On parle alors de gondolage de la surface, ou de "buckling" du dimère selon l'anglicisme consacré. De cette manière, on aurait l'apparition d'un gap en énergie.

- Alternance de dimères bucklés (reconstruction 2x2). Deux facteurs concourent en effet à l'alternance de dimères bucklés. Tout d'abord, les déplacements des atomes des plans sous-jacents entraˆ inent des interactions entre les dimères adjacents. En effet les atomes de silicium placés sous l'atome "haut" du dimère vont avoir tendance à s'en rapprocher, latéralement pour compenser l'éloignement vertical alors que les atomes placés sous l'atome 'bas du dimère vont avoir tendance à s'en écarter. Ces déplacements selon y induisent une *alternance* des orientations des dimères asymétriques le long d'une rangée. De plus les charges portées par les atomes du dimère créent alors un terme d'énergie électrostatique. La distribution des charges qui abaisse au maximum ce terme électrostatique est à priori la cellule (2x2). Les atomes de même type (haut ou bas) s'alternent le long des rangées de dimères et alternent aussi d'une rangée à l'autre, ce qui fait que la charge négative portée par l'atome "haut" n'a pour plus proches voisins dans les directions x et y que des charges positives portées par des atomes "bas". On a alors un ordonnancement des dipôles le long des rangées de dimères.

- Ordre à plus grande distance de ces dimères couplés. En effet, les dipôles que constituent les dimères peuvent aussi s'ordonner d'une rangée à l'autre. On peut ainsi imaginer une alternance dans les deux directions de la surface. Cela conduit les atomes qui se font face d'une rangée à l'autre à être de même type. C'est la reconstruction 4x2. En plus des interactions dipôle/dipôle, elle présente l'avantage d'accorder les déplacements des atomes sous la surface. En effet, un atome "haut" entraˆ ine les atomes sous-jacents vers le haut. Les atomes se faisant face d'une rangée à l'autre étant liés par un atome de la couche inférieure, celui-ci sera pourra plus facilement suivre la reconstruction si les atomes sont du même type.

Comme nous allons le voir, aucun de ces points ne fait l'objet d'un consensus. Nous discuterons donc essentiellement le premier point (buckling ou pas buckling) Comme l'ont montré Ihm et al. ([24]), cette transition entre dans le cadre d'un traitement de thermodynamique statistique basé sur le modèle d'Ising. La transition bucklé $-->$ non bucklé appara^comme

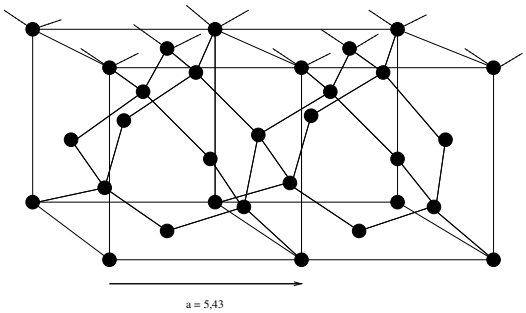

FIG. 3.1: *Vue en perspective de deux mailles d'un cristal de silicium (CFC). Le plan de la surface supérieur est un plan (100). La surface est non-reconstruite. Les liaisons rompues sont indiquées en pointillés.*

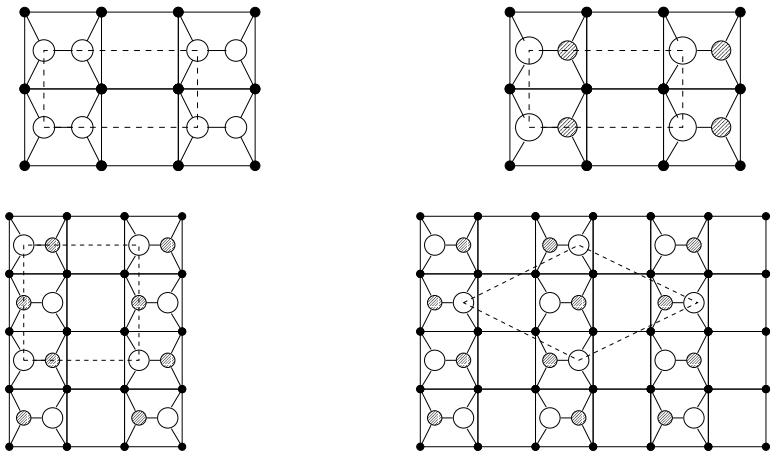

FIG. 3.2: *Vue d'en haut des deux premières couches atomiques de la surface Si(100) reconstruite. Symétriquement, asymétrique 2x1, 2x2 et 4x2.*

une transition de phase ordre-désordre du second ordre classique. La phase ordonné étant ferro ou antiferro magnétique (Les auteurs laissent les 2 possibilités ouvertes), la phase désordonnée étant paramagnétique.

3.2 Données expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées.

- Les mesures XPS ([25] ont permis de montrer que la surface (100) est semi-conductrice.

- La diffraction électronique (LEED ou low-energy electron diffraction) [26]. Ces mesures ont en particulier permis de mettre en évidence la contraction de la distance interplanaire au voisinage de la surface.

- La microscopie à effet tunnel est un moyen privilégié d'étude des surfaces. Ces études permettent toutes d'aboutir à un certain nombre de conclusions:

  - l'existence de dimères
  - L'existence d'une asymétrie de ces dimères à la température ambiante.

  Néanmoins un désaccord subsiste sur l'interprétation d'un phénomène peu courant, l'observation de structures symétriques à basse température:

  - Kondo et al ([27]) concluent à l'existence d'un état symétrique stable à basse température (20 Kelvin) et à l'existence de dimères asymétriques à haute température (110 Kelvin). Une telle observation est surprenante puisqu'on attend plutôt une une symétrisation à haute température conformément au traitement habituel de la thermodynamique statistique ([24]). Kondo et al expliquent ce paradoxe apparent par l'existence d'un couplage antiferromagnétique donc d'un ordre à basse température stabilisant les dimères symétriques. L'agitation thermique détruirait cet ordre faisant apparaître les dimères asymétriques comme plus stables. A plus haute température, les dimères seraient à nouveau symétriques, mais il ne s'agirait plus des mêmes dimères.
  - Au contraire, Yokoyama et al. [28] interprètent des résultats analogues (symétrie apparente à 5 Kelvin) comme dûs à un "flip-flop" anormal lié à une faible barrière d'activation causée par l'anharmonicité de vibration du silicium qui entraîne entre autre un trait peu commun mais bien connu, un coefficient de dilatation négatif à basse température.

Contrairement à ce que l'on pourrait espérer, les méthodes expérimentales ne permettent pas de tirer de conclusions définitives. En effet les conclusions que l'on peut tirer des observations sont tributaires d'un traitement théorique qui peut toujours être critiqué. L'exemple de la microscopie à effet tunnel est flagrant: Deux études simultanées sont concordantes au niveau des observations expérimentales mais divergent dans leur interprétation. De plus, il n'est pas possible d'être sûr que les conclusions atteintes ne soient pas dues à une impureté. Tout ceci justifie pleinement un traitement théorique.

3.3 Etudes théoriques

3.3.1 Introduction

Les études théoriques sont obligatoirement lourdes puisque cette dimérisation ne peut s'effectuer qu'en faisant intervenir plusieurs couches de silicium, ce qui permet d'amortir

les distorsions dues aux rapprochement des atomes. Dans les paragraphes qui suivent, nous passons rapidement en revue les principales méthodes utilisées. Pour chaque catégorie, nous avons choisi une ou deux étude représentatives.

3.3.2 Utilisation de potentiels effectifs

L'utilisation de potentiels semi-empiriques (ou effectifs) présente de nombreux avantages:

- Ils sont suffisamment simples pour que l'on puisse voir la relation entre la physique introduite dans ces potentiels et les résultats obtenus.
- Ils sont peu gourmands en temps de calcul, ce qui permet d'envisager de traiter un grand nombre d'atomes donc de mettre en évidence les phénomènes collectifs qui aboutissent à la structure d'une surface ou d'une interface.

Leur point faible est bien entendu le caractère peu fiable de leurs prévisions.
Un certain nombre de potentiels effectifs comme celui de Bolding et Andersen [29] permettent de retrouver la reconstruction 2x1. Toutefois ces potentiels ne permettent pas de retrouver la contraction interplanaire au voisinage de la surface.

3.3.3 Méthodes quantiques semi-empiriques

Vinchon et al. ([30]) ont utilisé une méthode de liaison forte. Ces auteurs ont utilisé un modèle à 2 orbitales (une intra et une extradimère). De cette manière, ils ont pu étudier le cas d'un transfert de charge entre orbitales. Leur conclusion est qu'il y un ordre anti-ferromagnétique à courte distance qui est suffisant pour expliquer le caractèr semi-conducteur de la surface (100) sans invoquer l'existence de dimères bucklés.

3.3.4 Méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock

Toutes les études de type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock qui ont précédé notre travail concernent de petits clusters.
Le traitement le plus simple (restricted Hartree-Fock) conduit à l'existence d'un dimère asymétrique, autrement dit au "buckling".
Redondo et Goddard ([31]) ont travaillé sur de petits clusters (9 atomes de silicium). Ils ont pris en compte la corrélation par l'intermédiaire de la méthode GVB (generalized valence bond) et de l'interaction de configuration. Ils ont montré que l'apparition du buckling mis en évidence dans les études précédentes était un artéfact de la méthode dû à l'absence de prise en compte de la corrélation.
Ces résultats ont été confirmés par B. Paulus [32] qui a utilisé un cluster de 32 atomes de silicium et a aussi pris en compte la corrélation au moyen d'une interaction de configuration ainsi que par Shoemaker et al ([33]) qui ont travaillé sur de grands clusters (jusqu'à $Si_{66}H_{52}$). Ces auteurs ont montré qu'un cluster de petite taille, par exemple Si_9H_{12} ne peut représenter correctement les propriétés d'un échantillon massif.

3.3.5 Méthodes de type DFT

Introduction

Il est essentiel de distinguer les calculs effectués sur des clusters et ceux sur des cristaux infinis. Cette distinction permet de mieux cerner les divergences entre calculs du type Hartree-Fock (effectués sur des clusters) et calculs DFT.

Utilisation des conditions aux limites périodiques

Roberts et Needs ([34]) ont utilisé des pseudo-potentiels avec conservation de la norme. Ces auteurs concluent que la forme stable est une suite de dimères alternés. Ramstad et al. ([35]) ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA). Ces auteurs ont utilisé des pseudo potentiels avec conservation de la norme.

Une étude récente de Stekolnikov et al. ([36]) utilise le code VASP et utilise des potentiels (ultra-doux sans conservation de la norme) du type Vanderbilt. Ces auteurs concluent que non seulement il y a une rupture de symétrie mais que de plus, les dimères sont alternés. En ce qui concerne la surface 100, cette étude arrive aux mêmes conclusions que Ramstad et al., ce qui tend à montrer que les conclusions dépendent de la méthode utilisée mais peu de la variante (pseudo-potentiels par exemple).

Dans une étude récente de DFT, Paz et al ([37]) concluent que les interactions entre dimères sont responsables du buckling.

Calculs sur des clusters

Hess et Doren ([38]) ont effectués des calculs sur de petits clusters (Si_9H_{12} et ont conclu à l'existence d'un buckling dans ces conditions contrairement aux conclusions atteintes par les méthodes post Hartree-Fock sur ces clusters. Gordon et al. ([39]) ont fait remarquer qu'on ne peut en déduire que les méthodes de types post Hartree-Fock ne marchent pas car dans ce type de cluster, il n'est pas du tout évident que le buckling existe.

3.3.6 Monte-Carlo quantique

Dans une étude récente, Healy et al. ([40]) ont effectué une étude de Monte-Calo quantique sur des clusters de relativement grande taille ($Si_{15}H_{16}$ et $Si_{21}H_{20}$). Ces auteurs sont partis de configurations optimisées préalablement par un calcul DFT. Leur conclusion est que les interactions entre dimères jouent un rôle essentiel pour stabiliser les structures bucklées. Les structures bucklées sont trouvés plus stables en énergie quoiqu'à un degré moindre que ce que laissent supposer les calculs DFT.

3.3.7 Conclusion provisoire

La discussion n'est pas simple car souvent le même résultat est obtenu à partir de méthodes ultra simplifiée (RHF par exemple) et par des méthodes très sophistiquées (DFT). Comme le nombre de variables est grand (taille du cluster, corrélation, fonctionnelle, etc...), il est assez difficile de savoir si un calcul simple marche parce qu'il referme l'essentiel de la physique ou parce qu'il contient plusieurs erreurs qui s'annulent. Les nombreuses études récentes, et même si elles n'ont pas permis d'aboutir à un consensus, ont permis de cerner le problème : schématiquement comme l'ont noté Paz et al.([37]), on peut distinguer d'une part une approche de chimie quantique utilisant des méthodes de liaison forte ou des méthodes de type Hartree-Fock ou post Hartree-Fock. et d'autre part une approche plutôt issue de la physique utilisant des méthodes de type DFT.
Le problème est de savoir, si comme l'ont écrit Hess et Doren [38], les méthodes multiconfigurationnelles (MCSCF) n'identifient pas de manière fiable la structure d'énergie minimum car ne contenant pas de corrélation dynamique. Au contraire, Gordon et al. [39] pensent que la corrélation dynamique ne joue aucun rôle.
Une autre question encore ouverte est la fiabilité des études de cluster (qu'il s'agisse de DFT ou de post Hartre-Fock). Comme l'ont noté Gordon et al., si le moteur du buckling est l'interaction entre dimères, un cluster Si_9H_{12} est inadapté pour conclure à la présence ou à l'absence de buckling.

3.4 Notre étude: Hartree-Fock périodique

3.4.1 Introduction

Afin de mettre en évidence les conclusions liées à l'emploi des conditions aux limites périodiques, nous avons entrepris une étude périodique Hartree-Fock basée sur l'emploi du programme CRYSTAL [41].

Nous avons travaillé avec un Hamiltonien Unrestricted Hartree-Fock pour décrire les systèmes à couche ouverte du dimère. Ce programme est gourmand en mémoire et en temps CPU. Aussi avons nous dû limiter la taille de notre supercellule tout en respectant les 2 contraintes:

- pouvoir prendre en compte 2 dimères.
- traiter 4 couches de silicium.

Dans un premier temps, nous avons essayé de nous affranchir de la deuxième contrainte. fixant les distances Si-Si sauf celles de surface. Comme celà était prévisible, nous n'avons pu former de réel dimère: La distance Si-Si ne descend pas en dessous de 3,38 Å. En effet, comme nous l'avons vu, la reconstruction de la surface (100) de silicium implique un plus grand nombre d'atomes. Le meilleur compromis nous a semblé être l'utilisation d'une approche SP ('single parameter') qui permet d'exprimer les déplacements de l'ensemble des atomes de silicium en fonction d'un seul paramètre les déplacements obtenus par une

l'étude périodique DFT de Roberts et Needs [34]. Plusieurs arrangements de spin ont été considérés. Le dimère peut ainsi être couche fermé, ou bien couche ouverte triplet ou encore couche ouverte antiferromagnétique.

3.4.2 Analogie avec le silylène

Nous avons cherché une analogie avec le silylène SiH_2 qui a un atome de silicium avec 2 électrons disponibles. Nous avons effectué des calculs avec Gaussian [42] sur le radical isolé. Il s'agit d'un système largement étudié. L'état singulet est plus stable que l'état triplet de 0,91 eV. Cette ordre se retrouve dans les calculs récents (1,02 eV d'après Pople et 0,84 eV par une méthode hybride DFT-Hartree-Fock) Nos propres calculs permettent de retrouver l'état singulet comme état fondamental mais avec une différence plus faible: 0,63 eV si l'on utilise la fonctionnelle de Perdew et 0,35 eV au niveau MP2.

La dimérisation entre 2 silylène SiH_2 est exothermique (1,73 eV) et correspond à la formation d'une molécule isolobale à l'éthylène. La différence essentielle est que la liaison Π du dimère $H_2Si{=}SiH_2$ est faible. beaucoup plus faible que dans l'éthylène. Dans le cas limite d'une liaison Π infiniment faible, on peut visualiser cette liaison comme correspondant à à un état métallique au lieu d'un état isolant (analogue d'une liaison Π).

3.4.3 Calculs périodiques

Restricted Hartree-Fock

Les calculs Restricted Hartree-Fock périodiques du modèle symétrique sont en accord avec les calculs DFT de Roberts et Needs avec une énergie de dimérisation d'environ 50 kcal et une distance Si-Si courte (2,17 Å) ce qui nettement plus court que la distance recentrée dans le silicium massif (2,35 Å) et est cohérent avec l'image d'une double liaison.

Unrestricted Hartree-Fock

Les calculs UHF diffèrent des précédents par une liaison du dimère plus longue (2,43 Å) et un gain d'énergie associé ła reconstruction. Le triplet représente un gain de 56 kcal par rapport à la surface non reconstruite au niveau SCF et 64 kcal au niveau Perdew91.
Nous avons alors élargi la taille de la cellule de nos calculs périodique afin de considérer d'autres arrangements de spin. Notre meilleur résultat est un arrangement antiferromagnétique dans un dimère et le long d'une rangée de dimères. Le système est un semi-conducteur. (gap de 0,25 eV)

3.4.4 Calculs sur les clusters

Objectifs

Nous avons voulu confronter les résultats obtenus avec ceux obtenus par un calcul sur des clusters pour préciser

- rôle des contraintes
- symétrie
- comparaison des distances interatomiques
- rôle des charges

Résultat des calculs

- Au niveau RHF, les isomères symétriques et asymétriques ont la même énergie.
- au niveau SCF, le triplet est plus stable de 25,6 kcal. La correction de Perdew91 reduit cette différence à 1,4 kcal mais il y a encore buckling La correction MP2 élimine le buckling. Le singulet (antiferromagnétique) est 2 kcal/mol en dessous du triplet.

3.5 Calculs DFT avec le VASP

Nous avons travaillé dans des conditions minimales pour pouvoir ultérieurement déposer de l'eau et/ou de l'oxygène. 40 atomes Si répartis en 5 couches de 8 (dont 3 couches mobiles) et 16 atomes H fixés. Peu de vide (le vide coûte cher). Nous sommes donc dans les conditions très limites. Nous avons travaillé avec un cube de 10,94 Å de coté. Pour réduire les effets parasites dus à l'emploi des conditions aux limites périodiques, nous avons travaillé avec une section de côté $2d\sqrt{2}$. Nous avons choisi de travailler en GGA mieux adapté aux surfaces. Nos résultats sont conformes aux conclusions des diverses études DFT qui nous ont précédé: La forme stable de la surface est constituée de dimères bucklés alternés. Notre système minimum est donc suffisant pour passer au stade suivant.

La différence d'altitude entre atomes hauts et atomes bas est considérable: 0.76 Å. Notre configuration finale qui sera notre point de départ pour l'oxydation est représentée sur la figure 3.3.

La reconstruction 4x2 impliquant une alternance des orientations des dimères d'une rangée à l'autre a été calculée aussi malgré le nombre important d'atomes nécessaires pour cet modélisation. Le gain d'énergie par rapport à la reconstruction 2x2 n'est plus que 0.014 eV pour 4 dimères soit 0.0035 eV par dimère.

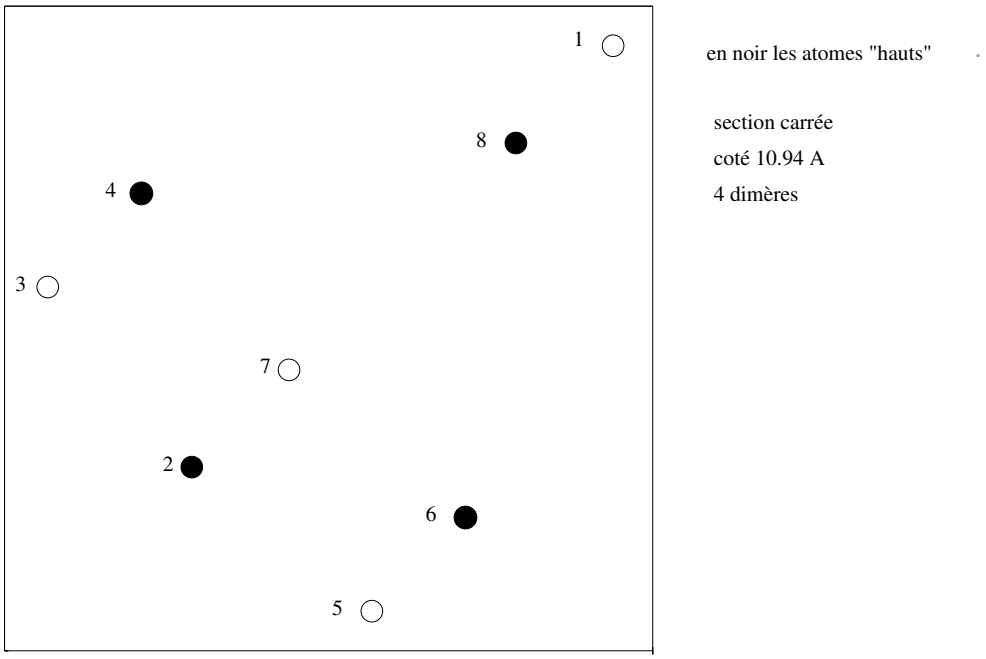

FIG. 3.3: *Si 100 reconstruite 2x1*

3.6 Conclusions

Le traitement Hartree-Fock *périodique* constitue la spécificité de cette étude qui reste unique en son genre. Nous avons abouti à un état symétrique de la surface impliquant un arrangement anti-ferromagnétique 2x2 des électrons des liaisons pendantes.

- La fonction d'onde optimale est de type 'couche ouverte', antiferromagnétique.
- Les dimères sont symétriques sur une surface parfaite.
- Ils peuvent être asymétrique près de défauts, si la surface est contrainte, ou bien encore si la surface est chargée, en particulier négativement.

Ces résultats sont compatibles avec l'interprétation déjà mentionnée de l'étude de microscopie à effet tunnel à très basse température (20 Kelvin) [27].

L'étude DFT que nous avons conduit pour compléter ces résultats aboutit, elle, à une reconstruction asymétrique. Les différences d'énergies associées vont en diminuant fortement. Notamment la reconstruction 4x2 ne représente pas un gain suffisant pour nécessiter d'être considérée dans cette étude.

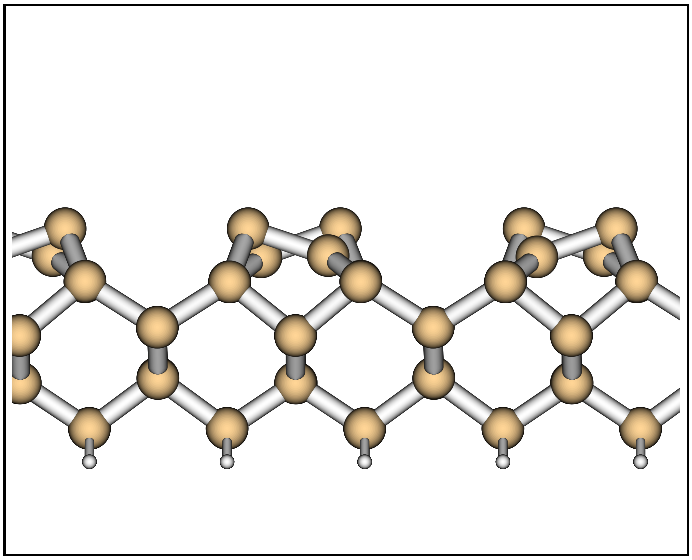

FIG. 3.4: *Si (100) reconstruite 4x2*

Chapitre 4

OXYDATION SECHE ET HUMIDE DE LA SURFACE Si(100)

4.1 Introduction

L'adsorption de l'eau sur la surface (100) de silicium est indissociable de l'étude de l'oxydation. En effet l'hydrogène est toujours présent dans les dispositifs de préparation. On est donc amené à une étude simultanée des 3 éléments Si, O et H.

4.2 Etudes antérieures

4.2.1 Généralités

De l'abondante littérature consacrée à la réaction de l'eau avec le silicium, je ne discuterai que quelques aspects des publications récentes:

- La dissociation de l'eau en surface.
- Les interactions entre fragments.
- La formation d'îlots hydroxylés.

