



HAL
open science

Etude Ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité sur silicium

Leonard Jeloica

► **To cite this version:**

Leonard Jeloica. Etude Ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité sur silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00110050

HAL Id: tel-00110050

<https://theses.hal.science/tel-00110050>

Submitted on 26 Oct 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

Préparée au
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS

En vue de l'obtention du
Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse

Spécialité : *Physique de la Matière, Microélectronique*

Par
Léonard JELOAICA

Etude ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase
initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à
moyenne et forte permittivité

soutenue le 13 juillet 2006 devant le jury :

Directeurs de thèses	M. DJAFARI ROUHANI A. ESTEVE
Rapporteurs	G. DUJARDIN J.L. LERAY
Examineurs	A. DKHISSI S. ELLIOTT

Table des matières

Introduction générale.....	5
I Matériaux à forte permittivité comme oxydes de grille dans les applications IC	9
I.1 Introduction	9
I.2 Les limites du SiO ₂	9
I.2.1 Les atouts du SiO ₂	9
I.2.2 Le courant de fuite.....	10
I.2.3 Limites théoriques du SiO ₂	11
I.3 Les oxydes à fortes permittivités.....	13
I.3.1 Le gap et le décalage de bandes des autres oxydes candidats	13
I.4 Dépôt de couches minces par ALD.....	14
I.4.1 Mécanismes auto-limitants dans l'ALD.....	15
I.5 Problèmes de dépôt des oxydes à fortes permittivités.....	16
I.6 Vue d'ensemble sur la simulation numérique.....	18
I.6.1 Stratégie multi-échelle pour la modélisation d'ALD	18
I.7 Conclusions	20
II L'encadrement théorique des méthodes utilisées dans notre modélisation d'ALD.	21
II.1 Introduction	21
II.2 Méthodes quantiques.....	22
II.2.1 Problème quantique à N électrons.....	22
II.2.2 L'approximation des orbitales moléculaires	23
II.2.3 La théorie Hartree-Fock	23
II.2.3.1 Limites des méthodes HF	25
II.2.4 Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock... 25	
II.2.4.1 L'approche d'interaction de configurations (CI)	27
II.2.4.2 L'approche Coupled Cluster (CC)	28
II.2.4.3 La théorie des perturbations Møller-Plesset.....	29
II.2.4.4 Méthodes multiconfigurationnelles.....	30
II.2.5 Fonctions de bases.....	31
II.2.6 Ensembles de bases	33
II.2.6.1 Notations	34
II.2.6.2 Fonctions de polarisation et fonctions diffuses.....	35
II.2.6.3 Potentiels effectifs de cœur	36
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37
II.3.1.1 Principe de la théorie.....	37
II.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....	38
II.3.3 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation	39
II.3.4 Types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	39
II.3.4.1 Approches locales de la densité	39
II.3.4.2 Approches semi-locales de la densité.....	40
II.3.4.3 Méthodes hybrides	41

II.3.5	Succès et limites de la DFT	41
II.3.6	La corrélation QC versus la corrélation DFT-KS	42
II.3.7	Mouvements nucléaires dans l'état fondamental: Propriétés thermodynamiques	43
II.3.8	L'importance du sujet pour les simulations ALD	44
II.4	Méthodes d'optimisations géométriques.....	44
II.4.1	Critères de convergence et longueur du pas.....	46
II.4.2	Techniques utilisant des gradients d'énergie	47
II.4.3	Techniques utilisant la dérivée seconde	47
II.4.3.1	Les méthodes de Newton-Raphson et quasi-Newton.....	47
II.4.4	La méthode (G)DIIS.....	48
II.4.5	Choix des coordonnées.....	49
II.4.5.1	Transformations de coordonnées	50
II.4.5.2	Méthodes d'approximation de la Hessienne	50
II.4.5.3	Méthodes RFO	52
II.5	Modèles quantiques.....	52
II.6	Conclusions	53
III	Etude méthodologique des précurseurs ALD	55
III.1	Introduction	55
III.1.1	L'état d'art sur les propriétés statiques et dynamiques	55
III.1.2	Triméthylaluminium (TMA)	58
III.1.2.1	Comparaison des modèles dans l'état fondamentale.....	58
III.1.2.2	Effets de la rotation du groupe méthyle	61
III.1.2.3	Comparaison des modèles pour la barrière de rotation	66
III.1.2.4	Comparaison des spectres vibrationnelles.....	68
III.1.3	ZrCl ₄ et HfCl ₄	71
III.1.3.1	Comparaison des modèles pour l'état fondamental	71
III.1.3.2	Comparaison des spectres vibrationnelles.....	72
III.2	Facteurs d'échelle.....	73
III.2.1	Description des méthodes de calcul	74
III.2.1.1	Les résultats pour TMA.....	75
III.2.1.2	Les résultats pour TMA.....	76
III.2.1.3	Les résultats pour ZrCl ₄ et HfCl ₄	76
III.3	Conclusions	77
IV	Etude des réactions des précurseurs gazeuses avec l'eau	79
IV.1	Introduction	79
IV.2	Mécanismes de réaction avec l'eau dans la phase gazeuse.....	79
IV.2.1	Les résultats pour TMA.....	80
IV.2.1.1	La première étape d'hydrolyse de TMA	82
IV.2.1.2	La deuxième étape d'hydrolyse de TMA.....	84
IV.2.1.3	La troisième étape d'hydrolyse de TMA.....	85
IV.2.1.4	Discussion sur les résultats de l'hydrolyse de TMA	90
IV.2.2	Les résultats pour ZrCl ₄ et HfCl ₄	93
IV.2.2.1	La première étape d'hydrolyse de ZrCl ₄ et HfCl ₄	93
IV.2.3	Discussion sur les résultats de l'hydrolyse de ZrCl ₄ et HfCl ₄	99
IV.3	Conclusions	100