4.2.2 Etudes expérimentales

La première étape de l'oxydation par l'eau est l'adsorption d'une espèce à coefficient d'adsorption égal à 1 sur la face (100) [43]. Ce coefficient de collage de la molécule d'eau reste égal à 1 tout au long de cette adsorption. C'est une valeur anormalement élevée traduisant l'absence de barrière énergétique à l'adsorption. Cette très forte valeur (maximale) est aussi une particularité de la face (100) par rapport aux autres surfaces de silicium. La croissance de l'oxyde en îlots suggère que cette espèce est très mobile car faiblement liée à la surface (-0.06 eV entre 137 et 412 Kelvin [44]). Cette espèce ne peut être que H_2O sous

forme moléculaire.
L'adsorption de l'eau à température ambiante conduit à la dissociation en groupes H et OH.
L'étude de l'adsorption de H_2O sur Si(100) par microscopie à effet tunnel (STM) [45] nous montre des îlots d'adsorbats dont le point de départ est un dimère manquant. La forme en L de ces îlots indique une anisotropie de croissance privilégiant deux directions : celle des rangées de dimères et sa normale dans la surface. Les dimères sont oxydés un par un, les deux liaisons pendantes disparaissant simultanément, conformément au modèle de la décoration. Parfois cette double saturation est observée sur des atomes de dimères voisins par une diagonale. A fort taux de recouvrement, il reste sur la surface quelques points brillants qui sont les sites inoccupés. La stabilité remarquable de ces points brillants indique que la dissociation de la molécule d'eau *ne peut* se produire sur une liaison pendante unique. Ces liaisons pendantes sont *en mouvement*. Elles oscillent entre les deux extrémités des dimères entre les intervalles de mesure (12 secondes).
En plus de la dimérisation, les marches sont conservées sur la face (100), ainsi que sur une surface vicinale inclinée de 4 degrés. Les sites inoccupés y sont alors distribués aléatoirement comme sur la surface nominale, indiquant que les marches ne sont pas plus actives que les dimères des terrasses. [46].

L'affinité toute particulière de H_2O pour la face (100) est telle qu'un cristal cylindrique de silicium exposé à basse température peut subir des reconstructions de surface pour créer des facettes (100)

Notons également que Hossain et al ([**?**]) font jouer un rôle essentiel à l'adsorption de la molécule d'eau dissociée dans l'apparition des défauts C (dimère manquant) sur la surface 100. Ils interprètent leurs images STM en considérant que les 2 fragments ne sont pas attachés à 2 atomes de silicium d'un même dimère mais à 2 atomes appartenant à 2 dimères voisins.

4.2.3 Etudes théoriques

Dissociation de l'eau en fragments

Konecny et Doren [47] ont étudié par DFT un cluster Si_9H_{12}. Ils concluent que la molécule se dissocie sans barrière d'activation en fragments H et OH.

Akagi et Tsukada [48] ont utilisé une méthode DFT avec une base d'ondes planes pour montrer que la dissociation de l'eau sur la surface (100) était sans doute un phénomène coopératif mettant en jeu plusieurs molécules d'eau.

Ce mode d'adsorption a été confirmé par d'autres études théoriques dont celle de Cho et al [49]. Ils utilisent un modèle périodique de la surface avec la méthode DFT GGA . La cellule de base est une cellule 2x2 permettant à ces auteurs l'étude de deux taux de recouvrement : 0,25 et 0,5 ML. Lorsque une seule molécule d'eau est adsorbée sur l'atome "bas" d'un dimère, l'exothermicité de cette réaction vaut alors 0,57 eV. Lorsque deux molécules

d'eau sont adsorbées sur les atomes bas de deux dimères contigus, l'exothermicité descend à 0,53 eV par molécule d'eau. Ces énergies sont comparées à celles de l'adsorption dissociative. Celle-ci varie entre 2,37 eV pour 0,25 ML à 2,42 eV pour 0,5 ML. Les auteurs notent que l'angle de buckling des dimères de la surface est nul dans le cas de l'adsorption dissociative et diminue par rapport à la surface nue dans le cas de l'adsorption moléculaire, passant de 18 à 12 degrés.

Mobilité de l'eau adsorbée

Vittadini et al publient en 1993 et 1995 deux études de la diffusion des fragments de l'eau sur une surface Si(100) reconstruite. La première concerne l'hydrogène [50], la deuxième le fragment hydroxyl [51]. Toutes deux sont réalisées grâce à la méthode de Car-Parrinello et sont basées sur l'approximation LDA (Local Density Approximation). Le modèle est périodique dans les trois dimensions de l'espace, constitué de groupes de 6 couches planes de silicium séparés par un vide de 9 angstroms. La reconstruction inhérente à la diffusion est trouvée très importante par les auteurs. Ces auteurs concluent que les fragments sont peu mobiles: Les énergies d'activation de diffusion des fragments sont reportées dans le tableau suivant :

fragment	intra-dimère	intra-rangée	inter-rangée
H	1,1 eV	1,3 eV	1,8 eV
OH	0,9 eV	1,5 eV	1.8 eV

TAB. 4.1: *énergies de diffusion des fragments de l'eau sur la surface de silicium (100) [51, 50]*

4.2.4 Conclusion de l'étude bibliographique

Donc on peut dire qu'il est établi que dès les faibles températures (80 Kelvin), l'eau a une forte affinité pour la face (100) et que la dissociation de l'eau en surface est fortement exothermique.
Les étapes de l'oxydation d'une surface de silicium sont l'adsorption de molécules H_2O (physisorption ou chimisorption) puis leur dissociation suivie de l'insertion du ou des atomes d'oxygène entre deux atomes de silicium. Par contre restent ouvertes:

- Le mécanisme de dissociation de l'eau adsorbée. (avec ou sans barrière d'activation)

- La disposition des fragments (sur un même dimère ou sur 2 dimères adjacents)

- l'origine des îlots hydroxylés.

4.3 Détails techniques

4.3.1 Choix techniques

Comme je l'ai indiqué dans le chapitre 2, le VASP (Vienna ab initio simulation package) résout les équations de Kohn-Sham en utilisant une base d'ondes planes. L'optimisation de la géométrie atomique est effectuée par une méthode de gradient conjugué de l'énergie totale à volume constant. Le système est considéré comme étant à l'équilibre quand les forces de Hellmann-Feynmann sont inférieures à 50 meV/Å.

Les calculs VASP mettant en jeu de l'oxygène sont très coûteux. En effet l'utilisation des potentiels les plus doux pour l'oxygène entraîne plusieurs types d'erreurs [52]:

- La géométrie des atomes interstitiels d'oxygène n'est pas correcte.

- La stabilité des variétés de cristobalite n'est pas correctement représentée: La variété idéale Fd3m est trouvée plus stable que la forme tétragonale observée expérimentalement.

J'ai donc été contraint d'utiliser un potentiel relativement dur, la valeur de la coupure pour les ondes planes étant 400 eV. J'ai travaillé avec une supercellule comprenant 28 atomes de silicium répartis sur 7 couches, les 3 plus proches de la surface étant autorisées à relaxer. Les dimensions latérales de la boîte sont fixes. Par contre la boîte contient une couche de vide permettant les mouvements verticaux des atomes. La boite de simulation a donc les dimensions 7,74 Å * 7.74 Å* 21,882 Å. La couche de vide est alors de 12,70 Å.

D'une manière générale, on a le choix entre une description fine de la zone de Brillouin et un l'utilisation d'une grande cellule dans l'espace réel. Le volume de la zone de Brillouin et celui de la supercellule sont reliés par:

$$\Omega(zB) = \frac{(2\Pi)^3}{\Omega(supercellule)} \tag{4.1}$$

Comme le temps de calcul varie comme le nombre de points dans l'espace k mais comme la puissance 3 du volume de la cellule, le choix habituel est.

* cellule de taille minimum

* beaucoup de points k.

Pour les solides avec défauts, ce n'est pas possible. Il nous faut une grande supercellule avec beaucoup de points k. J'ai utilisé un échantillonnage de 5 points k sur une grille de Monkhorst Pack de maille 3x3x1.

4.3.2 Etalonnage

J'ai indiqué plus haut qu'une des motivations de cette étude était d'obtenir des valeurs fiables de l'énergie. Le premier problème qui se pose est celui de l'étalonnage. Le calcul direct de la variation d'énergie associée à:

$$Si_nO_m \ + \ O \Longrightarrow Si_nO_{m+1} \tag{4.2}$$

n'est pas la méthode la plus adaptée. En effet, dans le VASP le zéro est une énergie atomique (calculée pour un atome simplifié sans état de spin). Pour calculer le véritable état de référence atomique, on serait amené à imposer un état de spin et à calculer l'énergie de l'atome dans une grande cellule pour éviter les effets parasites des conditions aux limites. De plus, les méthodes de DFT ne sont pas très précises pour ce genre de calculs. Nous avons préféré utiliser une réaction de dismutation ne mettant en jeu que des espèces solides.

$$Si_nO_m \ \Longrightarrow Si_{n-\frac{m}{2}} + \frac{m}{2}SiO_2 \tag{4.3}$$

De cette manière, on obtient l'énergie de l'échantillon Si_nO_m par rapport au domaine biphasé Si-SiO_2, valeur qui est bien connue 7,30 eV ([53]).

4.4 Oxydation d'une surface non hydrogénée

4.4.1 Silicium massif

J'ai calculé l'exothermicité de l'oxydation du silicium massif. A volume constant, en considérant un échantillon de 16 atomes de silicium, on trouve une enthalpie de dissolution égale à -4,96 eV tandis qu'à pression constante, cette valeur est -5,17 eV. Cette valeur est nettement plus élevée que celle publiée par Capron et al (-5,58 ev), ce qui s'explique par la différence de concentrations en oxygène.

4.4.2 Oxydation en surface par un seul atome d'oxygène

oxydation d'un dimère

Après relaxation, j'ai obtenu la configuration représentée figure 4.1. Le buckling est conservé, quoique diminué en amplitude passant d'environ 1 Å à 0,6 Å. En effet, l'angle de buckling du dimère nu est 20,3 degrés alors que celui du dimère oxydé est 14,3 degrés.

Les longueurs des 2 liaisons Si-O sont 1,60 Å (avec l'atome Si en position basse) et 1,74 Å. La distance Si-Si est 3,2 Å . L'angle SiOSi est de 146 degrés. Cet angle est donc beaucoup plus faible que celui observé dans les solutions interstitielles d'oxygène dans le silicium massif ([52]), mais se rapproche des angles observés dans la silice.

Cette réaction est exothermique, la variation d'enthalpie est -6,4 eV (référence O). C'est un chiffre un peu supérieur en valeur absolue à celui trouvé pour l'oxydation du silicium massif (5,6 eV): [52].

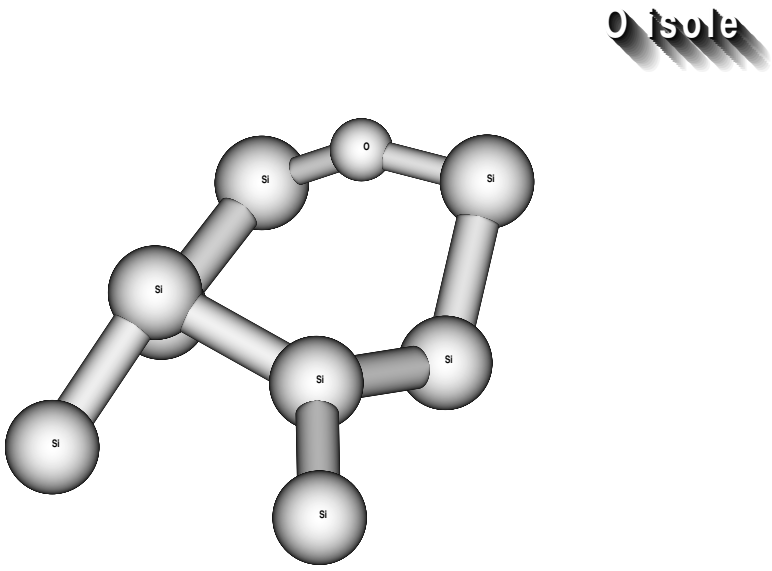

FIG. 4.1: *Insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison d'un dimère.*

Fixation par un seul atome de silicium

Une autre possibilité est la fixation par un seul atome de silicium qui fournit une liaison Si-O un peu plus courte (1,54 Å au lieu de 1,6 Å)

La formation de cet oxyde est moins exothermique que celle étudiée dans le paragraphe précédent. (-5,3 eV). L'angle de buckling résiduel est très voisin: 13,6 degrés.

Discussion de la structure epoxy

On n'a donc pas trouvé de tendance à la formation d'une structure époxy (cycle à 3 atomes) parfois mentionnée dans la littérature.

Influence de la distance à la surface

Je suis parti d'une surface reconstruite avec buckling puisque nous sommes en DFT. Dans un premier temps, je n'ai considéré que la présence d'un seul atome d'oxygène par super-cellule. J'ai donc placé un atome d'oxygène entre les 2 atomes de silicium.

J'ai placé l'atome d'oxygène à des distances croissantes de la surface. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2. On constate qu'après 5 couches, on retombe sur la valeur

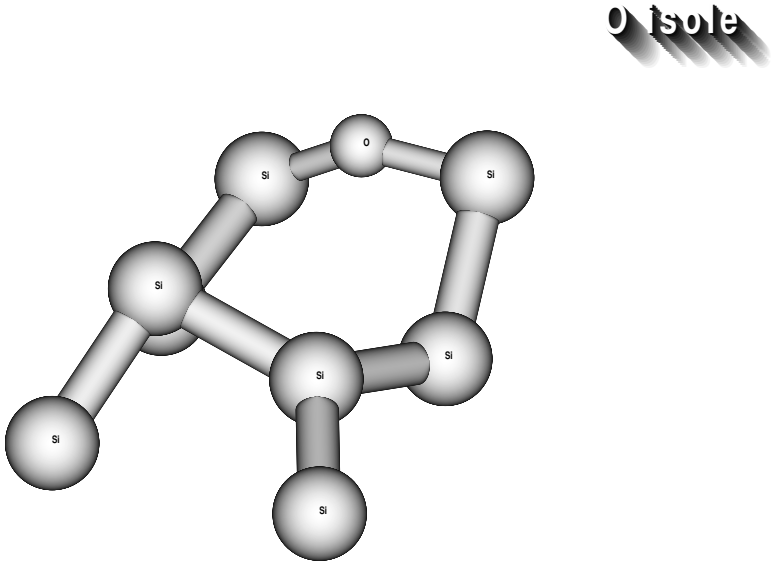

FIG. 4.2: *Fixation d'un atome d'oxygène par un seul atome de silicium.*

trouvée pour l'échantillon massif.

TAB. 4.2: *Exothermicité en fonction de la profondeur en eV.*

1	2	3	4	5
-6,38	-6,08	-5,82	-5,64	-5,20

4.4.3 Surface monohydrogénée

J'ai représenté sur la figure 4.3 la structure de départ. Les atomes H ont fait disparaître le buckling. L'oxydation d'une telle surface est moins exothermique qu'une surface bucklé: -6,26 et -6,07 eV pour les 2 premières couches à comparer aux valeurs -6,38 et -6,08 eV trouvé pour la surface bucklée. Il est à noter que dès la deuxième couche, l'influence de l'hydrogène a disparu. L'enthalpie de réaction est la même, soit -6,08 eV.

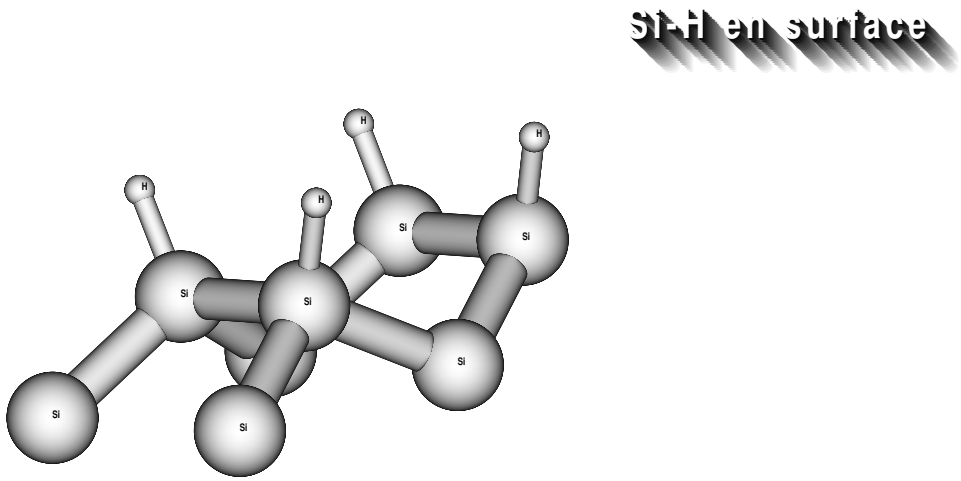

FIG. 4.3: *surface Si 100 non bucklée et hydrogénée*

4.4.4 Discussion de la nature des interactions

Face à l'abondance de résultats expérimentaux et théoriques, il est utile de disposer d'une modélisation simple reproduisant l'essentiel des résultats disponibles pour l'oxydation du silicium. Le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer consiste à généraliser le concept d'énergie de liaison utilisé pour les molécules covalentes en phase gazeuse. C'est le modèle proposé par Araujo [54]. Dans ce modèle (que nous appellerons approximation 0), le processus d'oxydation revient à casser une liaison Si-Si et à créer deux liaisons Si-O. Si le modèle était strictement correct, l'enthalpie de la réaction 4.4:

$$O(gaz) \ + nSiO_x \rightarrow nSiO_{x'} \tag{4.4}$$

avec x'-x = 1/n serait identique à l'enthalpie de la réaction:

$$O(gaz) \ + \frac{1}{2}Si \rightarrow \frac{1}{2}SiO_2 \tag{4.5}$$

qui est une grandeur bien connue expérimentalement: -7,3 eV [53]. Comme nous l'avons vu plus haut, cette approximation donne un ordre de grandeur mais les valeurs observées peuvent différer de 2 eV. Deux effets se conjuguent pour nuancer l'approximation zéro [52, 55, 56]:

- Un terme élastique qui rend les choses plus difficiles pour l'insertion d'un atome d'oxygène dans le silicium diamant alors qu'il facilite l'insertion d'un atome d'oxygène dans une lacune oxygène d'un réseau de silice.

- Un terme chimique qui ne dépend que de l'environnement immédiat.

Nos résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante:

- L'oxydation d'un dimère hydrogéné est 0,12 eV moins exothermique que celle d'un dimère bucklé non hydrogéné.

- La contrainte consistant à maintenir le volume constant se fait sentir jusqu'à la cinquième couche.

Pour vérifier que ce modèle est raisonnable, nous avons repris les configurations dont les énergies sont reportées dans le tableau 4.2 et nous avons enlevé l'oxygène sans laisser le réseau relaxer. De cette manière, nous avons une mesure de la contribution élastique due à la déformation du réseau (plus la disparition de la liaison Si-Si) en soustrayant à chaque énergie du réseau déformé l'énergie du réseau initial. Nous pouvons également évaluer la contribution chimique en soustrayant la contribution élastique (positive) de l'enthalpie de réaction (négative). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.3:

TAB. 4.3: *Contribution en fonction de la profondeur en eV.*

couche	1	2	3	4	5
déformation	1.115	0.93	1.09	1.365	1,78
terme chimique	-7,49	-7,01	-6,91	-7,01	-6,98

On constate que pour les couches 2 à 5, l'énergie est remarquablement constante: 6,96 ± 0,05 eV. Le cas de la première couche (oxygène au milieu d'un dimère) est à part pour deux raisons. D'une part, le terme élastique que nous avons calculé est très grand car il comprend un terme dû à la disparition du buckling. D'autre part le terme chimique dépend du voisinage des atomes de silicium entourant l'atome d'oxygène. Chacun des deux atomes de silicium entourant l'atome d'oxygène est lui même entouré de trois atomes de silicium, en surface, chaque atome n'est entouré que de deux atomes de silicium.

4.5 Adsorption de l'eau

4.5.1 Adsorption moléculaire

Adsorption moléculaire sur la surface nue

L'adsorption moléculaire de H_2O peut avoir lieu sur un site pauvre en électron, via le doublet de l'atome d'oxygène. Rappelons que l'atome inférieur du dimère est le site le plus pauvre en électron de la surface. La molécule de H_2O se lie par l'atome d'oxygène, à une distance de 2,02 Å de cet atome de silicium. Le plan molécule est orientée parallèlement à la surface. Le moment dipolaire de la molécule est orienté perpendiculairement à la liaison du dimère. La variation d'énergie induite par ce mode d'adsorption vaut 0,67 eV pour le modèle de surface.

La géométrie de molécule est faiblement modifiée par cette adsorption. De même la géométrie de la surface est proche de la géométrie de la surface nue. L'asymétrie de la reconstruction de la surface de silicium est conservée. En effet, l'angle de buckling du dimère nu est 17,9 degrés alors que celui du dimère portant la molécule d'eau est 13,5 degrés. L'angle SiSiO est proche de 90 degrés (98.3 sur le modèle de surface et 90.8 sur le modèle moléculaire Si_2H_4) La longueur de la liaison du dimère augmente, passant de 2.33 Å à 2,40 Å pour le modèle périodique. Cela indique un affaiblissement de la liaison du dimère.

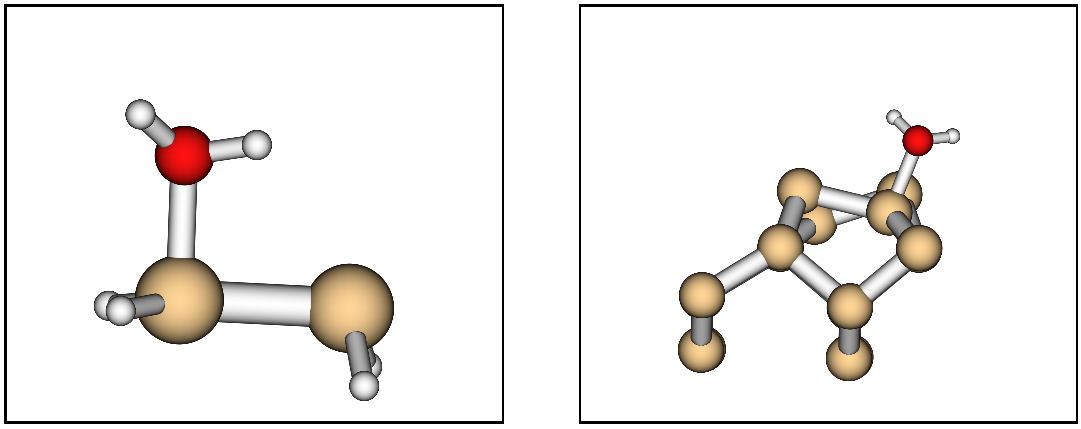

FIG. 4.4: *Vues des modèles moléculaire et périodique de l'adsorption moléculaire.*

Le fait que cette adsorption ne modifie que faiblement les géométries des réactifs permet d'envisager que cet adsorbat soit très mobile, ce qui est compatible avec les données expérimentales. Cette énergie est en accord avec les résultat les études théoriques similaires [47, 57].

4.5.2 Adsorption moléculaire sur la surface hydrogénée

La surface Si(100) monohydrogéné est hydrophobe. Nous avons vérifié ce fait expérimental par un calcul de l'adsorption moléculaire H_2O sur un modèle de cette surface (fig 4.5). La molécule d'eau se positionne entre les rangées de dimères et profite d'une faible interaction avec les atomes d'hydrogène de la surface. Ce mode d'adsorption est particulièrement peu exothermique (0.023 eV), confirmant la faible affinité de la molécule d'eau pour la surface Si(100) monohydrogénée.

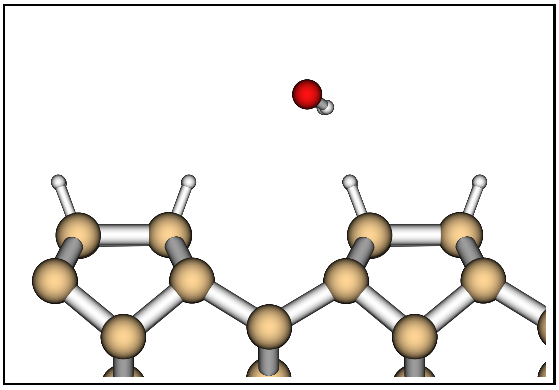

FIG. 4.5: *Vue du modèle d'adsorption moléculaire sur la surface monohydrogénée.*

Adsorption moléculaire sur la surface oxydée

Afin de comprendre la croissance en îlot de l'oxyde sur la surface Si(100), j'ai calculé l'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau sur un site oxydé au préalable. J'ai choisi un modèle où la liaison du dimère est oxydée par un atome d'oxygène, puis j'ai placé une molécule d'eau sur le même site que la molécule occupe sur la surface nue. L'énergie d'adsorption augmente alors fortement passant de 0.667 eV à 1.215 eV. Ce gain de 0.548 eV est réduit à 0,417 eV si l'oxygène n'est pas entre 2 dimères. On peut expliquer ce renforcement de la liaison doublet-Si électrophile par la diminution de l'énergie électrostatique.

Ce calcul, original, permet d'expliquer la croissance en îlot de l'oxyde sur la surface Si(100). En effet, la présence d'un précurseur moléculaire mobile et dont l'énergie d'adsorption augmente avec le taux d'oxydation permet de concevoir le devenir d'une molécule d'eau sur la surface. La molécule est tout d'abord adsorbée sur la surface nue. Elle y est faiblement liée. Elle peut alors se déplacer de site en site jusqu'à rencontrer un site où son énergie d'adsorption est plus forte. Ce site est, comme nous l'avons prouvé, déjà préoxydé. Le temps de résidence de la molécule d'eau augmente alors. La probabilité de dissociation de la molécule d'eau augmente donc sur ce site du fait de la présence prolongée de la molécule. Cela favorise la croissance en îlots.

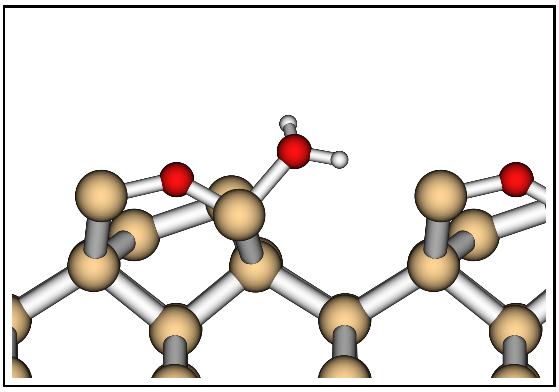

FIG. 4.6: *Vue du modèle d'adsorption moléculaire sur la surface oxydée.*

4.5.3 Adsorption dissociative

L'adsorption dissociative donne lieu a plusieurs types de produits selon que la dissociation est totale ou pas. Ainsi fragmenter H_2O en H et OH conduit sur un dimère au dimère "décoré". Ce mode d'adsorption présente une exothermicité de 2,38 eV par rapport à la surface nue et une molécule d'eau isolée. Il est donc nettement plus exothermique que l'adsorption moléculaire qui, elle, n'est exothermique que de 0.67 eV.

Quand on considère plusieurs dimères, la dissociation peut se produire sur deux dimères contigus dans une même rangée, ou entre deux rangées. Chaque dimère porte alors soit un atome d'hydrogène, soit un groupe hydroxyl, la deuxième liaison pendante restant vide.

Si on poursuit la dissociation en fragmentant OH en O et H, l'atome d'oxygène peut alors oxyder la liaison du dimère ou une des liaisons arrières. Nous avons étudiés ces cas. Le premier est plus exothermique que le second d'environ 0,5 eV.

Décoration d'un dimère

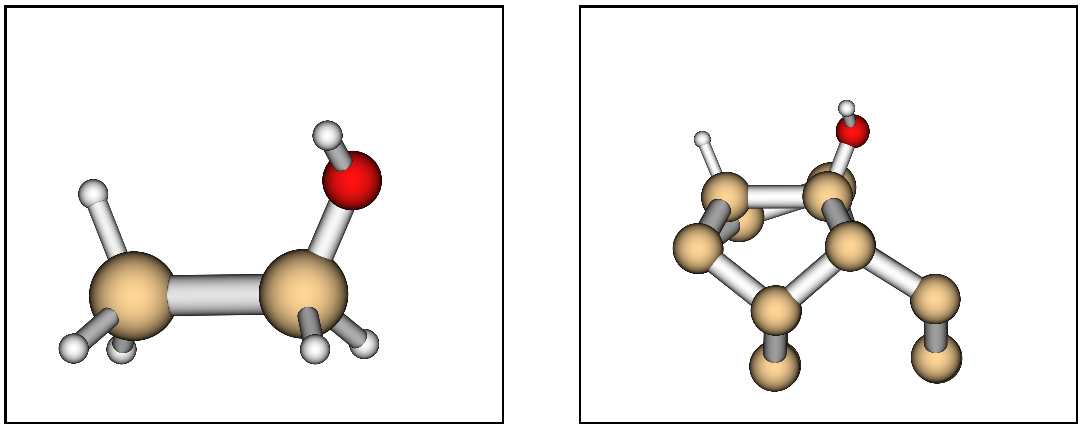

FIG. 4.7: *Vues des modèles moléculaire et périodique de l'adsorption dissociative.*

La décoration du dimère conduit à un dimère symétrique. L'asymétrie de la reconstruction n'est donc pas conservée. En effet l'angle de buckling du dimère oxydé vaut 0,25 degrés alors que celui du dimère nu est 17,8 degrés.
L'angle SiSiO est proche de 109,5 degrés (111 bulk 114 cluster). La longueur de la liaison du dimère augmente encore et passe à 2,43 Å. La longueur de la liaison Si-O vaut 1,67 Å. L'atome d'hydrogène directement lié à un des deux atomes de silicium de la surface est à une distance de 1,49 Å. La différence d'énergie avec notre état de référence (modèle de surface + une molécule d'eau isolée) vaut 2,38 eV. Cette énergie est en accord avec les résultat les études théoriques similaires [47, 57].

Décoration de deux dimères

La molécule d'eau peut se dissocier sur deux dimères contigus. J'ai choisi de n'étudier que les cas où les deux dimères appartiennent à une même rangée. Hormis le cas précédent où la molécule se dissocie sur un seul dimère, il y a deux possibilités selon que les fragments sont du même côté du dimère ou non.
Ces deux modèles sont moins exothermiques que le modèle de décoration d'un seul

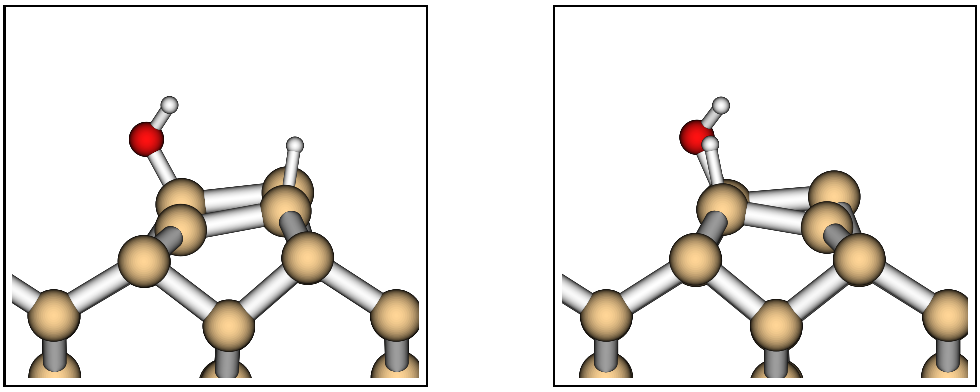

FIG. 4.8: *Vues des modèles d'adsorption dissociative sur deux dimères.*

dimère, tout en restant énergétiquement favorable et plus exothermique que l'adsorption moléculaire.

Le cas où les deux fragments sont du même côté des dimères est le plus favorable avec une exothermicité de 2.19 eV, contre 2,01 eV pour le cas où les fragments sont sur deux extrémités opposés des dimères. L'angle de buckling diminue comme dans le cas de la décoration sans pourtant atteindre des valeurs aussi faible que dans le cas d'un seul dimère. Cet angle varie entre 4 et 10 degrés. Il est plus faible pour le dimère portant OH que celui pour le dimère portant H. Il est interressant de remarquer que le cas où les fragments ne sont pas côte à côte conduit à une surface où les buckling ne sont plus alternés.

4.6 Comparaison avec les résultats antérieurs

Nos résultats sont en accord avec les données fournies par les études antérieures. En particulier l'énergie associée à l'adsorption moléculaire de H_2O coïncide avec les exothermicités des autres études. La longueur SiO dans notre modèle est aussi proche de la moyenne des autres valeurs.

méthode	E_{ads}	$\widehat{buckling}$	dSiO	$\widehat{SiOH}$	$\widehat{SiSiO}$	référence
DFT cluster	0,24-0,61	16,4	2.23	118	95	[47]
DFT cluster	0,3-0,9					[57]
DFT slab	0,68		1,9			[48]
DFT slab	0,57	12	2,12			[49]
DFT slab	0,667	13,5	2,02	110-117	98,3	notre étude

TAB. 4.4: *Adsorption moléculaire. Les énergies sont en eV, les distances en angstroms et les angles en degrés.*

Dans le cas de la décoration d'un dimère consécutive à la dissociation de la molécule d'eau, les valeurs obtenues dans cette étude sont en bon accord avec les valeurs des études antérieures. L'exothermicité obtenue est au centre de l'intervalle des valeurs des autres études. L'angle de buckling est presque nul dans toutes les études, tant théoriques qu'expérimentales. La longueur SiO varie très peu d'une étude à l'autre, ainsi que les différents angles tous proches de l'angle du tétraèdre parfait.

méthode	ΔE	$\widehat{buckling}$	dSiO	dSiSi	$\widehat{SiOH}$	$\widehat{SiSiO}$	$\widehat{SiSiH}$	référence
DFT slab	3,9	2	1,65	2,38	117	111	109	[51]
DFT cluster	2,13-2,72	0	1,76	2,46	116	117		[47]
DFT cluster	2,6							[57]
DFT slab	2,37	1	1,70	2,44	113	112	110	[49]
Exp PhD		1 ± 9	1,67	2,36		110,4		[58]
DFT slab	2,38	0,25	1,67	2,43	117	111	112	notre étude

TAB. 4.5: *Adsorption dissociative : modèle du dimère décoré. Les énergies sont en eV, les distances en angstroms et les angles en degrés.*

4.7 Conclusions sur ce chapitre

L'adsorption moléculaire de H_2O sur la surface Si(100) *nue* est faiblement exothermique (0,67 eV par molécule au niveau DFT périodique). La liaison dative entre l'atome de silicium inférieur du dimère et la molécule d'eau s'accompagne d'un affaiblissement de

la liaison du dimère. L'asymétrie du dimère est conservée. Ce précurseur faiblement lié a une forte mobilité car il ne perturbe pas la reconstruction de la surface.

L'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau augmente avec le taux d'oxydation de la surface. Ainsi, un dimère oxydé par un atome d'oxygène (dans la liaison du dimère) est un site d'adsorption plus exothermique qu'un dimère nu, avec une énergie d'adsorption de 1,2 eV. Ce fait, original, permet d'expliquer la croissance en îlots de l'oxyde sur la surface Si(100).

L'adsorption dissociative de H_2O sur la surface Si(100) conduit au contraire à un produit symétrique. La "décoration" du dimère par H et OH présente une exothermicité de 2.38 eV.

Chapitre 5

STRUCTURE DE L'INTERFACE

5.1 Importance de l'interface

L'importance technologique de l'interface Si(100)/SiO_2 est considérable. De plus, la réduction constante des dimensions des objets qu'elle réunit du fait de la miniaturisation implique qu'une proportion de plus en plus grande d'atomes utilisés réside en fait à un site interfacial.

L'interface Si/SiO_2 est aussi fondamentale pour la compréhension de l'oxydation du silicium. C'est le lieu même de la réaction quand l'exodiffusion du silicium ou de lacunes oxygène sont faibles, ce que prouvent les expériences de séquences O^{16}/O^{18} d'oxydation de Rosencher et collaborateurs [59]. L'interface est donc le lieu où le silicium change de degré d'oxydation. L'influence électrique de l'interface peut donc avoir une grande importance. Il est connu depuis longue date que l'oxydation induit une charge positive à l'interface [60].

La qualité de l'interface Si(100)/SiO_2 est exceptionnelle, avec une densité de défauts pouvant atteindre 1 pour 100 000 atomes de silicium à l'interface. Ce qui veut dire que presque tous les tétraèdres de silicium présents à l'interface sont tétra-coordinnés.

Or l'interface est aussi le lieu de changement du volume qu'occupe chaque atome de silicium. En effet la liaison Si-O étant plus longue que la moitié de la liaison Si-Si (1.65 /1.17), le volume des tétraèdres dont les atomes de silicium occupent le centre voient leur volume théoriquement tripler ($(1.65\ /1.17)^3$). L'augmentation de volume observée lors de l'oxydation n'est que de 120 %. Un réarrangement des tétraèdres est donc nécessaire. On doit tenir compte des spécificités du nouveau sommet des tétraèdres (l'oxygène a remplacé les milieux des liaisons Si-Si). Cet atome possède deux paires libres qui repoussent les doublets engagés dans les liaisons Si-O. L'angle $\widehat{SiOSi}$ est inférieur à 180 degrés. Il faut donc s'attendre à des rotations des tétraèdres les uns par rapport aux autres.

Une fois formée, une nouvelle couche de silice doit aussi permettre à une autre couche

(100)Si/SiO_2					
Atmospère oxydante	Référence	Si^{1+} (%)	Si^{2+} (%)	Si^{3+} (%)	hν (eV)
O_2, 1000C(*)	[63]	20	30	50	130
O_2, 750C	[64]	24	28	48	130
O_2, 700C(*)	[63]	23	28	49	130
O_2, 630C	[65]	14	30	56	130
O_2, ambiante	[66]	34	37	29	130
H_2O, 600C	[65]	47	23	30	145
N_2O, 580C	[65]	13	22	65	145

TAB. 5.1: *Distribution des intensités relatives des différents sous-oxydes de Si à l'interface (100)Si/SiO_2 obtenue par différents traitements (*): oxyde "technologique" de 150 Å aminci pour l'analyse*

de silicium d'être oxydée. La rigidité de la plaquette de silicium empêchant les dilatations latérales (bien qu'une courbure de quelques degrés soit expérimentalement mesurable) tout nouvel accroissement de volume se fera au détriment de la couche d'oxyde sus-jacente.

A ce titre la silice déjà formée a donc aussi une influence sur la prochaine couche d'oxyde. L'influence de l'interface et donc du substrat se fait sentir sur la structure de l'oxyde pendant plusieurs couches atomiques.

5.1.1 Etudes expérimentales

Assez rapidement une couche de silice amorphe appara^, rendant difficile l'utilisation des moyens habituels d'exploration. La métallisation, l'exposition à l'eau, le chauffage à des températures comprises entre 50 et 150 degrés Celsius peuvent induire des modifications de l'interface. Etudier l'interface Si/SiO_2 nécessite parfois d'enlever l'oxyde; Cela peut se faire soit par dissolution (dans des solutions à base d'éthanol contenant HF, NH_4OH, HCl...), soit par broyage à l'aide d'ions argon bombardés. Les dommages peuvent être considérables.

Il existe aussi des méthodes non-destructives pour étudier l'interface Si/SiO_2. La XPS (XRay Photoelectron Spectroscopy) est une des techniques les plus précieuses. [61, 25, 62]. La position du niveau 2p du silicium varie avec le degré d'oxydation . Cette variation est estimée à 0,9 eV par degré d'oxydation supplémentaire [61, 25]. La déconvolution des spectres de photoélectrons de coeur permet alors une estimation des proportions relatives des différents degrés d'oxydation du silicium.

Cette interpretation des données XPS est conforme à l'intuition : la variation de l'état d'oxydation du silicium au cours de l'oxydation. Quatre états d'oxydation du silicium (+I, +II, +III, et +IV) coexistent à l'interface si on postule que l'environnement du silicium reste tétraèdrique tout au long de la réaction. L'interprétation de Himpsel parait alors très

vraissemblable.

Il se peut néanmoins que ce ne soit qu'une approximation. En effet certains auteurs [62] d'études XPS considèrent que la position des pics Si_{2p} peut varier avec la *structure* de l'oxyde. Dans une zone interfaciale de 16 Å, il est supposé que le désaccord entre le substrat Si et l'oxyde induit des particularités structurales. Considérant constant l'angle O-Si-O (tétraèdrique) ainsi que la distance Si-O, la variation de position du pic Si_{2p} est attribuée à une variation de l'angle Si-O-Si, celui-ci passant de 144 degrés à 120 degrés. Cet angle faible conduit les auteurs à postuler que cette zone interfaciale est formée principalement de cycles à 4 tétraèdres. La déconvolution des spectres XPS les conduit aussi à postuler l'existence d'une couche épaisse de 0,8 ML formée de sous-oxydes dans les proportions suivantes : 3+/2+/1+: 2/3/2.

Il est peut-être possible de concilier ces deux interprétations en considérant que la structure de l'oxyde peut faire varier la largeur ou la symétrie du pic, mais pas ou peu sa position.

Présence d'hydrogène à l'interface

L'incorporation d'hydrogène à l'interface permet de réduire le nombre de défauts électriques présent à l'interface. L'analyse par réaction nucléaire résonnante (RNRA) permet le dosage en profondeur de l'hydrogène [67]. Pour un oxyde fabriqué par voie thermique (700 degrés Celsius) par de la vapeur d'eau, un pic de concentration est décelé environ 20 Å derrière l'interface. La position du pic est indépendante des conditions post-opératoires (Post Oxydation annealing en présence ou non de H_2), mais la quantité d'hydrogène incorporée près de l'interface varie de 1.10^{13} at/cm^{-2} à 8.10^{14} at/cm^{-2} diminuant grâce à un recuit de 30 minutes à 900 C en atmosphère sans hydrogène (N_2). La quantité d'hydrogène incorporée dans le reste de la silice est relativement faible comparée à celle de l'interface.

Les auteurs remarquent que la quantité d'hydrogène incorporée est fortement diminuée par l'augmentation de la température d'oxydation. Ils proposent un modèle d'interface où l'oxyde amorphe est précédé d'une couche de transition à forte teneur en hydrogène, épaisse d'environ 50 Å, *puis* d'une fine couche d'oxyde épitaxique (10 Å) pauvre en hydrogène (10^{13} at. H cm^{-2}) et enfin du silicium pur, plastiquement déformé ou non (10^{13} at. H cm^{-2}). Néanmoins la quantité d'hydrogène n'est jamais nulle car il est très difficile même sous ultra-vide de garantir l'absence d'hydrogène au cours de la réaction.

Pour résumer, on dira qu'il existe une certaine quantité d'hydrogène (de 10^{13} at. H cm^{-2} à 8.10^{14} at. H cm^{-2}) dépendant des conditions et augmentant avec le stress. Le maximum de concentration est placé environ 2 nanomètres environ avant l'interface

Marches et terrasses

Les terrasses des faces (111) et (100) sont conservées, et ne bougent pas. Elles résistent à un chauffage supplémentaire à 900 C, indiquant qu'elle sont métastables. Ces résultats sont donc en faveur d'une croissance couche par couche, basée sur une nucléation en deux dimensions (taille moyenne des îlots : 3 nm sur (100) et 5 nm sur 111) et non un mécanisme continu se produisant aux marches comme suggéré par Mott [68]. La rugosité de l'interface augmente néanmoins avec l'épaisseur d'oxyde, se stabilisant quand cette épaisseur atteint 100 Å sur la face (100) et 50 Å sur la face (111) [69].

Charge d'interface

L'origine de la charge positive d'interface est toujours sujette à controverse [70]. Initialement expliquée par Deal [71] comme provenant d'atomes de silicium partiellement ionisés dans la zone de transition, Afanas'ev et collaborateurs [70] attribuent cette charge à des atomes d'oxygène pontant, engagés dans des liaisons avec deux atomes de silicium *et* un atome d'oxygène. Ces atomes triplement coordinnés seraient responsables de la forte densité de charge observée lors de recuit sous atmosphère contenant de l'hydrogène (jusqu'à 10^{13} par cm^2)

5.1.2 Etudes théoriques

Les premières simulations de l'interface étaient essentiellement empiriques [72].

Depuis une dizaine d'années, les calculs ab initio sur des systèmes de relativement grande taille sont devenus possibles.

Néanmoins Hamann [73], Tersoff [**?**] et Car [74] ont montré les limites des calculs ab initio.

Il existe de nombreux modèles pour l'interface Si/SiO_2. Pour résumer, on peut dire qu'il y a deux types de modèles :

- avec une forme existante de silice : avec de la tridymite par exemple, le désaccord de maille avec le silicium est tel qu'il faut *compresser* la silice de 7 et 13 pourcent le long des directions des dimères et des rangées de dimères respectivement. Avec de la cristobalite, il faut alors *dilater* le réseau de silice pour qu'il colle à la face (100) du silicium. Cette dilatation, même si elle est faible (7 pourcent) nuit à la crédibilité de ce modèle car le stress mesuré à l'interface est compressif.

- avec un réseau désordonné qui est obtenu soit par ajout d'atomes d'oxygène sur le silicium, soit par retrait d'atomes d'oxygène d'un des modèles du groupe précédent

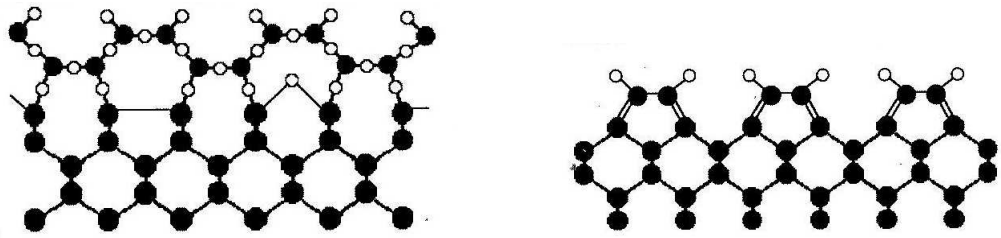

FIG. 5.1: *Différents modèles d'interface. Gauche : Ourmazd et al [75]. Droite : Rabedeau et al [?]*

Les images suivantes, donnent quelques exemples de structures périodiques imaginées.

Le modèle A [?] est un modèle dans lequel les liaisons pendantes des dimères sont saturés par des atomes d'oxygène.

Le modèle d'Ourmazd [75] postule que la dimérisation est conservée à l'interface. Les atomes d'oxygène pontent ces dimères avec une cristobalite.

Le modèle d'Ohdomari flat [76] ne conserve pas la dimérisation. Il présente deux états d'oxydation du silicium, +II et +IV.

Un autre modèle dû à Ohdomari [72] fait appel à un nouveau concept : les micro-facettes. Ce sont des pyramides de silicium pur faisant des intrusions dans la silice (sur 4 à 6 couches) et possédant des facettes (111) comme interface avec la silice. Ce modèle a pour avantage d'introduire naturellement la rugosité de l'interface.

Le modèle de Himpsel [66] est un mélange des deux modèles d'Ohdomari présentés ci-dessus. Il a pour avantage de représenter tous les degrés d'oxydation du silicium.

Le modèle de Pasquarello est dérivé de la tridymite. Basé sur une cellule 2x2 de silicium, une couche de tridymite à laquelle les auteurs ont enlevés ou ajoutés des atomes d'oxygène est en contact avec le silicium. Les positions atomiques sont relaxées par la méthode de Car et Parrinello. Ce modèle représente tous les degrés d'oxydation du silicium.

Pasquarello *et al* [77, 78] optimisent une interface grâce à la méthode de Car-Parrinello utilisant des pseudo-potentiels. Dans la première étude, le modèle est constitué de couches de tridymite comprimée sur un substrat de silicium (100), dimérisé ou pourvu d'oxygène pontant Les états d'oxydation I, II et IV sont représentés. Dans la deuxième étude, le modèle comporte 10 couches de silicium et 7 couches d'oxyde. Certains atomes d'oxygène

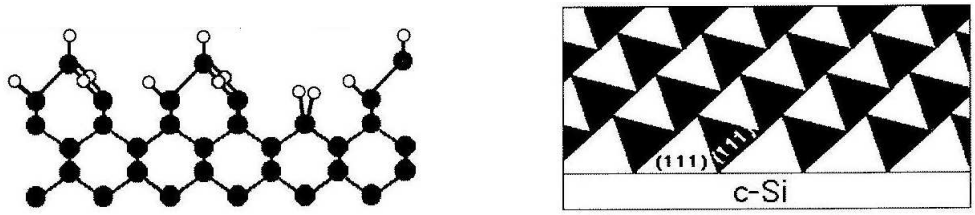

FIG. 5.2: *Différents modèles d'interface. Gauche : Himpsel et al [61]. Droite : Odhomari [76]*

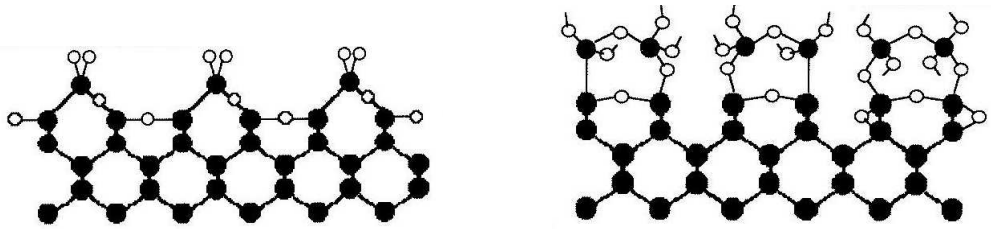

FIG. 5.3: *Différents modèles d'interface. Gauche : Odhomari [76]. Droite : Pasquarello et al [77]*

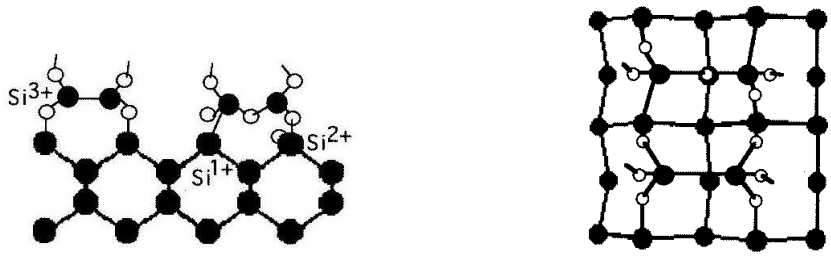

FIG. 5.4: *Différents modèles d'interface : Rochet et al [?].*

sont enlevés pour générer tous les états d'oxydation du silicium. Le tout est relaxé selon la méthode de Car-Parrinello. Comme les auteurs le remarquent, le processus de relaxation préserve la topologie initiale qu'ils ont choisie. En particulier, je remarque que les atomes de silicium de la première couche de silice sont à la verticale des atomes du silicium non-oxydé ou en cours d'oxydation. Cela ne respecte pas l'alternance qui existe entre les plans (100) du silicium. L'oxydation séquentielle des couches de silicium implique que la direction des liaisons Si-O formées à la place des liaisons Si-Si conserve relativement la symétrie du substrat, vu la très faible quantité de défauts à l'interface. Les angles Si-O-Si calculés varient entre 110 et 170 degrés, sans présenter à l'interface la distribution centrée sur 140 degrés caractéristique de l'oxyde. Les angles O-Si-O sont centrés sur 109 degrés. Les distances Si-O sont proches de 1,62 Å. La structure électronique obtenue présente une LUMO et une HOMO centrée sur du silicium n'ayant qu'un poids faible sur les atomes de l'interface. Ces modèles n'ont donc pas d'états dans le gap. Dans la première étude, les auteurs utilisent en plus des clusters $SiO_n(SiH_3)_4$ pour calculer les déplacements des niveaux de coeur par la théorie des perturbations, afin de palier les déficiences des méthodes à pseudo-potentiels qui ne prennent pas en compte les électrons de coeur, par construction. L'angle Si-O-Si est fixé à 180 degrés. Les auteurs concluent que le déplacement des niveaux de coeur Si_{2p} à l'interface Si/SiO_2 dépend linéairement du nombre de premiers voisins oxygène et concluent l'influence des seconds voisins est négligeable, en accord avec l'interprétation de Himpsel. Le stress est inclus dans une des études de Pasquarello *et al* sous la forme d'un calcul du volume tétraèdrique associé à un atome de silicium dans le silicium (les sommets du tétraèdres sont alors les centres de liaisons Si-Si), dans la silice (sommets oxygène), et dans leur modèle d'interface. Les volumes calculés sont inférieurs aux volumes de tétraèdres idéaux. Les auteurs en déduisent que leur modèle d'interface comporte une région sous contrainte compressive.