V	Etude des réactions des complexes incorporés en surface avec l'eau.....	103
V.1	Introduction	103
V.2	Modèles de surface.....	103
V.3	Complexes en surfaces	106
V.4	Conditions limite d'ALD	107
V.4.1	Les résultats concernant l'oxyde d'Aluminium	108
V.4.2	Les résultats concernant les oxydes de Zirconium et Hafnium.....	113
V.5	Conditions habituelles d'ALD : Effets de coopérativité des molécules d'eau.....	119
V.5.1	Les résultats concernant l'oxyde d'Aluminium	119
V.5.2	Les résultats concernant l'oxyde de Hafnium	122
V.6	Conclusions	126
	Conclusions générales et perspectives	127
	Bibliographie.....	131

Introduction générale

Bien-établie aujourd'hui, l'industrie des semi-conducteurs à base de silicium a emporté d'énormes succès depuis ses débuts, il y a quelques dizaines d'années. Au niveau de la technologie de fabrication, l'évolution s'est concrétisée par une croissance de la complexité et des performances des circuits intégrés (IC, abréviation de l'anglais *Integrated Circuit*). Dans la stratégie d'optimisation de l'ingénierie électrique adoptée jusqu'à présent, la miniaturisation est directement liée à l'augmentation de la vitesse et aux performances des circuits intégrés, par la possibilité d'y intégrer un nombre croissant de composants. Elle a une répercussion implicite sur la réduction de l'épaisseur d'oxyde de silicium, qui joue le rôle du diélectrique de grille pour les transistors (MOSFET) ou de milieu isolant pour les condensateurs de stockage dans les mémoires (DRAM).

Pourtant il y a une limite fondamentale en ce qui concerne la réduction de l'épaisseur de SiO_2 . Les problèmes liés à la fiabilité des composants, notamment pour les transistors, ont commencé vers le milieu des années 90, lorsque les premiers soucis concernant la dégradation du diélectrique à la suite de la réduction de son épaisseur ont été évoqués. Le principal responsable est le courant de fuite à travers les interfaces avec l'oxyde de grille (le diélectrique). Il y a deux sources responsables pour le transfert des porteurs de charges : 1) la diffusion induite par l'émergence des champs électriques élevés et 2) la conduction tunnel des électrons. Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 3 nm, le courant de grille est essentiellement un courant tunnel, qui augmente exponentiellement quand l'épaisseur d'oxyde diminue. Par conséquent, au-dessous de 1.0 - 1.2 nm, une limite [1] qui sera atteinte dans les prochaines années, il est alors suffisamment important pour perturber le fonctionnement de IC. En effet, les pertes au niveau de la grille augmenteront considérablement les puissances consommées, fait inacceptable pour garantir la fiabilité (une température de fonctionnement raisonnable et des faibles puissances des batteries embarquées).

En manque d'innovation radicale au niveau des architectures d'IC, une solution alternative à ce problème reste de trouver de nouveaux matériaux, avec des permittivités plus élevées, susceptibles de remplacer le SiO_2 , une démarche qui a commencée dès le début des années 90. Ces matériaux sont connus dans la littérature spécialisée sous le nom de « high-k » et leur entrée dans la technologie de fabrication constituera la première révolution de matériaux depuis le début de l'époque de silicium, il y a 40 ans.