Demkov et al [**?**] créent un modèle d'interface à partir d'un modèle de surface Si(100) en faisant réagir des molécules de dioxygène envoyées sur la surface dans un logiciel de dynamique moléculaire basé sur une méthode DFT. Cela leur permet d'oxyder les liaisons pendantes et les liaisons arrières des dimères de la surface. Ils décrivent un mćanisme de pelage où une extrémité d'un dimère est soulevé par l'oxydation, permettant ainsi l'oxydation des atomes de silicium sous-jacent. Leur mécanisme d'oxydation s'arrête rapidement car le dioxygène est piégé dans la couche de silice formée. Les auteurs en déduisent qu'il existe un régime rapide qui précède le régime limité par diffusion du modèle de Deal et Grove. Pour continuer l'oxydation, les molécules de dioxygène sont alors rajoutées directement à l'interface. La densité de la nouvelle couche de silice est supérieure à celle obtenue en surface. L'interface obtenue présente tous les degrés d'oxydation du silicium et ne semble pas amorphe. Malheureusement, peu de détails structuraux sont présent dans cet article.

5.1.3 Conclusion

Différents modèles d'interface $Si(100)/SiO_2$ sont établis. Ils font pour la plupart appel à une forme de silice juxtaposée à la surface de silicium. La forme de silice la plus vrais-

semblable est la tridymite.

Un seul de ces modèles dérive les positions des atomes de silicium de la silice des positions des atomes de silicium dans le substrat. Même si la réaction d'oxydation est très exothermique et que l'on constate expérimentalement l'éjection d'atomes de silicium, cela reste limité à une très faible fraction des atomes de l'interface (environ un pour mille). Les atomes de silicium présents à l'interface du côté silice doivent donc avoir en général des positions dérivées de celles qu'ils occupaient du côté silicium de l'interface. Le problème est de trouver ces nouvelles positions des atomes de silicium.

5.2 Objectifs de ce travail

J'ai choisi d'étudier un échantillon de grande taille, ce qui donne accès aux phénomènes coopératifs qui peuvent survenir dans un environnement où les contraintes compressives sont importantes [79, 80]. Le prix à payer est l'utilisation de méthodes semi-empiriques moins précises qu'une méthode ab-initio.

J'ai aussi choisi d'étudier le mécanisme d'oxydation par l'eau car la présence de traces d'eau dans l'atmosphère oxydante augmente considérablement la vitesse de la réaction.

Comme l'interface Si/SiO_2 dépend de la géométrie du substrat silicium *et* de la structure de l'oxyde, il est délicat, sans connaître la structure de l'oxyde de postuler que l'interface est la simple jonction entre une forme de silice existante et le silicium. Qui plus est, cette silice est amorphe expérimentalement, ce qui est incompatible avec ces modèles périodiques. Il est plus raisonnable de penser que la silice à l'interface voit d'abord sa structure fortement influencée par le substrat silicium puis, une fois formée, cette couche de silice subit les très fortes contraintes engendrées par la création de nouveaux tétraèdres de silice et que c'est là le moteur de l'amorphisation. En effet, le volume de ces tétraèdres de silice étant le double du volume des tétraèdres formés par un atome de silicium (au centre) et se quatre centres de liaisons Si-Si (aux sommets), un important réarrangement est nécessaire pour donner une place suffisante à la silice. C'est ce réarrangement qui, avec le transfert de charge induit par l'oxydation, conditionne la structure de l'oxyde et la propagation de l'interface Si/SiO_2. Que peut-on dire à priori de ce réarrangement ? Bien peu de choses en fait :

- Comme tout mouvement, c'est une combinaison de rotations et de translations.
- La contrainte épitaxiale fait que la dilatation de volume doit se faire principalement verticalement

Comme il n'existe pas encore de consensus sur un modèle d'interface Si/SiO_2, j'ai voulu

d'abord tenter d'en construire un qui n'ait pas les inconvénients de ceux des études précédentes. Pour ce faire, il faut considérer l'oxydation et non pas la juxtaposition d'une couche de silice et de silicium suivie ou non de relaxation. Il faut donc oxyder la première couche d'atomes de la surface Si(100) depuis l'adsorption sur la surface nue des molécules oxydantes puis la réaction proprement dite, c'est à dire leur dissociation suivie de la création de liaisons SiO ainsi que les éventuels réarrangements (relaxation, désydrogénation).

Comme les méthodes de la chimie théorique peinent à l'heure actuelle pour décrire la rupture ou la formation de liaisons dans des temps assez courts, il faut se restreindre à la description des éventuels produits de la réaction. A ce titre la surface Si(100) 2x1 fournit une combinatoire foisonnante de sous-oxydes selon que les atomes d'oxygène s'insèrent dans la liaison du dimère ou bien dans une de ses quatre liaisons arrières. L'étude de ces sous-oxydes peut nous fournir des informations sur la propagation de cette réaction. Comme celle-ci semble se propager couche par couche, celà permet de restreindre notre étude aux différentes possibilités d'oxydation d'une *seule* couche, ici la première.

Cette couche est donc formée de dimères, symétriques ou non, alignés le long de rangées. Ces rangées de dimères sont présentes quelle que soit la finesse de la reconstruction considérée.

- Un premier objectif de ce travail est donc de considérer les différentes produits d'oxydation de dimères alignés en rangée sur la surface Si(100).
- Disposant alors de modèles de sous-oxydes, on pourra tenter de comprendre le rôle de l'hydrogène dans cette réaction. On examinera ainsi l'effet d'un fort taux d'hydrogène sur cette surface ou bien au contraire l'influence de l'absence de liaisons SiH.

5.3 Choix de simulation

5.3.1 Stratégie

L'interface Si/SiO_2 est donc, pour le moment, difficilement modélisable. Sa création, par contre, est accessible aux outils de la chimie théorique, à condition de tenir compte de la périodicité de la surface afin de reproduire les contraintes inhérentes à la création d'une première monocouche de silice, périodique dans les deux directions de la surface.

Dans un modèle moléculaire, la contrainte de périodicité s'exprime dans la taille du modèle à considérer. Pour une maille double de silicium représentant un dimère, il faut inclure dans le modèle les dimères adjacents (2 dimères de plus), le long d'une rangée de dimère et si c'est nécessaire, les rangées de dimères contiguës (6 dimères de plus). Le dimère central est alors exposé aux contraintes périodiques que subit un dimère de la surface Si(100). Cela conduit à un nombre d'atomes, en incluant trois sous-couches de silicium, trop important pour un traitement Hartree-Fock, le temps de calcul de cette méthode ab-initio augmentant comme n^4. J'ai donc choisi de traiter ce modèle grâce aux méthodes

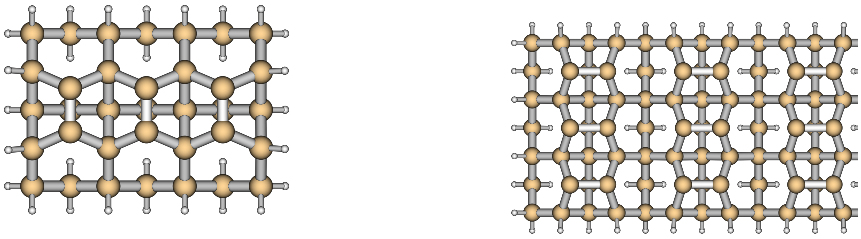

FIG. 5.5: *Vue d'en haut des modèles moléculaires d'une rangée de dimères et de trois rangées, avant addition d'oxygène. Les atomes de silicium sont en jaune, les hydrogène en blanc.*

semi-empiriques AM1[18] et PM3[19] implémentées dans le programme Gaussian[42].

Les modèles moléculaires ont environ 100 atomes pour décrire une rangée de trois dimères et 300 atomes pour 3 rangées contiguës, incluant des atomes d'hydrogène pour "cicatriser" les atomes de silicium des bords du modèle.

Les atomes du bas du modèle sont fixés à leur position idéale dans le cristal de silicium. Dans le modèle de rangée (3 dimères), ce sont les deux dernières couches de silicium, soit la moitié du modèle. Dans le modèle de surface (9 dimères), ce sont 3 couches d'atome de silicium qui sont fixées, afin de limiter la complexité de l'optimisation.

Les atomes libres ont leurs 3 degrés de libertés chacun couplés d'un dimère à l'autre, d'abord pour des raisons pratiques, car un dimère oxydé (2 ou 4 Si, 7 O, 2 H) nécessite plusieurs dizaines de degrés de libertés, ce qui pour 3 ou 9 dimères est difficilement gérable, même au niveau semi-empirique. Ensuite, parce que la 'périodicité' 2x1 de ces modèles nous permet d'en pratiquer le traitement périodique ab-initio Hartree-Fock. Les géométries des optima ont été extraites puis injectées dans le programme CRYSTAL [41] afin de calculer leur énergies de manière précise, ainsi que leur caractéristiques électroniques (charges de Mulliken, densités d'états).

Nous avons également effectué quelques calculs avec le VASP pour isoler les résultats dépendant du buckling (trouvé par les méthodes DFT comme le VASP).

5.3.2 Etats de référence : les différentes terminaisons de la surface

En première approximation, on considère une seule rangée de dimères.

Afin de satisfaire au deuxième objectif de ce travail qui est de statuer quand au rôle de

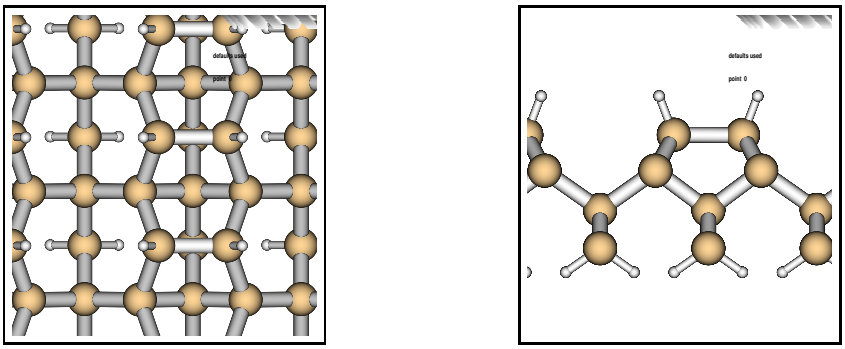

FIG. 5.6: *Vues du modèle périodique, monohydrure.*

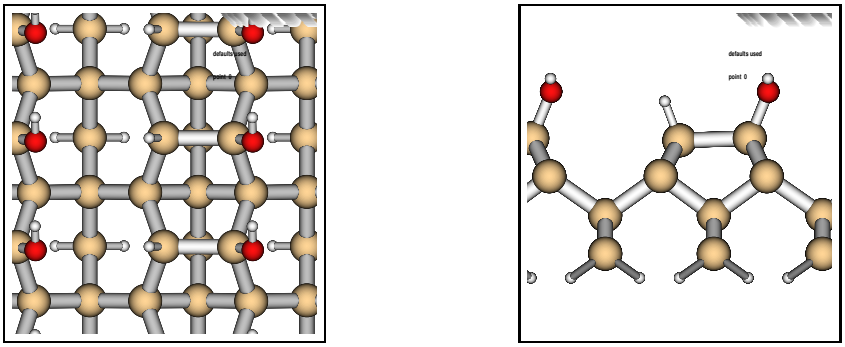

FIG. 5.7: *Vues du modèle périodique, hydrogène et hydroxyl.*

l'hydrogène, il a été introduit une terminaison variable des liaisons pendantes des atomes de silicium. J'ai choisi dans un premier temps d'adjoindre à chaque dimère deux atomes d'hydrogène qui peuvent donc évoluer au cours de l'oxydation de la manière suivante :

- deux atomes d'hydrogène
- un atome d'hydrogène et un groupe hydroxyl
- deux groupes hydroxyl

La décoration du dimère par un atome d'hydrogène et un groupe hydroxyl conduit à un résultat simple facilement utilisable. En effet dans ce modèle, les deux atomes de silicium du dimère ne sont pas équivalents. Cette différence pourra être exploitée pour juger de l'effet de l'hydrogène. Ce modèle présente un avantage par rapport au suivant: il y a peu d'interactions entre les rangées de dimères, ce qui permet d'utiliser un modèle moins large. Une seule rangée de dimère peut suffire. Cela permet de focaliser dans un premier temps toute notre attention sur les interactions entre dimères dans une même rangée, tout en gardant la possibilité de différencier l'action de l'hydrogène de celle de l'oxygène. L'état de référence de ces sous-oxydes est la surface reconstruite monohydrure.

Donc en deuxième approximation, on considère 3 rangées de dimères. On peut alors faire encore varier le taux d'hydrogène sur cette surface en considérant le dihydrure ou son

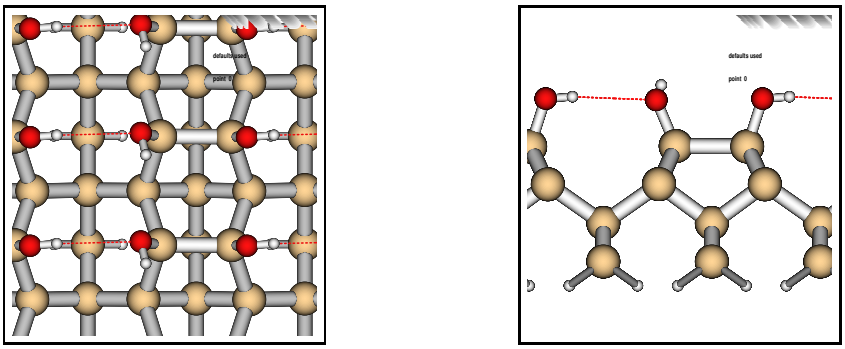

FIG. 5.8: *Vues du modèle périodique, hydroxylé.*

équivalent hydroxyl ou encore une combinaison mixte. Ces modèles présentent des interactions fortes le long de la direction de dimérisation, y compris dans l'espace qui était entre les rangées de dimères. Les méthodes utilisées, AM1 et PM3 sont sensibles à ces interactions, dont les liaisons hydrogène et permettent de trouver des géométries pertinentes, mais cela force à travailler avec un modèle incluant plusieurs rangées de dimères. Un cas seulement sera considéré : le dihydrure.

L'adsorption de deux atomes d'hydrogène par atome de silicium de surface conduit à un dihydrure dont la géométrie, tout à fait en accord avec une d'autres études [81, 82], préfigure les résultats obtenus dans la suite de ce travail : les atomes de silicium semblent tourner autour de la direction des rangées de dimère pour éviter des interactions entre atomes d'hydrogène de rangées adjacentes. A ce titre, la périodicité du modèle est fondamentale. Cela nous fournit l'état de référence des sous-oxydes à terminaison dihydrure.

Cette terminaison dihydrure supprime la dimérisation. C'est un avantage, si on considère la recherche d'un modèle d'interface. En effet, rien n'indique qu'à l'interface les atomes de silicium doivent être dimérisés. Si on n'a plus de liaison du dimère à oxyder, il y a nettement moins de combinaisons possibles, mais la plus grande largeur des modèles à trois rangées induit une complexité supplémentaire en temps de calculs. Afin de limiter cette difficulté et pour trouver les optima en un temps raisonnable, la liberté des atomes de silicium de la deuxième couche a donc été réduite dans ce modèle de surface par rapport au modèle de rangée: les atomes de cette couche sont fixés à leur position dans le cristal idéal. Cela engendre une baisse de précision sur l'énergie d'oxydation.

Enfin un dernier cas a été considéré, avec peu de succès. C'est le cas des sous-oxydes ne contenant pas d'hydrogène. L'écartement entre les dimère ou bien les rangées de dimères est tel qu'un atome d'oxygène ne peut ponter deux atomes de silicium n'appartenant pas au même dimère. Donc si le cas peroxy n'est pas considéré, il n'y a aucune possibilité périodique de saturation de toutes les liaisons pendantes de la surface. Les liaisons rompues seront portées soit par le silicium, soit par l'oxygène.

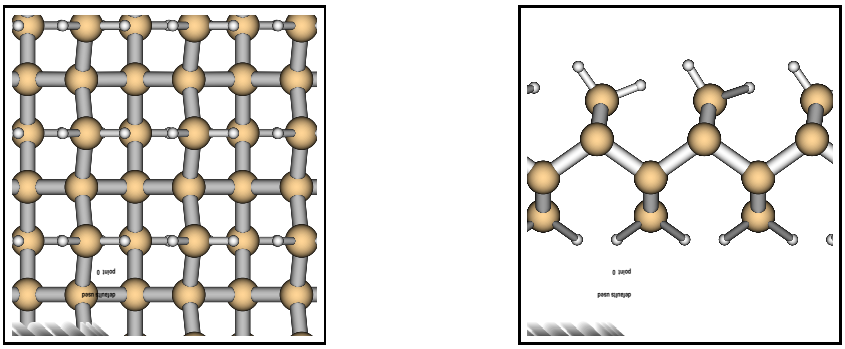

FIG. 5.9: *Vue du modèle périodique, dihydrure.*

Il y a deux possibilités, l'une équivalente à un groupe silanol où l'oxygène forme une liaison double avec un atome de silicium, l'autre conduisant à une liaison pendante sur un atome de silicium plus ou moins oxydé par ailleurs. L'optimisation a fournit une troisième configuration dans le cas de la liaison du dimère. En l'absence d'hydrogène, l'atome d'oxygène forme alors une structure epoxy qui conserve la liaison du dimère.

Le programme Gaussian a identifié des optima pour certaines de ces configurations, mais du fait de la grande réactivité de ces espèces, bien peu de configurations ont convergé vers un état SCF du programme CRYSTAL 95. Donc, à défaut de courbes de densité d'états, j'ai relevé tous les niveaux d'énergie de ces modèles. Les courbes correspondantes sont équivalentes à l'intégrale de la densité d'états. Cela nous permettra d'étudier quand même les caractéristiques électroniques de ces modèles.

En fait ces modèles sont intéressants car ils peuvent représenter les défauts de l'interface ou des espèces présentes au cours de la réaction. Les silanols sont par exemple susceptibles de se décomposer en SiO et contribuer ainsi à l'oxydation active. Les autres modèles, à liaison pendante, sont des modèles possibles de défauts Pb de l'interface. Ces modèles ne diffèrent entre eux que par la quantité d'oxygène ajoutée. Leur état de référence est la surface nue, reconstruite symétrique, antiferromagnétique.

5.4 Les modèles de sous-oxydes de surface

5.4.1 Nomenclature des modèles de sous-oxydes

Les atomes d'oxygène rajoutés dans les liaisons Si-Si sont initialement placés au centre des liaisons qu'ils remplacent. Plusieurs configurations ont été testées, soit faisant varier le nombre d'atomes d'oxygène, soit en les positionnant différemment quand c'est possible. Une nomenclature est nécessaire pour pouvoir désigner les configurations testées :

Un atome d'oxygène en position pontante dans la liaison du dimère sera nommé 'dim'

	OH,OH	OH,H	H,H	2H,2H
0				
1		a+p	dim a+p back am1	
2	am1	dim non backH am1 backOH non	backdim am1 ortho non diag am1 para pm3	ortho pm3 diag am1 para am1
3	dim am1 back non	backdim am1 orthoOH am1 orthoH non diag am1 para am1	dimortho am1 dimdiag am1 dimpara am1 back non	back pm3
4	backdim am1 ortho non diag non para non	dimorthoOH am1 dimorthoH non dimdiag non dimpara am1 backOH non backH non	dim back pm3	back pm3
5	dimortho am1 dimdiag dimpara am1	dimOH non dimH non backOH non backH non	am1	
6	dim pm3 back non	am1		
7	pm3			

TAB. 5.2: *convergence des modèles de sous-oxyde*

et dans une liaison arrière 'back' en référence aux liaisons qu'ils remplacent. Deux atomes d'oxygène en position pontante dans la liaison du dimère et dans une liaison arrière seront donc nommés backdim.

Deux atomes d'oxygène en position pontante deux liaisons arrières peuvent occuper des sites sur le même atome de silicium, ou non et alors ils sont soit sur le même coté du dimère, soit opposés diagonalement. Ils seront respectivement nommés ortho, para et diag en référence à la direction de la liaison du dimère.

Les autres configurations seraient donc désignées par addition et négation de ces termes pour indiquer le site ou il n'y a *pas* d'atome d'oxygène, afin de pouvoir décrire avec la même nomenclature les sous-oxydes à fort taux d'oxygène.

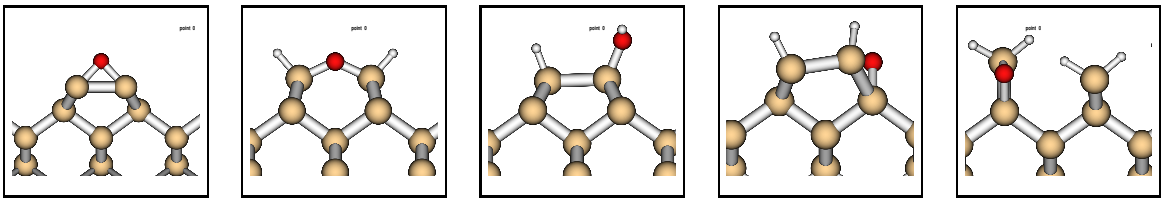

FIG. 5.10: *Modèles de surfaces Si(100) oxydées par un atome d'oxygène : dim, HHdim, OHH, HHback, H2H2back*

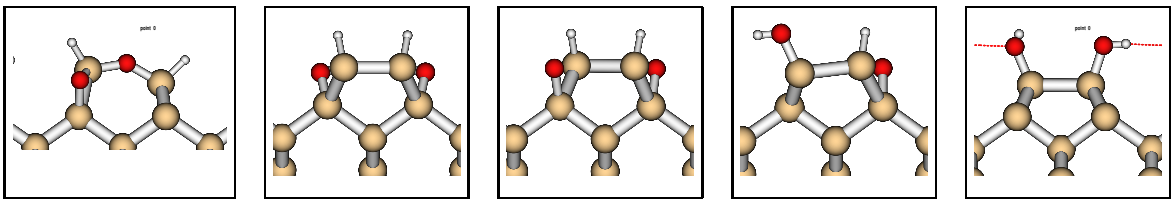

FIG. 5.11: *Modèle surface Si(100) oxydée par deux atomes d'oxygène : HHbackdim, HHpara, HHdiag, OHHback, OHOH*

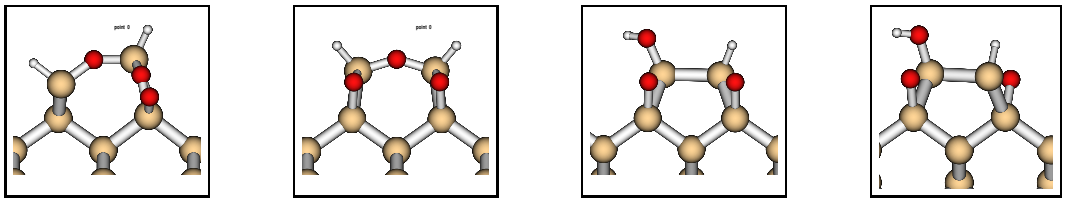

FIG. 5.12: *Modèles de surfaces Si(100) oxydées par trois atomes d'oxygène : HHdimortho, HHdimpara, OHHpara, OHHdiag*

5.4.2 Aspect structural

Les atomes de silicium du dimère sont soulevés d'environ 0,1 Å avant même l'oxydation des liaisons arrières. En effet, dans le cas de l'oxydation de la liaison du dimère, les atomes de silicium du dimère ont alors une côte positive. De même, dans le cas hydroxyl, l'atome de silicium en liaison avec l'atome d'oxygène voit sa côte augmenter. Cela est dû à un allongement des liaisons arrières.

Les longueurs de liaison Si-O obtenues sont homogènes. Les angles Si-O-Si sont pareillement très homogènes et centrés sur la valeur d'équilibre (135 degrés). Les angles O-Si-O sont beaucoup plus disparates s'écartant fortement de la valeur idéale (109.4712 degrés).

Les tétraèdres de silice tournent collectivement autour de la direction du dimère pour minimiser les intéractions répulsives entre atomes d'oxygène de dimère voisins dans une même rangée. Ce mouvement de torsion autour des atomes de silicium a été postulé pour des phases de dihydrure [81, 82].

Ce mode d'accommodation de la surface à ses adsorbats a aussi été prédit pour l'ad-

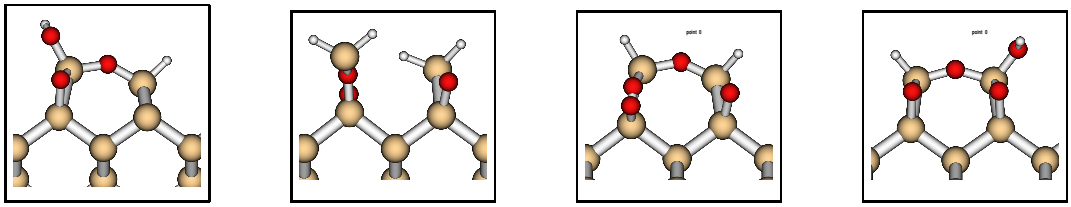

FIG. 5.13: *Modèles de surfaces Si(100) oxydées par trois et quatre atomes d'oxygène : OHHdimback, H2H2back, HHback,OHHdimpara*

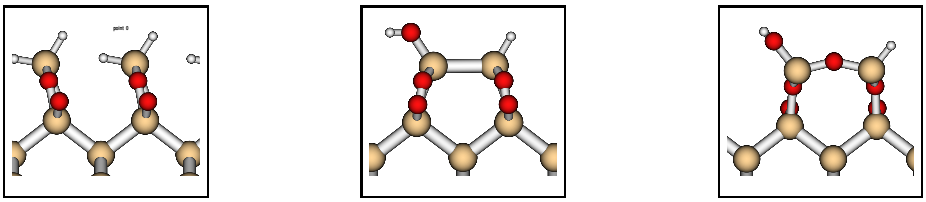

FIG. 5.14: *Modèles de surfaces Si(100) oxydées par au moins quatre atomes d'oxygène : H2H2, OHHdim, OHH*

atomes (a, b et c)	$\widehat{abc}$	d(ab) Å	d(bc) Å
H-O(h1)-Si(1)	114.4	0.95	1.73
O(hydroxyl1)-Si(1)-O(1)	104.4	1.72	1.74
O(hydroxyl1)-Si(1)-O(2)	120.9	1.73	1.71
O(hydroxyl1)-Si(1)-O(4)	126.6	173	175
O(1)-Si(1)-O(2)	111.8	1.71	1.71
O(1)-Si(1)-O(4)	108.4	1.71	1.76
O(2)-Si(1)-O(4)	77.1	1.71	1.76
Si(1)-O(1)-Si(1 bis)	145.7	1.71	1.71
Si(1)-O(2)-Si(2)	126.3	1.71	1.78
Si(1)-O(4)-Si(2 bis)	129.2	1.74	1.75

TAB. 5.3: *Angles et longueurs de liaisons dans le modèle hydroxylé comportant cinq atomes d'oxygène par dimère en plus des deux groupes hydroxyl (OHOH). Le label des atomes est pris depuis le haut. Un atome bis est à la même hauteur. Les angles sont en degrés et les longueurs en angstroms.*

atomes (a, b et c)	$\widehat{abc}$	d(ab) Å	d(bc) Å
H-Si(1)-O(1)	107.2	1.51	1.66
H-Si(1)-O(2)	115.0	1.51	1.65
H-Si(1)-O(4)	120.1	1.51	1.67
O(1)-Si(1)-O(2)	115.9	1.66	1.65
O(1)-Si(1)-O(4)	118.0	1.66	1.67
O(2)-Si(1)-O(4)	78.5	1.65	1.67
Si(1)-O(1)-Si(1 bis)	137.4	1.66	1.66
Si(1)-O(2)-Si(2)	134.3	1.65	1.66
Si(1)-O(4)-Si(2 bis)	136.1	1.67	1.65

TAB. 5.4: *Angles et longueurs de liaisons dans le modèle hydrogéné comportant cinq atomes d'oxygène par dimère (H,H). Le label des atomes est pris depuis le haut. Un atome bis est à la même hauteur. Les angles sont en degrés et les longueurs en angstroms.*

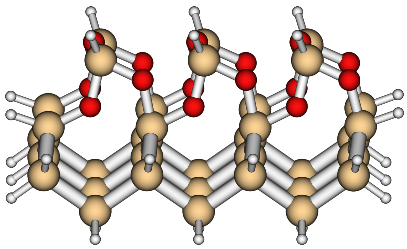

FIG. 5.15: *Vue du modèle de la première couche oxydée dans l'axe des dimères montrant l'axe de rotation des tétraèdres de silice.*

modèle	méthode	zSi1 (Å)	zSi1bis (Å)	zSi2 (Å)	zSi2bis (Å)
pas d'oxygène	AM1	-0.05	-0.05	-1.33	-1.32
pas d'oxygène	PM3	-0.19	-0.05	-1.37	-1.37
hydroxyl	AM1	0.01	-0.07	-1.34	-1.32
hydroxyl	PM3	-0.08	-0.21	-1.36	-1.37
dim	AM1	0.07	0.08	-1.36	-1.36
dim	PM3	0.05	0.05	-1.35	-1.35
back	AM1	-0.04	0.34	-1.35	-1.32

TAB. 5.5: *côte des atomes de silicium dans les premiers modèles d'oxydation*

modèle	méthode	d(Si1-Si1bis)	d(Si1-Si2) (Å)
H,Hbackdim	AM1	3.2640	2.4183
OH,OH	AM1	2.4811	2.4212
OH,Hback	AM1	2.5018	2.4080
H,Hpara	AM1	2.4396	2.3853
H,Hdiag	AM1	2.4776	2.8910

modèle	zSi1 (Å)	zSi1bis (Å)	zSi2 (Å)	zSi2bis (Å)	zO1 (Å)	zO2 (Å)
backdim	0.09	0.67	-1.37	-1.35	0.96	0.23
OH,OH	0.00	0.01	-1.34	-1.33	1.69	1.64
OH,Hback	0.04	0.34	-1.36	-1.32	0.24	1.64
H,H para	0.27	0.27	-1.32	-1.31	0.06	0.05
H,H diag	0.37	0.34	-1.33	-1.34	0.23	0.25

TAB. 5.6: *Côtes des atomes au cours des premières étapes de l'oxydation.*

sorption d'atomes de fluor [83] dans une étude théorique basée sur des méthodes de chimie théorique (ab-initio CI GVBPP). Bien que les calculs ne soient pas à proprement parler périodiques, les modèles de la surface incluent les contraintes périodiques par juxtaposition de plusieurs dimères, comme dans ce travail. Les auteurs observent qu'au dessus de 1,5 ML les groupes SiF_2 adjacents produisent de fortes contraintes,contribuant sûrement aux réactions la dissolution observée en milieu fluoré. Ces contraintes calculées sont amoindries par une rotation concertée des groupes SiF_2. Les auteurs estiment que la répulsion est minimale à 30 degrés. Il est intéressant de noter que ces très fortes répulsions sont engendrées par la périodicité de la surface. Elle ne sont à considérer que pour les forts taux de couverture de la surface et ne peuvent apparaître sur le modèle le plus employé de la littérature : Si_9H_x, comportant quatre couches et décrivant *un* dimère.

Il parait donc raisonnable d'en faire une règle générale pour la surface (100) et son interface avec un oxyde épitaxial. Ce mouvement de torsion est accompagné d'un substantiel soulèvement vertical des atomes de silicium oxydés.

On voit que l'oxydation d'une des deux liaisons arrières d'un atome de silicium n'augmente pas ou peu la longueur de sa deuxième liaison arrière, et ce, malgré l'augmentation de la côte de l'atome de silicium.

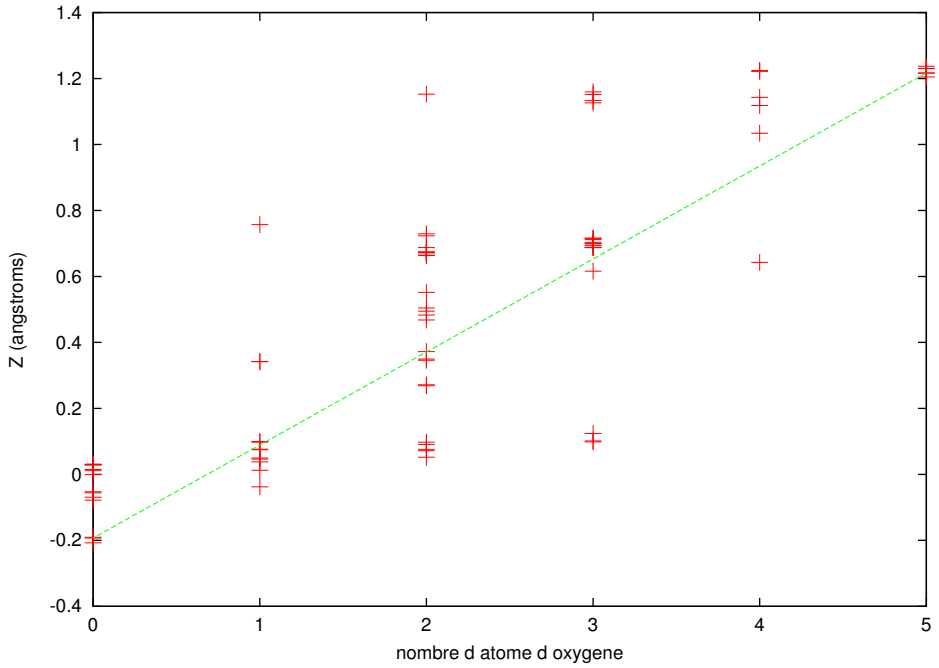

FIG. 5.16: *évolution du soulèvement des atomes de silicium.*

Soulèvement des atomes de silicium

Pour mieux comprendre l'effet de l'hydrogène, j'ai tracé une courbe montrant l'évolution de la côte d'un atome de silicium de la couche supérieure en faisant varier la terminaison de la surface (atome d'hydrogène ou groupe hydroxyl) en fonction du nombre d'atomes d'oxygène insérés *dans* les liaisons Si-Si. Les atomes d'oxygène provenant de groupes hydroxyl ne sont donc pas comptabilisés.

Quand toutes les liaisons Si-Si ont été oxydées, le soulèvement est maximal (1,2 Å). Ce soulèvement important est comparable à la distance entre deux plans consécutifs d'atomes de silicium d'une face (100) (1,375 Å). On observe donc bien une dilatation verticale du matériau conduisant à une densité de la silice proche de celle du silicium.

Les cas intermédiaires où deux et trois atomes d'oxygène sont insérés sont particulièrement intéressants. La disparité des soulèvements possibles s'accorde avec la disparité des énergies.

Les atomes de silicium oxydés sont soulevés, se déplacent peu horizontalement mais voient la direction de leurs deux liaisons supérieures tourner autour d'un axe parallèle à la liaison du dimère.

L'angle de rotation est lié au soulèvement de manière à laisser la longueur de la liaison

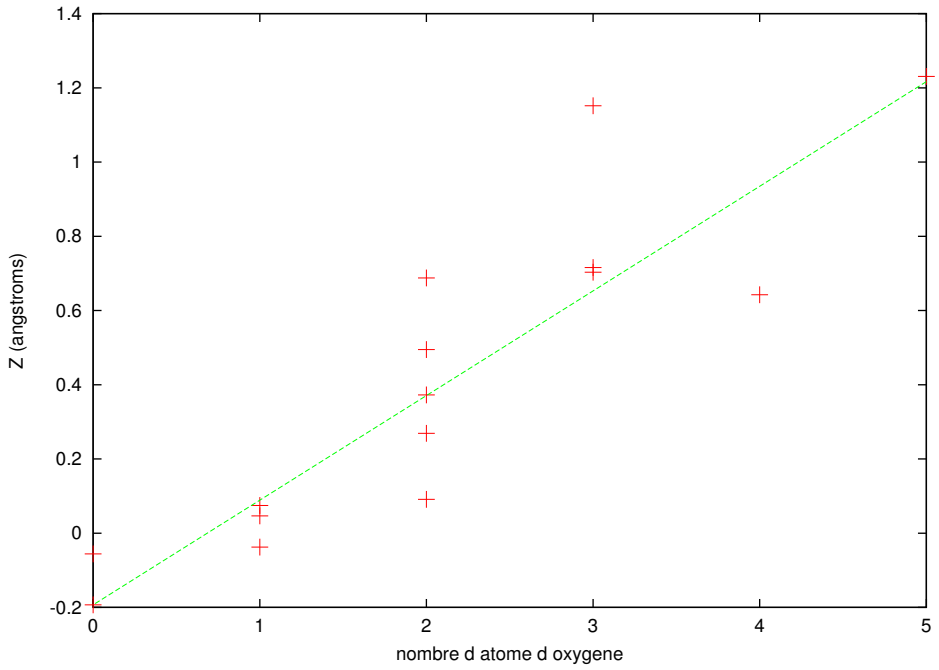

FIG. 5.17: *évolution du soulèvement des atomes de silicium. Terminaison (H, H)*

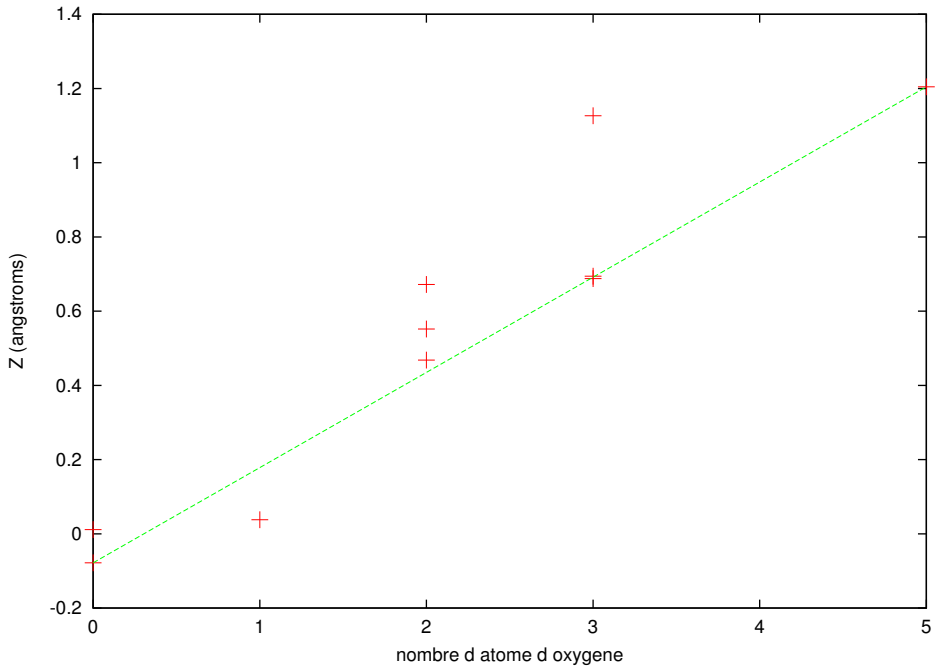

FIG. 5.18: *évolution du soulèvement des atomes de silicium. Terminaison (OH, H)*

Si-O invariante (1.65 Å).

Quand un atome de silicium est complètement oxydé, la réaction s'accompagne d'un fort soulèvement. Le mouvement conrotatoire trouvé dans cette étude permet d'en diminuer l'amplitude. Ce fort soulèvement serait contrarié dans le cas de l'oxydation d'un atome de silicium *sous* une couche de silice. En effet, un atome de silicium qui serait oxydé sous une couche de silice *sans que ses voisins latéraux le soient* ne pourrait se soulever autant car les tétraèdres de silice qui le surmontent sont liés à leurs voisins qui eux n'ont pas à se soulever. Il faudra attendre que l'oxydation de la couche soit complète pour atteindre la relaxation verticale maximale. Les atomes interfaciaux, au cours de l'oxydation pourraient donc présenter un soulèvement moindre et par voie de conséquence, une rotation plus forte.

Il est alors possible que la charge d'interface induite soit plus forte que celle trouvée par cette étude. En effet, le concept de transfert de charge induit par la structure (Structure Induced Charge Transfert) nous permet de postuler que plus la déformation sera importante, plus le transfert de charge risque d'être important.

5.4.3 Point de vue énergétique

L'énergie de stabilisation des modèles de sous-oxydes est calculée grâce au programme ab-initio CRYSTAL par rapport à leur état de référence :

$$E_{stab} = E_{ox} - E_{ref} - (n_O * \frac{1}{2} * E_{O_2}) \tag{5.1}$$

Une énergie de stabilisation négative correspond donc à une réaction exothermique. Seule l'énergie d'oxydation appara^puisque les états de référence varient avec le taux d'hydrogène, la terminaison.

D'une manière générale, on peut dire que ces énergies sont trop faibles. Cela peut provenir de notre schéma de calcul car les optimisations géométriques ne sont pas faites au niveau Hartree-Fock périodique. Néanmoins, les différences entre les sous-oxydes sont suffisament importantes pour mériter d'en faire l'étude comparative.

Un seul atome d'oxygène

La meilleure énergie obtenue avec CRYSTAL est issue de la géométrie trouvée par la méthode AM1 en oxydant la liaison du dimère, avec un peu plus de 3 eV. La méthode PM3 donne un résultat très proche, à environ 0,1 eV, et qualitativement identique. La saturation avec un groupe hydroxyl est moins bonne énergétiquement avec environ 2,5 eV de stabilisation. Comme ce mode d'oxydation ne crée qu'une liaison Si-O, il est a priori normal qu'il libère moins d'énergie que le précédent. Ces résultats vont dans le sens d'une dissociation complète de la molécule d'eau.

	OH,OH	OH,H	H,H	2H,2H
0			0.0	0.0
1		a:-2,62; p:-2.55	dim -3,27 back -1.93	-2.50
2	-5.14	backH -4.34	backdim -6.00 diag -3.08 para -3.28	ortho -5.66 diag -4.94 para -4.32
3	dim -9.00	backdim -8.88 diag -6.10 para -6.51	dimortho -9.88 dimdiag -8.40 dimpara -8.76	back -7.43
4	backdim -11.74	dimorthoOH -13.08 dimpara -11.91	dim -10.19 back -12.10	-11.21
5	dimortho -15.90 dimpara -14.56	dim -14.16	-16.44	
6	dim -16.40	-19.40		

TAB. 5.7: *énergies de stabilisation au niveau Hartree-Fock périodique des différents modèles de sous-oxydes considérés.*

Enfin, l'oxydation d'une liaison arrière du dimère n'est exothermique que de 2 eV, bien que formant deux liaisons Si-O. Ce point a été maintes fois discuté dans la littérature, mais ici, l'ampleur de la différence d'énergie ne laisse pas planer de doute. L'oxydation de la liaison du dimère est plus favorable que l'insertion dans une liaison arrière et ce surement à cause de l'ampleur de la distorsion induite par le soulèvement partiel du dimère (0,4 Å) dans le cas 'back'.

Deux atomes d'oxygène

Ces énergies sont plus disparates que les précédentes; on distingue trois régimes.

- Un premier très énergétique où les atomes d'oxygène oxydent le même atome du dimère
- Un deuxième où les atomes d'oxygène sont sous forme de groupe hydroxyl, moyennement énergétique
- Un dernier régime faiblement exothermique (à peine plus que dans le cas où un seul atome d'oxygène est ajouté). Il est composé de sous-oxydes ou l'oxygène a pénétré sous la surface avant d'oxyder la liaison du dimère.

La liaison du dimère est donc toujours le meilleur candidat pour les premières étapes de l'oxydation. De plus, dans les cas où cette liaison n'est pas oxydée, l'exothermicité de la

réaction diminue drastiquement. Dans les cas les plus défavorables, les atomes d'oxygène sont placés sur deux atomes de silicium différents, séparés par cette liaison du dimère. Comme l'oxydation d'un atome de silicium lui confère une charge positive, cette liaison est fortement déstabilisée par une interaction électrostatique répulsive entre les deux atomes de silicium. A ce titre, il est surprenant que le modèle saturé par deux groupes hydroxyl ait une si bonne énergie.

Trois atomes d'oxygène

Il se confirme que l'oxydation est plus exothermique quand les atomes d'oxygène sont tous sur le même atome de silicium. Pareillement, il ne doit pas subsister de liaisons Si-Si entre deux atomes oxydés.

Le meilleur modèle est celui où un des deux atomes du dimère a été oxydé ainsi que la liaison du dimère. Il implique une rotation de cet atome pour que les deux atomes d'oxygène puissent s'accommoder de la présence de leurs homologues des dimères contigus.

Une autre spécificité émerge : le dimère décoré par des hydroxyls et oxydé en sa liaison (OH,OH dim) est moins bas en énergie qu'un dimère décoré par de l'hydrogène et dont un de ses atomes de silicium a ses deux liaisons arrières oxydées (H,H dimortho). La saturation par des groupes hydroxyls parait bien peu exothermique et la persistance de liaisons Si-H dans les produits les plus exothermiques est un intriguant constat. La pertinence de la question est renforcée si on remarque que la migration d'un atome d'oxygène d'un groupe hydroxyl vers une liaisons arrière de l'atome de silicium qui porte l'autre groupe hydroxyl coûte de l'énergie (OH,H backdim), une deuxième oxydation conduisant, elle, au produit le plus stable (H,H ortho avec -9 eV). Néanmoins, ces différences d'énergie sont très faibles (-0.12 eV pour la première migration et +0.88 eV pour les deux) et il est possible que le signe même de ces variations ne soient pas significatif.

Le fait que le modèle le plus exothermique soit celui où l'oxydation est la plus ramassée sur elle-même est compatible avec les données expérimentales qui attribue à l'oxydation un caractère très localisé avec une croissance en ilôts.

Afin de mieux percevoir les différentes étapes de l'oxydation, un graphique montrant l'évolution de l'énergie d'oxydation en fonction du nombre d'atomes d'oxygène a été tracé.

L'énergie d'oxydation semble tendre vers 3,3 eV par atome d'oxygène et ce, pour presque toutes les quantités d'oxygène. Seul le cas où il n'y a que deux atomes d'oxygène ne semble pas pouvoir atteindre cette quantité. Cela est peut-être dû au fait que deux modèles n'ont pas convergé. Au vu des résultats qui les suivent, ils auraient dû être les meilleurs modèles.

La dispersion de ces énergie est considérable, pouvant passer du simple au double. Cela suggère une forte anisotropie.

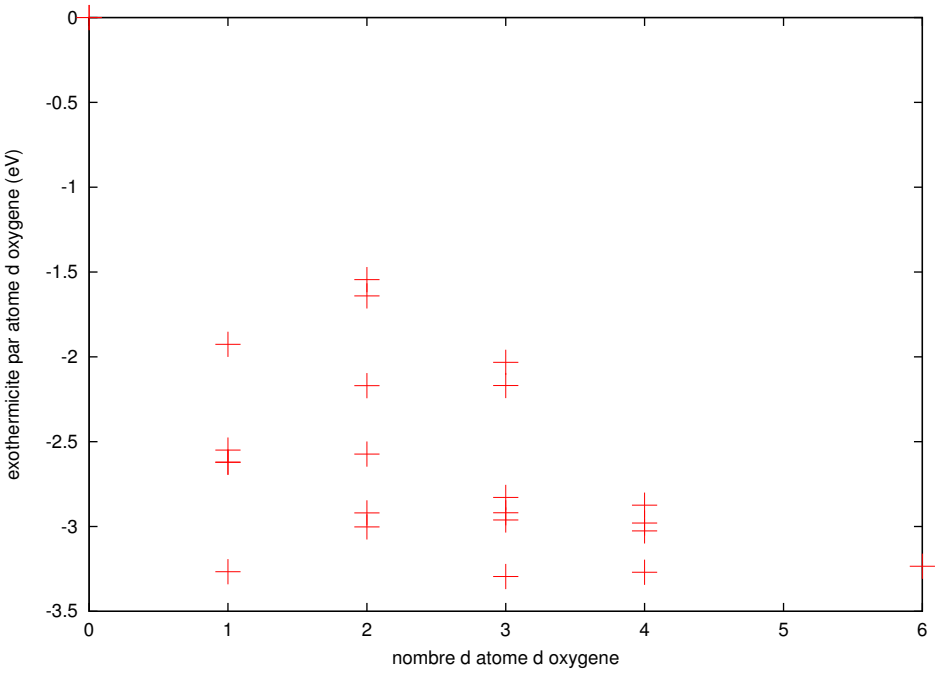

FIG. 5.19: *évolution de l'énergie d'oxydation en fonction du nombre d'atomes d'oxygène; monohydrure*

L'exothermicité de la réaction par atome d'oxygène est moins importante dans le cas dihydrure que dans le cas monohydrure. Ces différences peuvent être imputées à l'absence de relaxation de la deuxième couche. L'énergie d'oxydation tend dans ce cas vers 2,7 eV par atome d'oxygène.