Cependant des caractéristiques diélectriques supérieures ne sont pas suffisantes pour résoudre les problèmes actuels. Pour choisir un bon candidat il faut rassembler plusieurs facteurs : 1) la compatibilité électrique avec le substrat : une bande interdite assez élevée, mais aussi un alignement adéquat des bandes par rapport à Si pour assurer une conduction faible des porteurs de charge ; 2) une stabilité aux chocs thermiques contrôlable: à la fois par rapport à la diffusion des espèces dans le volume et à travers l'interface avec le substrat, mais aussi par rapport aux changements de phases. Toutes ces propriétés requises contribuent à la qualité électrique de l'interface obtenue à la fin du procédé technologique - y compris le recuit. Cela est le facteur essentiel qui détermine et maintient les performances en vitesse d'exécution de l'application.

Malgré d'astucieuses et nombreuses études expérimentales et théoriques, on ne connaît pas jusqu'à présent d'autre diélectrique qui ait prouvé une meilleure interface avec le silicium [2,3], que celle de son propre oxyde SiO_2 . Les oxydes de métaux de transition ZrO_2 ($k \sim 20$) et HfO_2 ($k \sim 20$) ainsi que l'oxyde de moyenne permittivité Al_2O_3 ($k \sim 8.5$), ont fait l'objet des plus nombreuses études de compatibilité et de stabilité thermodynamique en contact avec Si [4,5,6,7,8]. Ils ont prouvé leur potentiel pour remplacer le SiO_2 , et à présent ils sont les plus étudiés matériaux candidats.

L'industrie microélectronique s'est basé, jusqu'à présent, principalement sur des méthodes physiques (PVD) et chimiques (CVD) de dépôt en phase vapeur. Cependant, ces méthodes souffrent de plusieurs difficultés, qui peuvent être surmontées en utilisant la technique de dépôt par couches atomiques (ALD, abréviation de l'anglais Atomic Layer Déposition). Cette technique - connue aussi sous le nom d'Atomic Layer Epitaxy (ALE) ou Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD) - a été développée au milieu des années 70 et offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de dépôt [9,10,11,12]. ALD repose sur des réactions auto-limitées en surface, qui s'accompagnent d'un contrôle très précis (au-dessous de 1 nm) du dépôt, ainsi que d'excellentes conformalité et uniformité sur des larges zones du film. Ces caractéristiques uniques lui confèrent une place très prometteuse dans la fabrication des futurs IC.

Cependant, la complexité des réactions en surface, même simplifiées en partie dans le cadre d'ALD, est toujours peu comprise. La prétendue simplification a probablement son origine dans le manque d'informations à l'échelle atomique. Une approche de la compréhension des phénomènes orientée uniquement vers les études expérimentales reste insurmontable et trop coûteuse. Pendant ce temps, la croissance impressionnante de la puissance des ordinateurs dans la dernière décennie, en parallèle avec le perfectionnement des méthodes théoriques - notamment les techniques ab initio/DFT, ainsi que les algorithmes d'optimisation - ont créé une véritable alternative. Une approche par la théorie et la modélisation peut alléger significativement les efforts expérimentaux, en accélérant la sélection de matériaux intéressants pour les oxydes de grille, mais aussi fournir des astuces décisives pour la paramétrisation des conditions spécifiques du dépôt lui-même, et probablement aider à l'élaboration de nouvelles et meilleures techniques.

En particulier, les méthodes théoriques appliquées à la modélisation des mécanismes de réaction gaz-surface, sont actuellement une véritable solution pour la compréhension plus profonde de la croissance de films. Néanmoins, la réalisation d'une tâche aussi complexe n'est envisageable que par une stratégie d'études à multi-échelle. A titre d'exemple, nous commençons par une étude ab initio des mécanismes de réactions possibles en surface, pendant chacun des cycles de l'ALD : échelle nanoscopique. Les résultats des calculs ab initio vont ensuite servir comme paramètres d'entrée dans une simulation de Monte Carlo Cinétique (KMC) : échelle mésoscopique. Enfin, les prédictions des simulations Monte Carlo Cinétique peuvent alimenter des méthodes de type cinétique chimique : échelle macroscopique. Cet enchaînement de modèles n'est pas à sens unique. Des modèles en aval peuvent aussi rencontrer des problèmes qui amènent le chercheur vers des modèles en amont. C'est ainsi que la modélisation multi-échelle peut reboucler sur plusieurs cycles pour se rapprocher d'un résultat réaliste et prédictif.