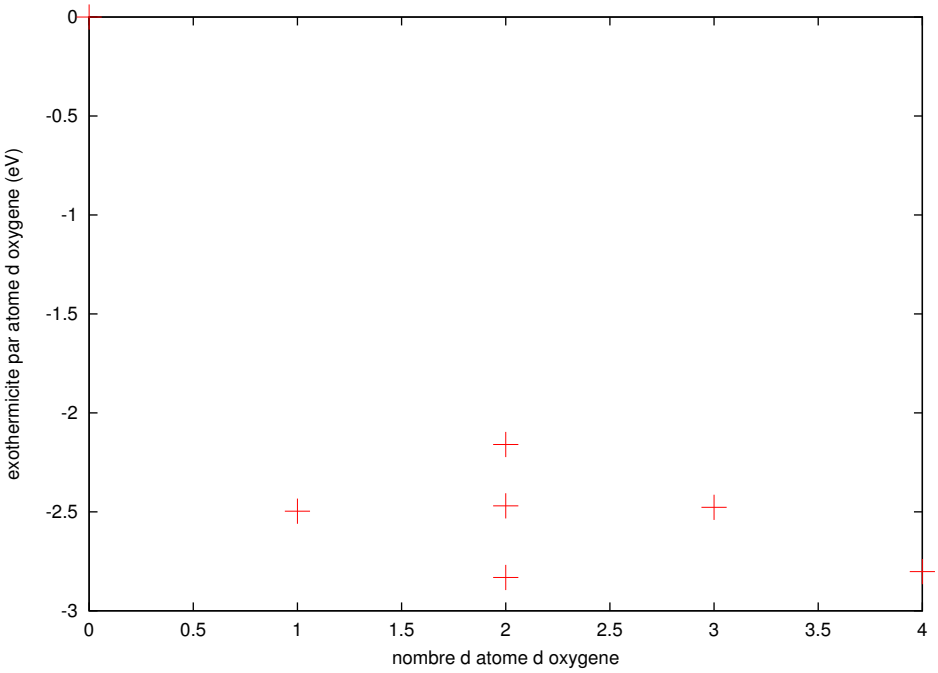

FIG. 5.20: *évolution de l'énergie d'oxydation en fonction du nombre d'atomes d'oxygène; dihydrure*

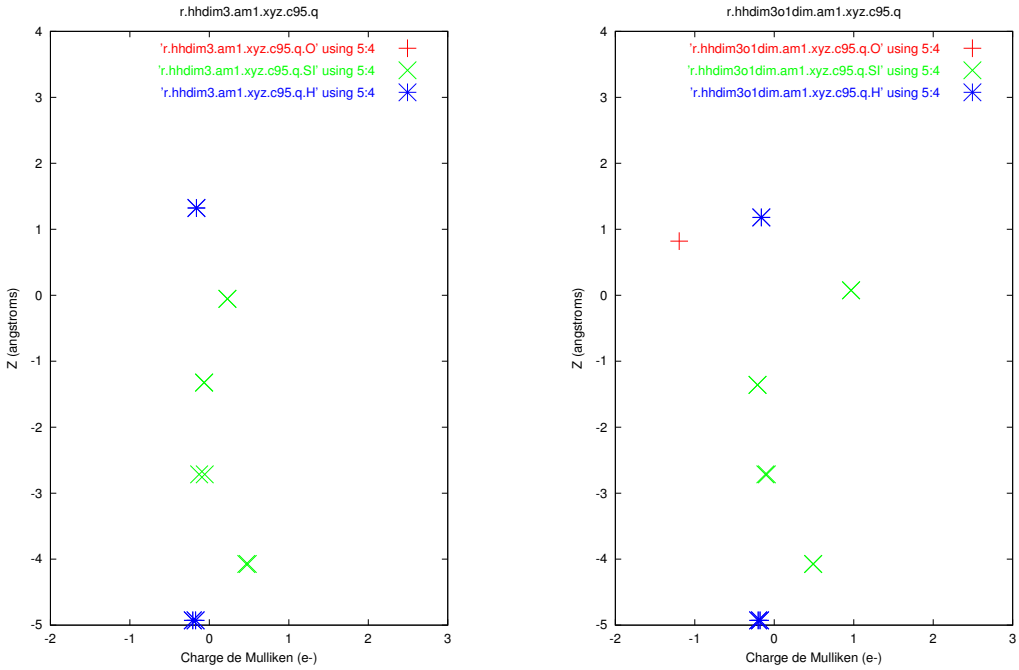

FIG. 5.21: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: monohydrure : HH, HHdim. Côte en fonction de la charge. O croix horizontales, Si croix diagonales et H étoile.*

5.4.4 Variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation

La charge de Mulliken portée par les atomes d'oxygène est constante au cours de l'oxydation, induisant une charge positive croissante sur les atomes de silicium oxydés. Il est interessant de noter l'apparition d'une charge négative sur les atomes de silicium *sous* les atomes oxydés.

Les charges de Mulliken des atomes de silicium sont donc modifées par l'oxydation. Ils perdent des électrons aux profit de l'oxygène. Le rôle de l'hydrogène est plus complexe. Chargé négativement lorsqu'il est connecté à un atome de silicium, il est chargé positivement lorsqu'il est connecté à un atome d'oxygène dans un groupe hydroxyl.

L'oxydation de la liaison du dimère conduit les atomes de silicium en contact avec l'oxygène à porter une charge de Mulliken d'environ +1. Or la charge de l'atome d'oxygène n'est pas -2. Elle est inférieure à cette valeur (-1,2 e). La charge des atomes d'hydrogène est étonnement stable vis-à-vis de l'oxydation de la liaison du dimère et malgré la variation de une de presque une unité (0,73 e) de la charge des atomes de silicium auxquels ils sont liés, leur charge de Mulliken ne varie pas plus de deux millièmes. C'est en fait la couche d'atome de silicium sous-jacente aux dimères qui se charge négativement d'environ 0,2 e par atome.

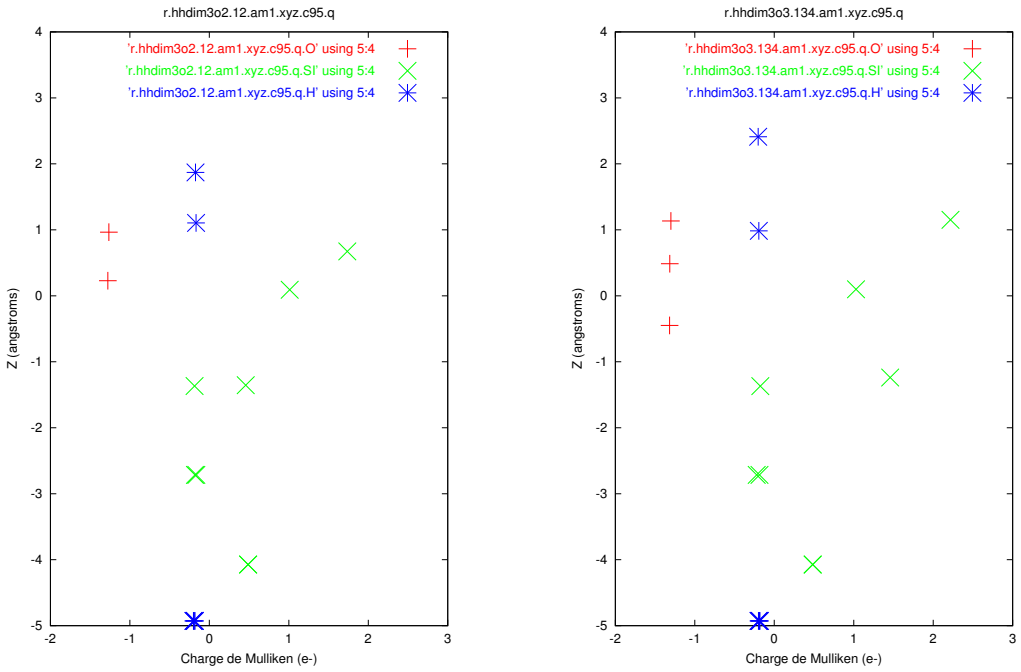

FIG. 5.22: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: monohydrure : HH-dimback, HHdimortho. Côte en fonction de la charge. O croix horizontales, Si croix diagonales et H étoile.*

modèle	méthode	qSi1 (Å)	qSi1bis (e)	qSi2 (e)	qSi2bis (e)	qO (e)	qH1 (e)	qH2 (e)
pas d'oxygène	AM1	0.228	0.228	-0.066	-0.065		-0.163	-0.163
pas d'oxygène	PM3	0.229	0.229	-0.081	-0.081		-0.153	-0.153
Hydroxyl	AM1	0.698	0.186	-0.135	-0.058	-1.001	-0.135	0.439
Hydroxyl	PM3	0.667	0.182	-0.135	-0.070	-1.034	-0.143	0.439
dim	AM1	0.966	0.966	-0.211	-0.211	-1.197	-0.163	-0.163
dim	PM3	0.981	0.981	-0.207	-0.206	-1.244	-0.155	-0.154
back	AM1	0.135	0.979	-0.033	0.492	-1.177	-0.121	-0.146

TAB. 5.8: *Charges de Mulliken des atomes dans les premiers modèles de sous-oxydes.*

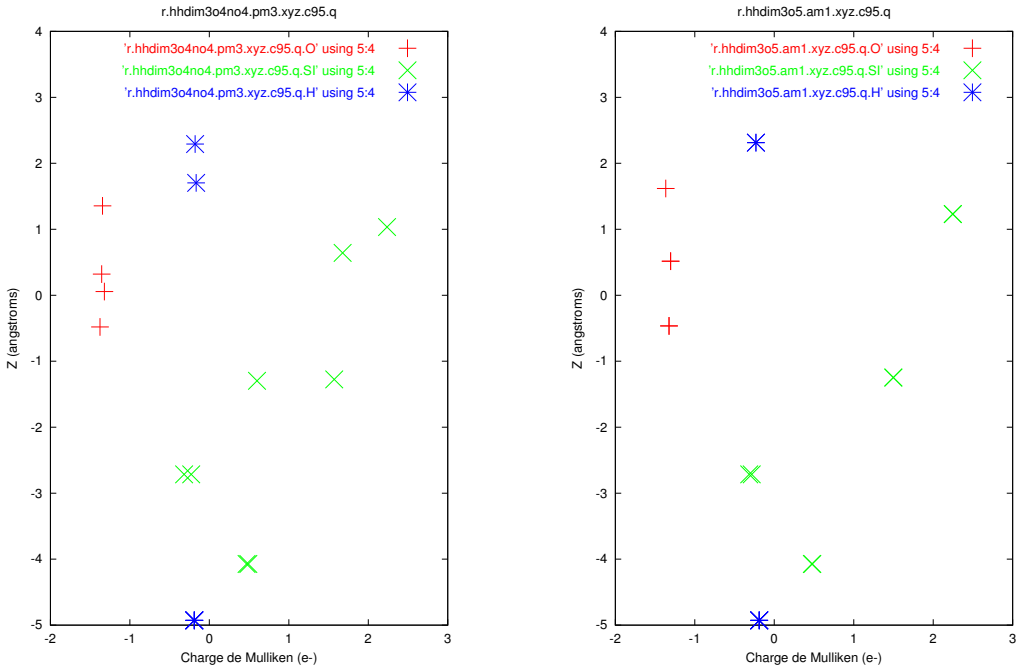

FIG. 5.23: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: monohydrure : HH-backO4, HHO5. Côte en fonction de la charge. O croix horizontales, Si croix diagonales et H étoile.*

Le cas moins exothermique de la terminaison avec un groupe hydroxyl et un atome d'hydrogène cause toujours un transfert de charge du silicium vers l'oxygène, mais de manière moins prononcée. Un atome de silicium lié à un groupe hydroxyl porte une charge de Mulliken d'environ 0.7 e. L'autre atome du dimère qui n'est pas engagé avec un atome d'oxygène porte une charge faiblement positive comparable à celle du modèle non oxydé (légèrement inférieure). Contrairement au modèle précédent, la charge portée par l'atome d'oxygène est supérieure à la charge induite sur les atomes de silicium, le transfert de charge n'opérant qu'à partir d'un seul atome de silicium. C'est l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyl qui fournit un demi électron (de Mulliken...) à l'atome d'oxygène. L'autre atome d'hydrogène, lié au deuxième atome du dimère, voit sa charge faiblement négative diminuer d'environ 20 %. Il se développe aussi une charge négative sous les dimères quoique de manière moins prononcée que dans le cas précédent.

L'oxydation d'une liaison arrière conduit l'atome supérieur à porter une charge de Mulliken plus importante que celle portée par l'atome inférieur. La charge de l'atome d'oxygène est importante et cette fois-ci la charge des atomes d'hydrogène ont perdu un quart de leur charge initiale d'hydrure.

On voit donc que l'oxydation de la liaison du dimère crée relativement peu de variations de la charge de Mulliken des atomes d'hydrogène.

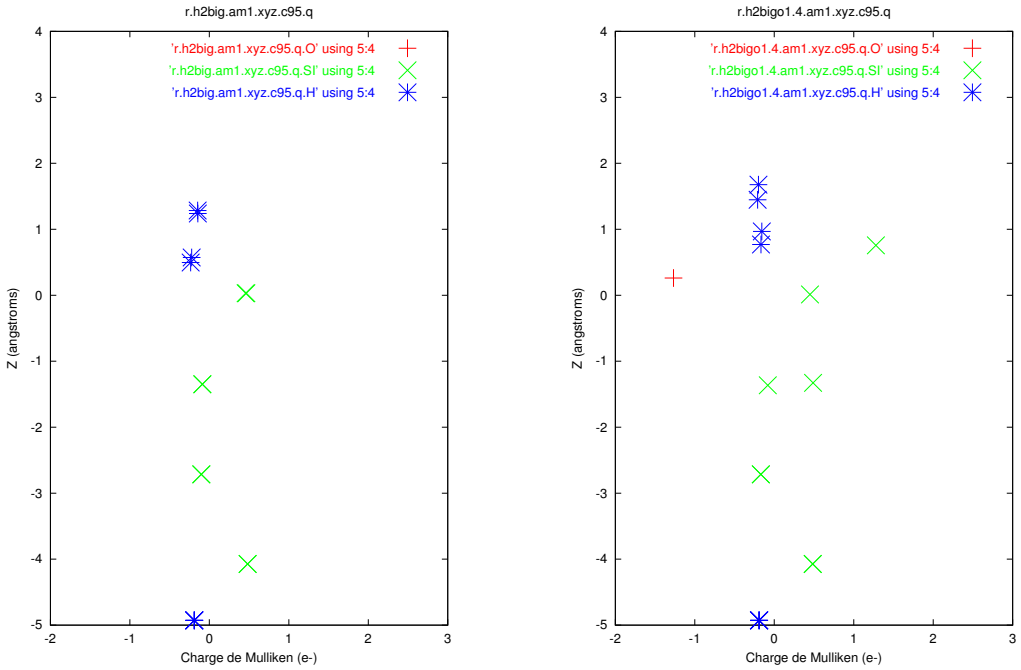

FIG. 5.24: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: dihydrure: 2H2H, 2H2Hback*

En revanche l'oxydation par un groupe hydroxyl d'un des atomes du dimère induit une légère baisse en valeur absolue de la charge de Mulliken portée par l'autre atome de silicium du dimère (ainsi que celle de son atome d'hydrogène).

modèle	qSi1 (Å)	qSi1bis (e)	qSi2 (e)	qSi2bis (e)	qO (e)	qO (e)	qH1 (e)	qH2 (e)
backdim	1.011	1.736	-0.186	0.458	-1.264	-1.278	-0.167	-0.174
OH,OH	0.697	0.700	-0.173	-0.144	-0.960	-0.997	0.429	0.452
OH,H back	0.653	0.942	-0.154	0.475	-1.185	-0.946	0.430	-0.103
H,H para	0.838	0.829	0.595	0.601	-1.193	-1.195	-0.111	-0.110
H,H diag	0.852	0.860	0.509	0.505	-1.139	-1.130	-0.114	-0.113

TAB. 5.9: *Charges de Mulliken des atomes dans les premiers modèles de sous-oxydes.*

La charge de Mulliken des atomes de silicium augmente fortement avec l'oxydation. De nouveau, la charge de Mulliken portée par l'atome inférieur d'une liaison arrière est inférieure à celle portée par l'atome de la surface.

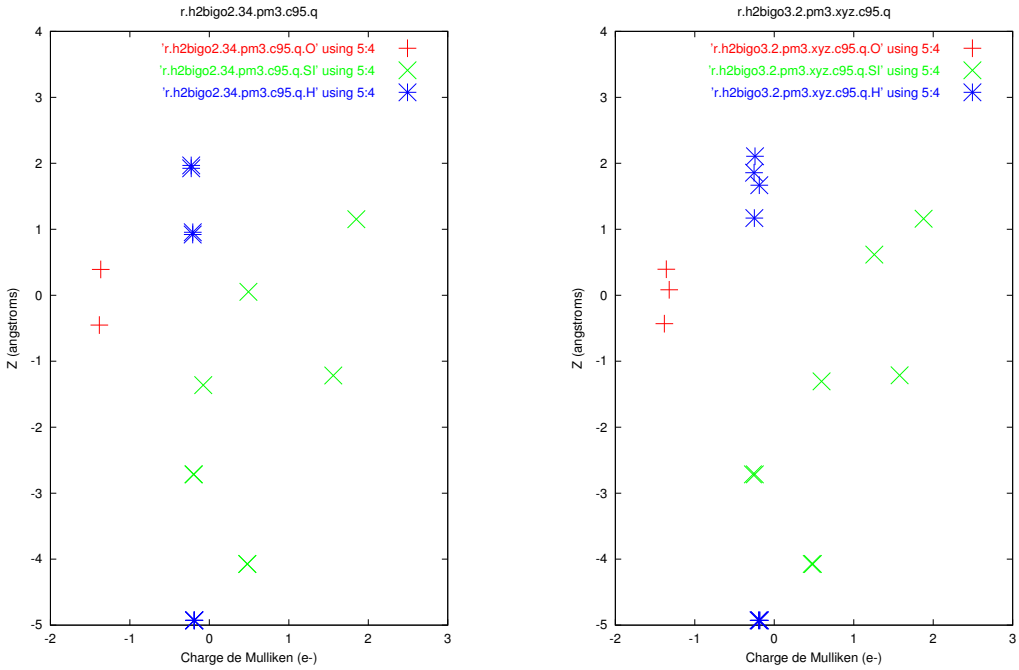

FIG. 5.25: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: dihydrure: 2H2Hortho, 2H2HO3*

Dihydrure

Afin de mieux visualiser l'évolution des charges de Mulliken au cours de l'oxydation, j'ai tracé un graphique de l'évolution de certaines de leurs sommes. Ainsi les charges des atomes des deux premières couches de silicium sont sommées sous la dénomination Si Haut. Les charges des atomes des deux dernières couches de silicium sont sommées sous la dénomination Si Bas. Pareillement, les charges des atomes d'hydrogène sont séparées en H Haut et H Bas selon que les atomes correspondant des modèles appartiennent à la couche subissant l'oxydation, ou bien à celle mimant le reste du cristal, donc sous le modèle. Les charges d'oxygène sont sommées sous la dénomination O.

Cette séparation entre Haut et Bas du modèle selon que les couches sont oxydées ou non est fort utile car elle permet de constater que la charge induite sur les atomes de silicium par l'oxydation est portée en majeure partie par les atomes des deux premières couches. De plus les modèles intermédiaires (comportant 3 atomes d'oxygène) ne présentent que de faibles disparités de ce point de vue. Ces répartitions de charge se comportent linéairement.

On peut regarder plus finement en sommant cette fois-ci *toutes* les charges des atomes du haut du modèle et *toutes* les charges des atomes du bas du modèle.

Il y une accumulation de charge positive dans le haut du modèle. Elle est symétrique à

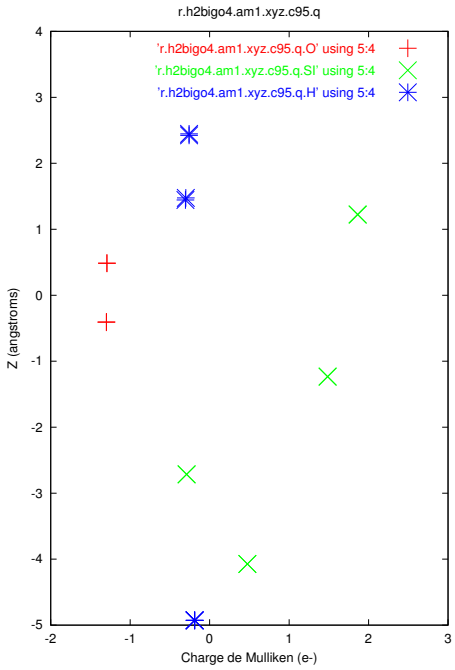

FIG. 5.26: *variation des charges de Mulliken au cours de l'oxydation: dihydrure: 2H2HO4*

une charge négative qui se développe dans le bas du modèle et on peut constater que cette dernière correspond presque exclusivement à une charge portée par les atomes de silicium. Il y a en fait une certaine contribution des atomes d'hydrogène du haut.

Les charges de Mulliken négatives portées par les atomes d'hydrogène du haut du modèle diminuent d'environ 0,1 electron par atome au cours de cette simulation d'oxydation.

La charge du silicium augmente linéairement au cours de l'oxydation.

La charge portée par le silicium dans le cas d'une terminaison H est plus faible, traduisant la moindre oxydation des atomes de Si.

Il est intéressant de constater que le front d'oxydation est précédé par une zone ou le silicium est chargé négativement.

5.4.5 Conclusion

Il a été montré comment l'oxydation d'un atome de silicium est un facteur fortement déstabilisant sur les liaisons Si-Si qui persistent entre des atomes de silicium partiellement oxydé. Ce fait est en parfait accord avec la croissance de proche en proche de la silice sur le silicium.

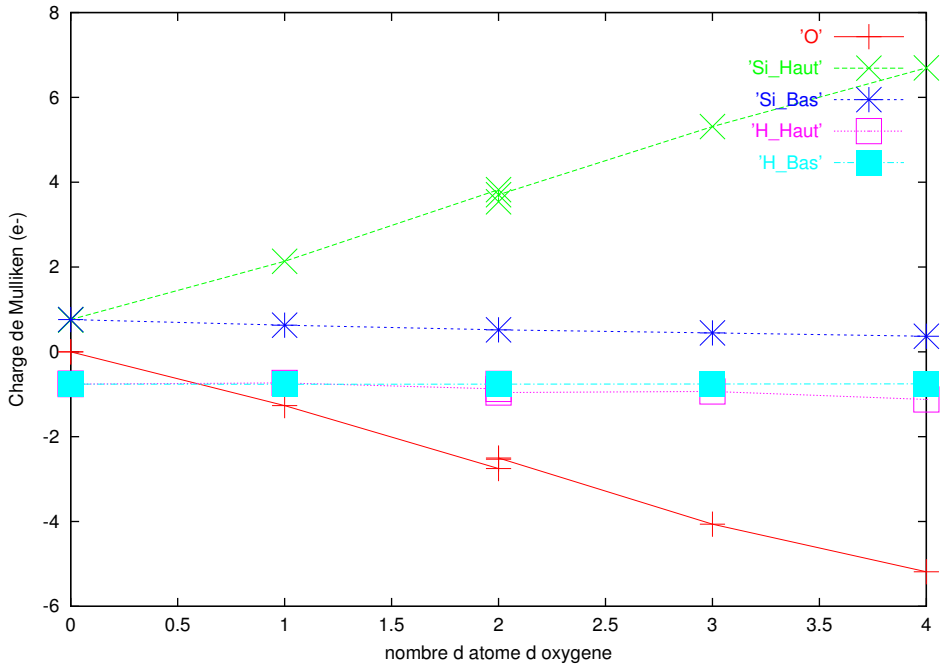

FIG. 5.27: *Evolution des charges de Mulliken sommées en fonction du nombre d'atome d'oxygène par cellule 2x1*

L'ambigu¨é du rôle de l'hydrogène a aussi été mis en exergue. En effet, celui-ci se comporte tantôt comme un donneur d'électrons, tantôt comme un attracteur selon qu'il est lié à un atome d'oxygène ou à un atome de silicium.

Pour juger du rôle électronique de l'hydrogène on peut se contenter de comparer un oxyde contenant des liaisons Si-H, à ceux ne contenant que des liaisons Si-O, même si l'atome d'oxygène porte, lui, un atome d'hydrogène. En effet, on a vu qu'un groupe hydroxyl induit lui-aussi une charge positive sur le silicium, quoique moindre.

Le résultat de cette comparaison est en faveur de la terminaison par des atomes d'hydrogène.

La charge induite sur les atomes de silicium est moindre dans le cas de la saturation avec des atomes d'hydrogène. Cela engendre des distances Si-Si plus faibles que dans le cas de la saturation avec des groupes hydroxyl, avec comme conséquence de limiter l'accroissement de volume dû à l'oxydation. Le stress est alors moindre et de nouveaux tétraèdres de silice sont susceptibles d'être formés plus facilement.

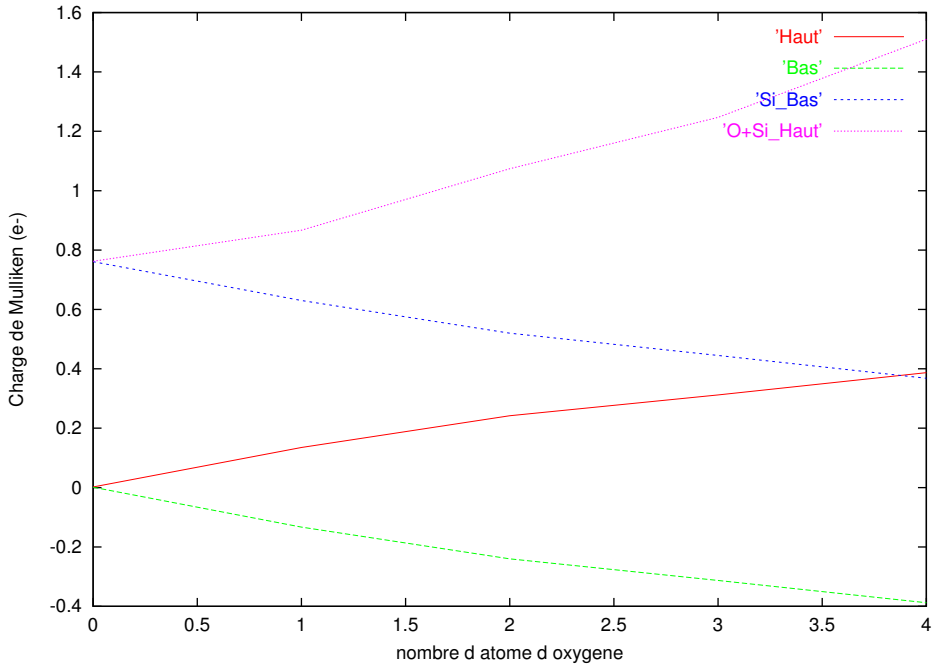

FIG. 5.28: *Evolution des charges de Mulliken des atomes d'hydrogène du haut du modèle sommées en fonction du nombre d'atome d'oxygène par cellule 2x1*

5.5 Comparaison avec la méthode DFT

5.6 Géométrie de la monocouche de silice épitaxiale

J'ai rappelé sur la gauche de la figure 5.29 la structure optimisée par une méthode semi-empirique dont je suis parti. La partie droite de la figure 5.29 représente le résultat de l'optimisation DFT.

La vue synthétique (5.29) des deux résultats des optimisations permet de constater que l'optimisation DFT conduit à un résultat qualitativement semblable au résultat semi-empirique. L'énergie du système est néanmoins considérablement abaissée par rapport à la configuration de départ (6,49 eV soit en moyenne 0,65 eV par atome d'oxygène).

Des différences quantitatives importantes apparaissent. Les angles O-Si-O sont plus proches de l'angle du tétraèdre. Celà s'accompagne d'un tassement de la couche de silice, sans affecter profondément les couches inférieures. Un trait remarquable de l'optimisation par le VASP est donc la forte diminution du volume de l'échantillon : les atomes de surface voient leur altitude diminuer de 0,47 Å, ce qui est considérable. Cela engendre aussi une possible trivalence de l'oxygène. En effet ce tassement conduit les atomes d'oxygène à se rapprocher des atomes de silicium des dimères voisins jusqu'à atteindre la distance de 2,25 Å. Les longueurs des liaisons O-Si sont par ailleurs de 1,70 Å. De même, le tassement conduit les atomes de silicium de la couche supérieure à 2,80 Å des atomes de silicium

FIG. 5.29: *Vue synthétique des optima semi-empirique et DFT du modèle d'interface Si(100)/SiO_2.*

sous-jacents.

On peut dire que malgré l'importante différence énergétique, l'optimisation DFT confirme les résultats semi-empiriques. En effet, la relaxation composée d'une rotation et d'un soulèvement est globalement inchangée. La rotation est accentuée dans le cas DFT au détriment de la translation verticale. Les angles O-Si-O étant plus proches de l'angle du tétraèdre, ces résultats sont plus vraisemblables. Cela s'accompagne d'une distorsion plus importante des angles Si-Si-O, indiquant que pour ces valeurs angulaires, la déformation d'un tétraèdre de silicium est plus facile que la déformation d'un tétraèdre de silice.

5.6.1 Energie

Pour de multiples raisons (absence de corrélation, base trop petite), la version du programme CRYSTAL que j'ai utilisée ne fournit pas de valeurs correctes de l'enthalpie associée à l'oxydation. Le problème est de savoir s'il est capable de donner une hiérarchie exacte des énergies associées aux différentes configurations. Pour celà nous avons effectué plusieurs calculs à l'aide du VASP. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.10.

TAB. 5.10: *Validation des calculs CRYSTAL. Les résultats sont en eV.*

	VASP	CRYSTAL
dim - back	-0,49	-1,34
interaction back-dim	-0,40	-0,80

Dans les deux cas testés, la hiérarchie est respectée.

Conclusion sur cette section Comme on pouvait le prévoir, le VASP nous a conduit à des résultats quantitativement différents de ceux obtenus par les méthodes semi-empiriques, mais qualitativement en accord. Résumons les:

L'oxydation en surface est un processus plus exothermique que l'oxydation volumique.

La dilatation obtenue par le VASP est inférieure à celle calculé par les méthodes empiriques.

La rotation des tétraèdres de silice est supérieure à celle trouvée par les méthodes semi-empiriques.

5.7 Oxydation de la deuxième couche de silicium

On peut oxyder la couche suivante de silicium de la même manière, mais cette fois-ci le plan comprenant les liaisons à oxyder a tourné de 90 degrés. Le modèle de rangée de dimères ne suffit plus, car il ne s'étend pas sur une assez grande longueur le long de la direction de la contrainte maximale. Pour décrire l'oxydation de la deuxième couche d'atomes de silicium après avoir oxydé la première, il faut juxtaposer plusieurs rangées de dimères. Le temps de calcul s'en ressent.

Par contre le modèle de rangée de dimères peut servir à décrire des formes moins symétriques et plus susceptibles de correspondre à la réalité. Par exemple, un mouvement disrotatoire imposé à une couche de silice enfouie sous une couche de silice conrotatoire, fournit assez vite un minimum sur la surface d'énergie associée au modèle.

La couche de silice correspondant au modèle d'interface a été calculée avec le VASP. Il y a 20 atomes de silicium répartis sur 5 couches, 32 atomes d'oxygène et 8 atomes d'hydrogène par maille. La variation d'énergie avec le volume de la maille est importante, indiquant que la contrainte épitaxiale est forte, environ 1 eV par silicium (figure 5.32). La dilatation est principalement latérale. Il y a une contraction verticale au cours de la relaxation. Les tétraèdres retrouvent une géométrie idéale (les angles OSiO valent alors 105 et 113 degrés) dans un réseau de topologie équivalente à celle de la cristobalite. La présence d'un point d'inflexion aux faibles valeur du paramètre de maille indique que la réponse adoptée par notre modèle permet de diminuer l'augmentation d'énergie due à la compression.

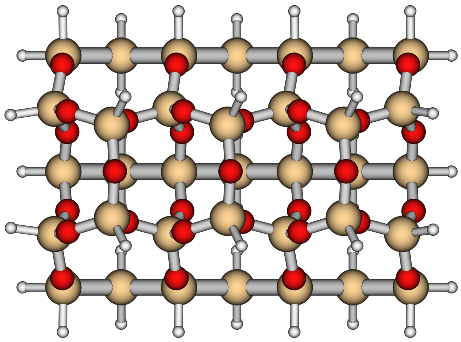

FIG. 5.30: *modèle comportant des con- et disrotations*

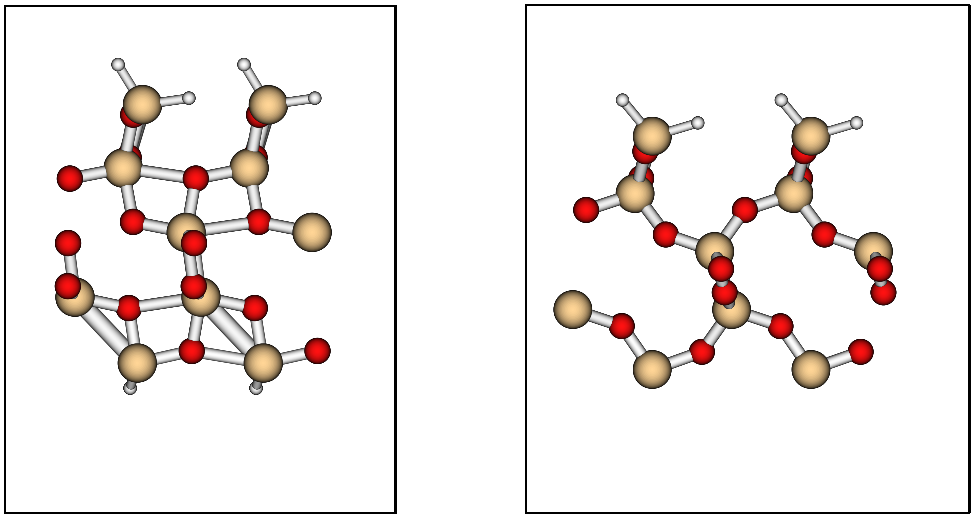

FIG. 5.31: *modèles de silice contrainte et relaxée*

5.8 Conséquences

5.8.1 Croissance couche par couche

On peut imaginer que la rotation trouvée dans ce travail aux conditions périodiques soit différente de celle qui peut se produire dans un contexte plus particulier. A l'interface, l'oxydation d'une nouvelle *couche* d'atome de silicium doit bien commencer par l'oxydation d'un premier *atome* (Si_A). Dans ce cas, cet atome est lié vers le haut à deux atomes de silicium qui sont partiellement oxydés (Si_B et Si_C). Si ces deux liaisons Si-Si sont oxydées, les atomes Si_B et Si_C se soulèvent d'environ 1 Å si ils le peuvent. Puis quand Si_A a ses deux liaisons vers le bas oxydées, c'est à son tour de se soulever, poussant encore vers le haut les atomes Si_B et Si_C. Donc l'oxydation de l'atome Si_A induit un substantiel soulèvement des atomes Si_B et Si_C. Or ceux-ci sont indirectement liés à des atomes de silicium de la couche

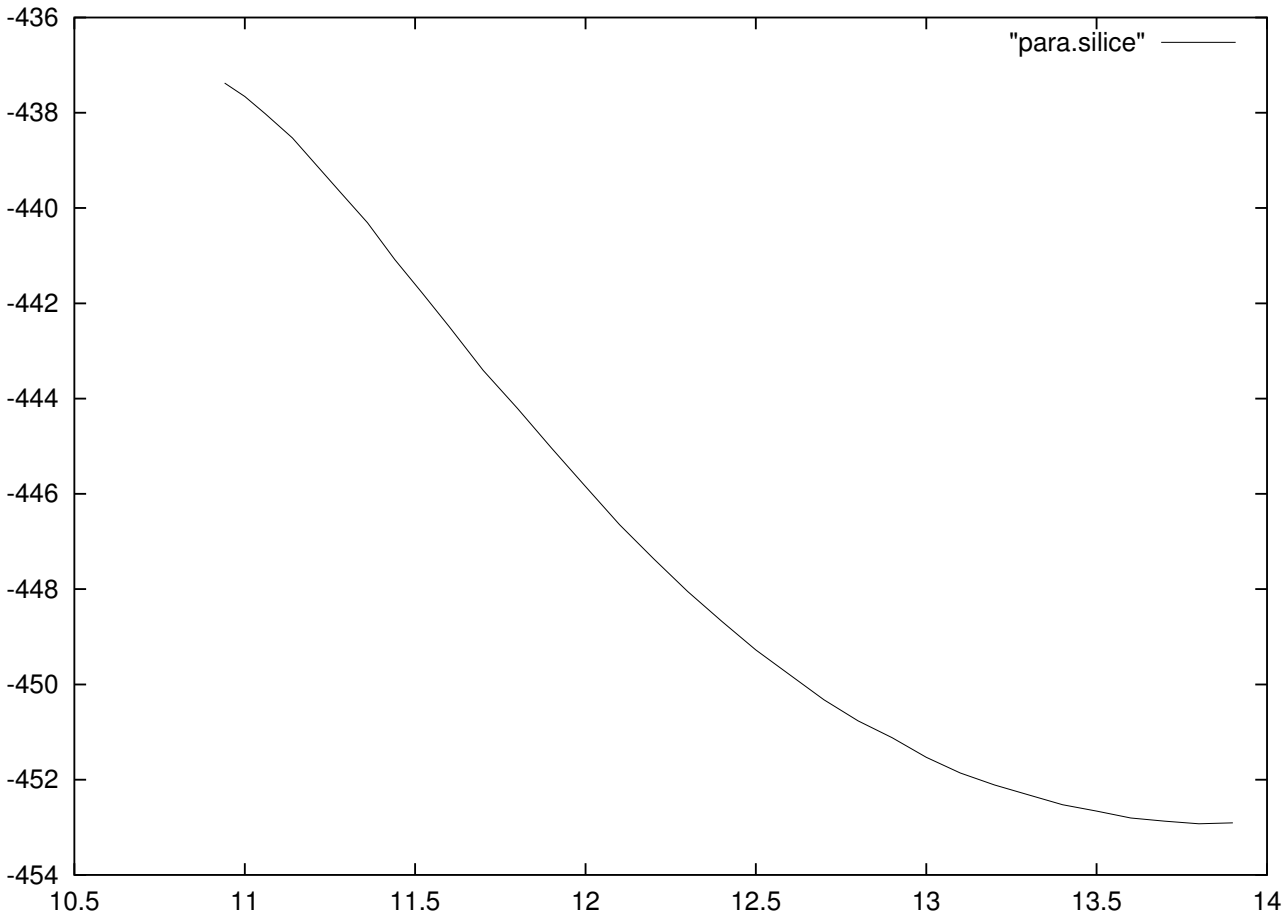

FIG. 5.32: *Energie (eV) du modèle de silice en fonction du paramètre de maille (Å).*

de Si_A qui ne sont pas encore oxydés, par hypothèse. Ils ne sont donc pas soulevés. Ils ont tendance à contraindre le soulèvement de Si_B et Si_C qui ne sera maximal que lorsque tous les atomes de la couche de Si_A seront oxydés. On comprend donc que la simultanéité d'oxydation d'une couche est une contrainte qui rend complexe la relaxation verticale de la silice.

L'étape suivante est front latéral d'oxydation. Le soulèvement est maximal du côté silice alors qu'il est encore nul sur le côté silicium. A ce soulèvement est corrélé l'angle de rotation. Il diminue au cours de la propagation du front d'oxydation, sans toutefois s'annuler. Il est maximal pour un atome de silicium voisin avec un atome de silicium non oxydé. Il se crée alors un effet de coin qui favorise la propagation latérale.

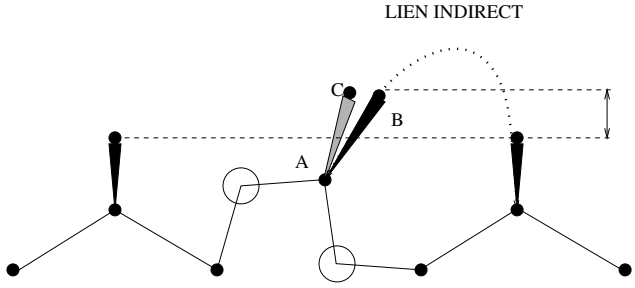

FIG. 5.33: *Effets des seconds voisins sur l'oxydation d'un atome de silicium de l'interface Si(100)/SiO_2. Les atomes d'oxygène sont en blanc; les atomes de silicium sont en noir.*

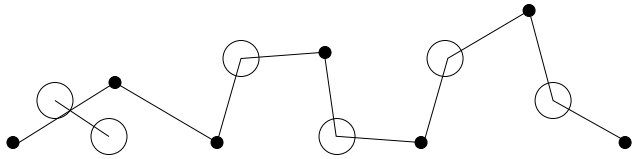

FIG. 5.34: *Relaxations verticales induite par différentes valeurs de la rotation trouvée dans ce travail. Application à un front latéral d'oxydation. Les atomes d'oxygène sont en blanc; les atomes de silicium sont en noir. A gauche, une molécule de dioxygène est sur le point de réagir avec trois atomes de silicium. A droite, rotation faible corrélée à un soulèvement plus important.*

Donc la relaxation trouvée dans cette étude nous permet de comprendre pourquoi l'oxydation du silicium se propage couche par couche: la propagation latérale est favorisée par un effet de coin alors que la propagation verticale est défavorisée tant que l'oxydation de la couche n'est pas complète.

5.8.2 Interface Si(111)/SiO_2

Dans le cas de l'interface Si(111)/SiO_2, l'angle Si-O-Si est lui aussi inférieur à 180 degrés. Or la topologie du réseau fait qu'un atome de silicium d'un plan (111) a trois voisins dans le plan inférieur et un seul dans le plan supérieur (ou le contraire). Vers le plan inférieur, si les trois angles Si-O-Si se coudent de façon convexe, les contraintes seront maximales du fait des interactions entre atomes d'oxygène proches voisins. Si deux angles Si-O-Si se coudent de façon convexe et un de façon concave, alors les voisins peuvent avoir un angle Si-O-Si convexe et deux angles Si-O-Si concaves. Les contraintes sont alors moins importantes.

5.8.3 Variété des états d'oxydation

J'ai tenté de décrire les différents produits d'oxydation de la surface Si(100), et ce jusqu'à oxyder entièrement la première couche d'atomes de silicium. Ainsi dans l'étude des sous-oxydes, les atomes de silicium présentent différents états d'oxydation. Ceux-ci sont

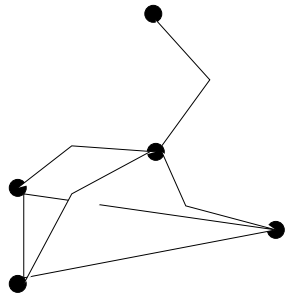

FIG. 5.35: *Relaxation transposée à l'interface Si(111)/SiO_2. Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés.*

couplés entre atomes de silicium voisins car les atomes d'oxygène occupent des positions pontantes et rarement des sites où ils ne sont lié qu'à un atome de silicium.

La monocouche de silice que j'ai décrit dans ces travaux ne présente elle que deux états d'oxydation du silicium qui sont +II et +IV . C'est un modèle théorique d'interface abrupte. Il a comme avantage par rapport aux autres modèles d'interface abrupte d'avoir les positions d'atomes de silicium dérivées de celles qu'ils occupaient dans le cristal de silicium et non pas issues d'une forme de silice pré-existante juxtaposée au cristal de silicium. De plus, ce modèle est intéressant car il nous indique la réponse du système lorsque la contrainte compressive est la plus forte. Je n'ai pas envisagé pour le moment d'étudier la thermodynamique de sous-oxydes qui seraient enfouis sous une monocouche de silice. Déjà, la faible taille de la maille élémentaire utilisée ne me permet d'étudier qu'une variété très limitée de modèles.

Il est possible que ce modèle d'interface "parfaite" apparaisse localement[**?**]. Ainsi c'est vraisemblablement une combinaison des modèles de sous-oxydes et de silice, où toutes les configurations peuvent se produire. sur une plus grande surface latérale qui décrirait le mieux la réalité expérimentale.

Cette réalité est rapellé tableau 5.1. Statistiquement, si aucun état d'oxydation du silicium n'est favorisé (cinétiquement ou thermodynamiquement), les proportions relatives des états d'oxydation +I, +II et +III du silicium devraient être 1/3, 1/3, 1/3, ce qui est presque le cas dans le cas d'une oxydation à température ambiante. La proportion d'atomes de silicium dans un état d'oxydation +I diminue si on augmente la température (630 C, O_2), passe par un minimum puis augmente. Cela indique donc que la température d'oxydation a une influence sur la rugosité de l'interface.

Comme la proportion d'atomes de silicium dans un état d'oxydation +III n'est, elle, jamais faible si ce n'est à température ambiante où elle a sa valeur statistique, une interface réelle présente vraisemblablement une structure irrégulière. La taille des irrégularité conditionne l'apparition de micro-facettes (111). Elle peut être due à l'insuffisance de la relaxation visqueuse de la silice puisque la dilatation de volume due à l'oxydation est maximale pour le degré d'oxydation +IV.

Ainsi à la contrainte latérale due à l'épitaxie se substitue une contrainte verticale qui comprime l'interface. Le somme de ces deux contraintes empêche certains atomes de s'oxyder complètement et conduit donc à la forte proportion d'atomes de silicium dans un état d'oxydation +III observée dans la plupart des situations expérimentales.

5.8.4 Rôle de la valence des atomes dans la connectivité du réseau

On a vu que pour accommoder l'augmentation de volume les tétraèdres de silice qui se substituent aux tétraèdres de silicium peuvent *tourner* pour éviter des interactions entre atomes d'oxygène qui sont d'autant plus répulsives qu'après l'oxydation, ces atomes sont chargés négativement. Ce mouvement, s'il est conrotatoire, permet de maintenir une distance supérieure à deux Å entre atomes d'oxygène de tétraèdres voisins.

Ce mouvement peut compléter l'interprétation des effets de H_2O sur l'oxydation du silicium : la solubilité de H_2O dans la silice est mille fois supérieure à celle de O_2 [6]; une liaison Si-Si peut être rompue par l'attaque d'un atome d'hydrogène [84, 85]; une faible quantité d'eau peut diminuer la densité de l'oxyde et donc à priori augmenter la diffusion des molécules oxydante [86]; mais une fois que l'on a vu que les tétraèdres de silice doivent tourner sur eux-mêmes pour éviter des interactions hautement répulsives, on peut déduire qu'un tétraèdre de silice qui est lié au reste du réseau par seulement trois oxygène pontants, son quatrième sommet étant par exemple occupé par un groupe hydroxyl, sera plus libre de se relaxer. Deux espèces monovalentes brisent le réseau en deux points et permettent aux tétraèdres de silice d'ajuster plus facilement leur position vis-à-vis des autres tétraèdres de silice et des molécules oxydantes. Un atome de silicium connecté au réseau par seulement une liaison Si-Si ou Si-O pourra tourner librement autour de cette liaison. Ainsi l'accumulation d'hydrogène en retrait de l'interface est peut-être un signe d'une importante relaxation dans cette zone. L'hydrogène facilitant cette relaxation, sa présence est favorisée dans cette zone.

Pour aller plus loin, examinons d'autres aspects de l'oxydation du silicium:

- La nitruration est très concernée par ces considérations. Le fait que cette réaction s'arrête après seulement quelques nanomètres est compatible avec un effet de la connectivité dans le réseau. L'azote est trivalent donc est susceptible de former trois liaisons Si-N et donc d'augmenter la connectivité dans le réseau. Cela a pour conséquence de rendre les réarrangements consécutifs à la propagation de la réaction plus difficile. Ensemble avec une plus grande densité après la nitruration, cet effet contribue à la faible vitesse et à l'aspect auto-limité de cette réaction.

- Le chlore est connu pour augmenter la vitesse de l'oxydation sèche et diminuer la vitesse de l'oxydation humide [87, 88]. Ce comportement peut être induit par le

caractère monovalent du chlore. Au cours d'une oxydation sèche Cl peut se substituer aux atomes d'oxygène et occuper des sommets de tétraèdres qui verront donc leur connectivité diminuer. Celà a pour effet d'accroître leur degré de liberté et donc de permettre plus facilement les réactions chimiques induisant de forts réarrangements, comme l'oxydation. Au cours d'une oxydation humide par contre, les atomes de chlore peuvent former des molécules d'acide chlorhydrique HCl avec les atomes d'hydrogène. Cela a pour conséquence de diminuer le nombre d'espèces monovalentes et donc d'augmenter la connectivité du réseau. Celui-ci est moins à même de dissiper les contraintes. La vitesse de la réaction est diminuée.

– Il a été montré récemment que la vitesse d'oxydation du silicium est influencée si on applique une contrainte sur la plaquette de manière à la tordre légèrement [89]. L'oxydation est plus rapide sur la face convexe. Cela a été attribué à une plus grande facilité de rupture des liaisons Si-Si. Alternativement, on peut comprendre cette augmentation comme une conséquence d'une diminution des contraintes dans la partie silice de l'interface. Evidement, une torsion convexe aura pour conséquence de diminuer la rotation des tétraèdres de silice à l'interface Si/SiO_2.

5.8.5 Vers de nouveaux simulateurs d'oxydation

Tous ces faits montrent que la valence est un facteur clé dans la description de l'oxydation du silicium. Cette observation suggère une nouvelle approche pour développer de nouveaux logiciels de simulation :

Dans un cristal de silicium, chaque atome est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont les milieux des liaisons Si-Si. Durant l'oxydation, ces sommets sont remplacés par des atomes d'oxygène, formant de nouveaux tétraèdres aux volumes supérieurs et formant entre eux des angles de valeurs différentes (passant de 180 à environ 140 degrés). Leur nombre est constant, (moins le nombre d'atomes éjectés dans le cristal sous la forme de Si intersticiels, environ un pour mille), mais leur connectivité change de manière à ce que de nouveaux tétraèdres de silice puissent être créés à partir de ceux de silicium. Ces réarrangements éviteront tant que possible les ruptures de liaisons.

L'angle de la rotation trouvé dans cette étude peut servir dans ce modèle comme condition aux limites de l'interface. Notons qu'étant donné la structure du cristal de silicium, cette rotation va alterner de plan en plan suivant le motif de liaison du silicium qui tourne de 90 degrés. La connectivité des tétraèdres de silice est influencée par la valence des espèces présentes comme l'hydrogène, les halogènes, l'azote et les dopants. Ces règles pourraient être intégrées dans un logiciel de simulation de l'oxydation si on crée un réseau de tétraèdres au lieu du réseau cubique ou triangulaire usuel des grilles de résolution par la méthode des éléments finis. Cela permettrait une modélisation réaliste de l'oxydation du silicium, juste au dessus de la précision de calculs atomiques.

Un des aspects de la modélisation de la silice est la construction de potentiels et les résultats de cette thèse peuvent permettre d'affiner les critères de construction des potentiels adaptés à l'interface Si/SiO_2. En effet, la rotation trouvée dans cette étude est directement reliée à l'angle $\widehat{SiOSi}$, celui-ci diminuant au fur et à mesure que la rotation augmente. Cette "articulation" des tétraèdres de silice a été maintes fois postulée pour comprendre les différentes formes de silice, y compris la silice amorphe. Ainsi la valeur optimale de l'angle $\widehat{SiOSi}$ choisie dans les potentiels est inférieure à 180 degrés, proche de 140 degrés. Cela rend compte de la présence de doublets non liants sur l'oxygène. La déformation de cet angle est le plus souvent considérée comme facile et coûtant relativement peu d'énergie. A ce titre, les résultats de cette thèse sont en accord avec les idées communément admises sur ce sujet. Cette hypothèse de l'angle $\widehat{SiOSi}$ déformable permet à Stixrude et al [90] de calculer le comportement sous pression du α-quartz et de la coesite en faisant l'hypothèse de tétraèdres pratiquement indéformables. Les contraintes sont alors dissipées presque exclusivement par l'articulation de ces tétraèdres entre eux, c'est à dire par un angle $\widehat{SiOSi}$ facilement déformable.

Les tétraèdres de silice sont déformés dans les modèles d'interface Si(100)/SiO_2 élaborés dans cette étude. En particulier les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 permettent une plus grande déformation des angles $\widehat{OSiO}$ que la méthode DFT. Cette dernière étant une méthode ab-initio elle est susceptible de donner des résultats plus proches de la réalité. Dans le modèle de monocouche épitaxiale de silice présentée dans cette thèse, l'angle $\widehat{OSiO}$ présente 3 valeurs : 86, 106 et 116 degrés. La valeur moyenne est certes proche de 109 degrés, angle du tétraèdre idéal, mais la variation observée est trop importante pour faire l'hypothèse de tétraèdres indéformables

Ainsi la dissipation des contraintes à l'interface Si(100)/SiO_2 est le résultat combiné de la déformation de l'angle $\widehat{SiOSi}$ ainsi que de la déformation de l'angle $\widehat{OSiO}$. Le rapport entre les constantes de forces de ces angles dans un potentiel à trois corps doit être évalué en tenant compte des situations de fortes contraintes présentes à l'interface Si(100)/SiO_2.

Chapitre 6

CONCLUSION

Arrivé au terme de ce travail, je mesure l'ambition peut-être exagérée de cette étude. Il fallait une certaine dose d'inconscience pour se lancer dans un sujet aussi vaste et aussi étudié par des méthodes ultra sophistiquées tant expérimentales que théoriques. Aussi, tout à fait logiquement, une partie importante de mon travail a consisté à vérifier que je maîtrisais suffisamment les instruments de calcul pour retrouver les résultats de mes prédecesseurs avec les même méthodes. J'ai ainsi retrouvé des résultats concernant :

- **La surface nue** :

  Il est bien connu que la surface nue est l'objet d'une succession de reconstructions dont les différences d'énergies associées vont en diminuant fortement passant de quelques eV pour la dimérisation à quelques dixièmes d'eV pour l'assymétrisation, jusqu'à atteindre quelques millièmes d'eV pour l'organisation relative de ces dimères asymétriques.

  Notre étude, travail préliminaire à celui de l'étude de l'oxydation, a permis de constater qu'il y a des différences qualitatives entre les méthodes Hartree-Fock et DFT, la première fournissant une solution "couche ouverte" basée sur une reconstruction symétrique, la deuxième une reconstruction asymétrique correspondant aux observations expérimentales actuelles. La charge ou la présence de défauts sont susceptibles d'influencer cette reconstruction et conclure est hors du propos de cette thèse. Néanmoins, nous sommes à même comparer les différents modèles de surface Si(100) tant du point de vue de la réactivité chimique que du point de vue thermodynamique. En particulier, il appara^que la reconstruction 4x2 n'est pas forcément utile à la description de l'adsorption de molécules d'eau tant que l'on ne fait pas appel à des modèles complexes de co-adsorption, le gain énergétique qu'elle représente étant très faible.

- **Les interactions entre l'eau et la surface nue :**

L'adsorption moléculaire de l'eau est faiblement exothermique sur la surface (100) du silicium. Elle perturbe peu la reconstruction asymétrique des dimères de la surface, ceci pouvant contribuer à la forte mobilité de cet adsorbat sur cette surface. L'adsorption dissociative de l'eau conduit à différents produits : silanols, siloxanes mais pas forcément d'époxy en présence d'hydrogène; le site le plus stable pour le premier atome d'oxygène est la liaison du dimère, puis par ordre thermodynamique le groupe OH et enfin la liaison arrière.

J'ai réussi à établir un certain nombre de résultats nouveaux:

- **Les interactions entre l'eau et la surface oxydée :**

Notre étude montre qu'après déshydrogénation la poursuite de l'oxydation est favorisée par l'augmentation de l'exothermicité de la réaction d'adsorption d'une nouvelle molécule d'eau.

Or les premières étapes de l'oxydation de la face (100) du silicium par l'eau font appel à une croissance en îlots. Pour expliquer cela, seule l'hypothèse d'une réaction autocatalytique a été évoquée. Si les interactions entre l'eau et la surface nue ont été déjà étudiées, aucune étude à notre connaissance n'avait considéré l'évolution des interactions entre l'eau et les sous-oxydes.

- **La création de l'interface Si/SiO_2 :**

Seul l'emploi de clusters de grande taille ou de simulations utilisant des conditions aux limites périodiques permet de traiter correctement les effets collectifs.

En effet, la croissance de l'oxyde est dépendante du substrat. L'oxyde épitaxial a donc des caratéristiques dérivées du cristal de silicium. Cela conditionne les positions des atomes de silicium et d'oxygène dans la partie oxydée et j'ai tenté de construire un modèle respectant ces évidences. Mais cela n'est pas suffisant car la création de la silice induit des interactions nouvelles entre les entités constituant la silice. Ainsi les interactions latérales sont fondamentales au cours de la création de la première couche de silice et la suite des phénomènes d'oxydation est incompréhensible si on ne prend pas en compte la relaxation. Ainsi les contraintes de surface apparaissant lors de l'oxydation ou bien lors de la modélisation de la phase de dihydrure induisent un

arrangement périodique spécifique.

J'ai mis en évidence l'importance des rotations des tétraèdres SiO_4, combinée à une translation verticale des atomes de silicium. Les tétraèdres sont de plus déformés par un double mouvement de torsion. Ce résultat est indépendant de la méthode de calcul utilisée. Des différences quantitatives existent entre les méthodes semi-empiriques et la méthode DFT, cette dernière conduisant à des résultats plus vraisemblables, notamment du point de vue des angles O-Si-O. La croissance couche par couche de l'oxyde appara^à la fois comme une conséquence de l'affaiblissement des liaisons Si-Si consécutif à la formation de liaisons Si-O avec transfert de charge et des contraintes élastiques. Ces contraintes élastiques peuvent être allégées par une modification de la connectivité. La plus grande rapidité de l'oxydation par l'eau se comprend alors aisément: Outre la plus grande solubilité de l'eau qui augmente la cinétique de cette réaction, l'introduction d'une espèce monovalente comme l'hydrogène diminue la connectivité du réseau, ce qui facilite la relaxation.

PERPECTIVES :

L'étude de la surface nue peut être améliorée par un lourd effort en temps de calculs, l'optimisation géométrique au niveau périodique Hartree-Fock des 3 degrés de libertés des n atomes d'un modèle tenant compte des possibilités couches ouvertes d'au moins deux dimères et ce sur au moins trois couches de profondeur.

L'étude des sous-oxydes a été restreinte a l'oxydation atomique. La création de ponts peroxy n'a pas été envisagée. De plus l'utilisation de pseudo-potentiels supprime toute possibilité d'étude de la spectroscopie des électrons de coeur. Enfin l'étude de l'oxydation de la deuxième couche pourrait révéler d'autres mécanismes de relaxation du fait de la présence de la première couche de silice.

AM1, antiferromagnétisme, buckling, charges de Mulliken, degré d'oxydation, époxy, ferromagnétisme, GGA, GVB, leed, microscope à effet tunnel, modèle d'Ising, silice amorphe, transition rugueuse, triplet

Bibliographie

[1] D. J. Campbell, J. K. Lorenz, A. B. Ellis, T. F. Kuech, G. C. Lisensky, and M. S. Whittingham. The computer as a material science benchmark. *Journal of Chemical Education*, 75:298–312, 1998.

[2] F. Dubrous. Technologie et industrie du silicium. *Les dossiers de la Galerie du muséum national d'histoire naturelle*, 1, 1992.

[3] D. Kahng et M. M. Attala. *IRE Solid State Research Conference. Carnegie Institute of Technologie, Pittsburg, PA*, 1960.

[4] J. Dabrowski and H. J. Mussig (IHP GmbH). *Silicon Surfaces and Formations of Interfaces.* World Scientific (ISBN 981-02-3286-1), 2000.

[5] Y. J. Chabal. *Fundamental aspects of silicon oxidation.* Springer (ISBN 3-540-41682-X, 2001.

[6] B. E. Deal and A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12):3770–3778, 1965.

[7] C. Mazzara, J.Jupille, A.M. Flank, and P. Lagarde. Stereochemical order around sodium in amorphous silica. *J. Phys. Chem. B*, 104:3438–3445, 2000.

[8] T. Kudo and M. S. Gordon. Theorical studies of the mechnism for the synthesis of silsesquioxanes. 2. cyclosiloxanes (d_3 and d_4). *J. Phys. Chem.A.*, 104:4058–4063, 2000.

[9] E. S. Kooij. *Silicon: Electrochemistry and Luminescence.* PhD, Utrecht Universiteit Netherlands, 1997.

[10] A. F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry 5th edition*, pages 1004–1009, 1984.

[11] D.M. Teter G.V. Gibbs M.B. Boisen Jr. D.C. Allan et M.P. Teter. First-principles study of several hypothetical silica framework structures. *Phys. Rev. B*, 52:8064–8073, 1995.

[12] Q. Williams, R. J. Hemley, and M. B. Kruger et R. Jeanloz. High pressure infrared spectra of *alpha*-quartz, coesite, stishovite and silica glass. *J. Geophys. Res*, 98(5):22157–22170, 1993.

[13] H. Sowa. The oxygen packing of low quartz and reo_3 under high pressure. *Z. Kristallogr*, 184:257–268, 1988.

[14] J. R. Chelikowsky and N. R. Keskar et N. Binggeli. *The structural properties of silica.* Kluwer Academic Publishers, 1997.

[15] I. N. Levine. *Quantum Chemistry 4th edition.* Prentice Hall, 1991.

[16] V. Khavryutchenko, J. Garapon, and B. Poumellec. Structure simulation of silica glasses : approach to cvd. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 9:465, 2001.

[17] K. Teraishi, H. Takaba, A. Yamada, A. Endou, I. Gunji, A. Chatterjee, M. Kubo, A. Miyamoto, K.akamura, and M. Kitajima. Quantum chemical study on the oxidation process of a hydrogen terminated surface. *Journal of Chemical Physics*, 109(4):1495–1504, 1998.

[18] M. Dewar and W. Thiel. *J. Amerc. Chem. Soc*, 99:4499, 1977.

[19] J. J. S. Stewart. *J. Comp. Chem.*, 10:209–221, 1989.

[20] A.K. Rappé and W.A. GoddardIII. *J. Phys. Chem.*, 95:3358, 1991.

[21] Y. Bouteiller, C. Mijoule, N. Nizam, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier, and B. Silvi. *Molecular Physics*, 65(2):295–312, 1988.

[22] H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, and T. H. George et R. M. Burger. *J. Appl. Phys*, 29:1150, 1958.

[23] H. J. W. Zanvliet. Physics of si(001). *Rev. of Mod. Phys.*, 72:593–602, 2000.

[24] J. Ihm, D. H. Lee, J. D. Johannopoulos, and J. J. Xiong. Structural phase diagramms or the surface of a solid: A total-energy, renormalization group approach. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1872–1875, 1983.

[25] F. J. Himpsel and D. E. Eastman. photoemission studies of intrinsic surface states on si(100). *J. Vac. Sci. Technol.*, 16:1297–9, 1979.

[26] W.S.Yang, F.Jona, and P.M.Marcus. Application of orthogonal experimental design to leed crystallography. *J. Vac.Technol. B*, 1(3):718–722, 1983.

[27] Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki, and H. Tokumoto. Phase transition of the si (001) surface below 100 k. *Surface Science*, 453:L318–L322, 2000.

[28] Y. Yokoyama and K. Takayanagi. *Phys. Rev. B*, 61:5078, 2000.

[29] B. C. Bolding and H. C. Andersen. Interatomic potential for silicon clusters, crystals and surfaces. *Phys. Rev. B*, 45:10568–10585, 1990.

[30] T.Vinchon, A.M. Oles, D.Spanjaard, and M.C. Desjonquères. Are the dimers of the si(001)(2x1) surface antiferromagnetic? *Surface Science*, 287/288:534–538, 1993.

[31] Antonio Redondo and William A.Goddard III. Electronic correlation and the si(100) surface : Buckling versus nonbuckling. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2:344–350, 1982.

[32] B. Paulus. Correlation calculations for the reconstruction of the si(100) surface. *Surface Science*, 408:195–202, 1998.

[33] J. Shoemaker, L. W. Burggraf, and M. S. Gordon. An ab initio cluster study of the structure of the si(001) surface. *J. Chem. Phys*, 112:2994–3005, 2000.

[34] N. Roberts and R. J. Needs. Total energy calculations of dimer reconstructions on the silicon (001) surface. *Surface Science*, 236:112–121, 1990.

[35] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly. Theoritical study of the si(100) surface reconstruction. *Physical Review B*, 51(20):14504, 1995.

[36] A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Absolute surface energies of group iv semiconductors : Dependance on orientation and reconstruction. *Physical Review B*, 65:115318, 2002.

[37] O. Paz, A. J. R. Da Silva, J. J. Sàenz, and E. Artacho. Electron correlation in the si(100) surface. *Surface Science*, 482-485:458–463, 2001.

[38] J. S. Hess anf D. J. Doren. Comment on ab initio cluster study of the structure of the si(001) surface. *J. Chem. Phys.*, 113:9353–9354, 2000.

[39] M. S. Gordon, J. Shoemaker, and L. W. Burggraf. Response to "commeent on 'an ab initio cluster study of the structure of the si(001) surface"". *J. Chem. Phys*, 113:9355–9356, 2000.

[40] S. B. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev, and M. Scheffler. Role of electronic correlation in the si(100) reconstruction: A quantum monte-carlo study. *Phys. Rev. Lett.*, 87:16105, 2001.

[41] R. Dovesi, V. R. Saunders, , and C. Roetti. Crystal 92 user documentation university of torino and serc daresbury laboratory. 1992.

[42] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. A. Keith, D. A. Petersson, J. A. Montgomery, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolovski, B B. Stefanov A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. L. Martin R. Gomperts, D. J. Fox, J. S. Binkley, G. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, and J. A. Pople. Gaussian 94 and gaussian and inc.: Pittsburg and pa. 1995.

[43] W. Ranke and Y. R. Xing. Kinetics of dissociative water adsorption on stepped si(001) and on si(115) and si(113) and si(5,5,12) and si(112). *Surface Science*, 381:1–11, 1997.

[44] W. Ranke. Precursor kinetics of dissociative water adsorption on the si(001) surface. *Surface Science*, 369:137–145, 1996.

[45] L. Andersohn and U. Kohler. In situ observation of water adsorption on si(100) with scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 284:77–90, 1993.

[46] W. Ranke et D. Schmeisser. Adsorption of water on a cylindrical silicon crystal. *Surface Science*, 149:485–499, 1985.

[47] R. Konecny and D. J. Doren. Adsorption of water on si(100)2x1: a study with density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 106(6):2426–2435, 1997.

[48] K. Akagi and M. Tsukada. Theoritical study of the hydrogen relay dissociation of water molecules on si(001) surfaces. *Surface Science*, 438:9–17, 1999.

[49] J. H. Cho, K. S. Kim, S. H. Lee, and M. H. Kang. Dissociative adsorption of water on the si(001) surface: a first principle study. *Physical Review B*, 61(7):4503, 1999.

[50] A. Vittadini, A. Selloni, and M. Casarin. Surface science letters. *Surface Science Letters*, 289:L625–L630, 1993.

[51] A. Vittadini, A. Selloni, and M. Casarin. Binding and diffusion of hydroxyl radicals on si(100) : A first-principles study. *Physical Review B*, 52(8):5885–5889, 1995.

[52] N. Capron, G. Boureau, A. Pasturel, and J. Hafner. Thermodynamic properties of the si-sio$_2$ system. *J. Chem. Phys.*, 117:1843, 2002.

[53] CODATA recommended Key values for thermodynamics. *J. Chem. Thermodyn.*, 8:603, 1976.

[54] R. Araujo. *J. Non-Cryst. Solids*, 197:164, 1996.

[55] A. Bongiorno and A. Pasquarello. *Phys. Rev. B*, 62:16326, 2000.

[56] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 61:9899, 2000.

[57] Y. Okamoto. Comparative study of the density-functional theory concerning the reaction pathway of si(100)-(2x1) with h$_2$o molecule. *Physical Review B*, 60(15):10632, 1999.

[58] S. Bengio, H. Ascolani, N. Franco, M. C. Asensio J. Avila, E. Dudzik, I. T. McGovern, T. Giessel, R. Lindsay, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff. Quantitative determination of the adsorption site of the oh radicals in the h$_2$o/si(100) system. *Physical Review B*, 66:195322, 2002.

[59] E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo, and G. Amsel. A ^{18}o study of the thermal oxidation of silicon in oxygen. *Applied Physics Letters*, 34(4):254–256, 1979.

[60] Y.C. Cheng. *Prog. Surf. Sci.*, 8:181, 1977.

[61] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, and G. Hollinger. *Phys. Rev. B*, 38:6084, 1988.

[62] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian, and A. Madhukar. Local atomic and electronic structure of oxide/gaas and sio$_2$/si interfaces using high-resolution xps. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(5):1443–1453, 1979.

[63] Z. H. Lu, M. J. Graham, S. P. Tay, D. T. Jiang, and K. H. Tan. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13:1626, 1995.

[64] S. Shih, K. H. Jung, T. U. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, and D. L. Kwong. *Appl. Phys. Lett.*, 60:1863, 1992.

[65] F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, and F.Sirotti. Structure and defects in si02 and fundamentals ans applications. *J. Non-Crystalline Solids et Symposium Franco Italien*, 1996.

[66] F.J. Himpsel, D.A. Lapiano.Smith, J.F. Morar, and J. Bevk. *The Physics and Chemistry of Si02 and the Si/Si02 interface 2 and*, 1993.

[67] J. Krauser and A. Weidinger et D. Braunig. Hydrogen distribution at the oxide/silicon interface reflecting the microscopic structure of the near-interface region. *in The physics and chemistry of SiO_2 and the Si-SiO2 interface -3*, 96(1):184–195, 1996.

[68] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, and A. M. Stoneham. Oxidation of silicon. *Philosophical Magazine B*, 60(2):189–212, 1989.

[69] N. Miyata, H. Watanabe, and M. Ichikawa. Atomic-scale structure of sio$_2$/si interface formed by furnace oxidation. *Physical Review B*, 58(20):13670–13676, 1998.

[70] V. V. Afanasev and A. Stesmans. Positive charging of thermal sio$_2$/(100) si interface by hydrogen annealing. *72 (1) January 1998 pp79-81*, 72(1):79–81, 1998.

[71] B. E. Deal. *J. Electrochem Soc.*, 121:198 C, 1974.

[72] I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi, and K. Kishimoto. *J. of Non-Cryst. Solids*, 239:89, 1987.

[73] D. R. Hamann. Energetics of silicon suboxides. *Physical Review B*, 61(15):9899–9901, 2000.

[74] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car. Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics. *Nature*, 5 nov 1998.

[75] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J.. Rentschler, and J. Bevk. *Physical Review Letters*, 59:213, 1987.

[76] I. Odhomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi, and K. Kishimoto. Study of the interfacial structure betwwen si(100) and thermally grown sio_2 using a ball-and-spoke model. *J. Appl. Phys*, 62(9):3751–3754, 1987.

[77] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car. Structurally relaxed models of the si(001)-sio_2 interface. *Applied Physics Letters*, 68(5):625–627, 1996.

[78] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car. Si $2p$ core-level shifts at the si(001)-sio_2 interface: a first-principle study. *Physical Review Letters*, 74(6):1024–1027, 1995.

[79] E. P. EerNisse. *Applied Physics Letters*, 35(1):8, 1979.

[80] H. Kageshima and K. Shiraishi. Silicon kicking out mechanism in initial oxide formation on hydrogen-terminated dilicon (100) surfaces. *Applied Surface Science*, 130-132:176–181, 1998.

[81] J. E. Northrup. Structure of si(100)h: Dependence on the chemical potential. *Physical Review B*, 44(3):1419–1422, 1991.

[82] M. V. Ramana Murty and Harry A. Atwater. *374 (1997) pp283-290*, 374:283–290, 1997.

[83] C. J. Wu and E. A. Carter. Mechanistic predictions for fluorine etching of si. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:9061–9062, 1991.

[84] S. M. Gates, R. r. Kunz, and C. M. Greenlief. *Surface Science*, 207:364, 1989.

[85] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides. *Physical review B*, 39:10791, 1989.

[86] H. Kanaya, K. Usuda, and K. Yamada. Examination of si(100) surfaces treated by ultrapure water with 5 ppb dissolved oxygen concentration. *Applied Physics Letters*, 67(5):682–687, 1995.

[87] R. J. Kriegler, Y. C. Cheng, and D. R. Colton. *J. Electrochemical Soc.*, 119:388, 1972.

[88] D. W. Hess and B. E. Deal. *J. Electrochemical Soc.*, 124:735, 1977.

[89] H. Kageshima and K. Shiraishi. Relation between oxide growth direction and stress on silicon surfaces and at silicon-oxide/silicon interfaces. *Surface Science*, 438:102–106, 1999.

[90] L. Stixrude and M. S. T. Bukwinski. Simple covalent potential models of tetrahedral sio_2 : Application to α-quartz and coesite at pressure. *Phys. Chem. Minerals*, 16:199–206, 1988.

RESUME :
L'utilisation de différents niveaux de complexité dans les méthodes de chimie théorique permet de discuter la validité des modèles de reconstruction de la surface Si(100) et de créer des modèles de sous-oxydes. Notre étude ab-initio Hartree-Fock périodique est en faveur d'une reconstruction symétrique combinée à un arrangement anti-ferromagnétique 2x2 des spins des électrons des liaisons pendantes. Néanmoins la reconstruction asymétrique est quasi isoénergétique. Le traitement d'un large modèle moléculaire de sous-oxydes, pseudo-périodique, permet de rendre compte des contraintes de surface. L'importante relaxation trouvée dans cette étude est la combinaison d'une translation verticale et d'une rotation. Le réseau, la valence des espèces présentes peut influencer la cinétique de relaxation. Le premier site d'oxydation est la liaison du dimère. Les atomes de silicium sont ensuite oxydé un par un.

Mots-clés : silicum, oxydation, eau, interface, simulation

Theoretical study of the oxidation of the (100) silicon surface by water

The use of differents methods of theoritical chemistry allows us to discuss the validity of the models of surface reconstruction of Si(100) and to create suboxide models. Our ab-initio periodic study is in favor of an symetric reconstruction combined with an anti-ferromagnetic 2x2 organization of the dangling bonds. Nevertheless, the asymmetric reconstruction is isoenergetic. Large molecular suboxides models describe the surface strain. The important relaxation following the oxidation is found to be a combination of a rotation and a vertical translation. The network, the valency of the species can influence the kinetic of the relaxation. The first oxidation site is the dimer bond. The silicon atoms are then oxidated one by one.

Keywords : silicon, oxidation, water, interface, simulation