Notre travail concerne une étude ab initio et DFT des mécanismes de réaction entre l'eau et les précurseurs ALD, à la fois dans la phase gazeuse et en surface. Cette étude concerne trois oxydes : Al_2O_3 , de permittivité moyenne et ZrO_2 et HfO_2 à fortes permittivités.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre situe le contexte de cette thèse. Nous faisons un classement des matériaux candidats en fonction des principaux critères de choix. La présentation des principes et des caractéristiques particuliers de la méthode ALD fera l'objet de la section suivante. L'inventaire des problèmes posés actuellement dans la croissance par ALD sera suivi par un bref historique des méthodes théoriques et de la modélisation/simulation, et de la présentation de la stratégie méthodologique dans laquelle s'encadre notre thèse.
- Le deuxième chapitre passe en revue les aspects fondamentaux des calculs *ab initio* et DFT, ainsi que des différentes méthodes numériques d'optimisation. Cette discussion inclut aussi les ensembles de fonctions de bases. Dans le contexte envisagé, nous discuterons les avantages et les inconvénients des modèles numériques à base de DFT par rapport à d'autres méthodes fondées sur les premiers principes, ainsi que les limites rencontrées dans ce type de calculs. Les méthodes d'optimisation des structures moléculaires dans les états stationnaires, et en particulier, pour la recherche des points de col des surfaces de potentiel, qui font le cadre théorique des états de transition, ainsi qu'une discussion sur les types de systèmes de coordonnées, seront présentées dans la suite. Dans la dernière partie du chapitre nous parlerons des progrès théoriques du traitement des mouvements fortement anharmoniques et de leur influence possible sur la thermodynamique des précurseurs en phase gazeuse.
- Le troisième chapitre est consacré principalement à une ample étude méthodologique des propriétés statiques et dynamiques des molécules $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ZrCl_4 et HfCl_4 , qui sont respectivement les précurseurs gazeux des trois oxydes concernés, Al_2O_3 , ZrO_2 et HfO_2 . Nous comparerons ici différentes méthodes post-HF et DFT(B3LYP), ainsi que différents ensembles de fonctions de bases. En particulier pour $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ –TMA, nous présenterons les détails de la surface de potentiel dans l'espace des torsions des groupes méthyles. Les résultats de nos calculs seront comparés avec les données expérimentales existantes et nous discuterons et interpréterons par la suite les différences. La dernière partie du chapitre est dédiée à la description de la méthode de calcul et à la présentation des résultats concernant les facteurs d'échelle pour les spectres de vibrations des états fondamentaux des trois molécules.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus se rapportant aux réactions, en phase gazeuse et en surface, des précurseurs ALD avec l'eau. Dans un premier temps, nous présenterons notre étude très détaillée des réactions en phase gazeuse. En particulier pour TMA, nous allons discuter les effets des mouvements anharmoniques. Nous mènerons aussi une discussion qualitative sur les modifications apportées à la croissance des oxydes dans la phase initiale du dépôt.
- Le cinquième chapitre est consacré à nos résultats préliminaires concernant les réactions des complexes ALD en surface avec l'eau. Nous nous focaliserons ici sur la comparaison avec les réactions similaires en phase gazeuse sans entrer dans les détails. Nous montrerons et discuterons aussi certains effets de coopérativité des molécules d'eau sur leur réactivité par échange de ligands à la surface.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous présenterons les conclusions générales de ce travail, en ouvrant les perspectives de modélisation pour le développement des technologies de dépôt des matériaux à forte permittivités.

Chapitre I

I Matériaux à forte permittivité comme oxydes de grille dans les applications IC

1.1 Introduction

Ce chapitre dresse un état de l'art des problèmes actuels auxquels on doit faire face dans la miniaturisation des oxydes de grille des transistors à effet de champ (MOSFET, Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Une des solutions à ces problèmes passe par l'introduction de matériaux alternatifs au SiO_2 : les matériaux à forte permittivité ou « high-k ».

Nous tenterons dans ce chapitre de donner un aperçu des oxydes de grille, de leur évolution du SiO_2 vers les matériaux à fortes permittivités et de l'intérêt de la modélisation à l'échelle atomique pour leur étude. Nous commencerons par évoquer les limites du SiO_2 avant de définir les propriétés et exigences des oxydes à fortes permittivités. Nous continuerons par la description des techniques expérimentales de dépôt des couches minces et nous rappellerons les problèmes particuliers posés par les oxydes à fortes permittivités.

Nous finirons le chapitre en rappelant les techniques de modélisation des procédés technologiques intervenant dans la fabrication des circuits intégrés, avec une attention particulière sur la nécessité des simulations sur ordinateur, notamment celles utilisant les modèles à l'échelle atomique.

1.2 Les limites du SiO_2

1.2.1 Les atouts du SiO_2

Les oxydes de grille ont vu leurs dimensions géométriques brutalement diminuées dans les dernières générations des composants microélectroniques. Le progrès de l'industrie microélectronique sur Silicium a été principalement réalisée grâce à la possibilité de diminuer continuellement les dimensions des composants de base, notamment le MOSFET, afin d'augmenter leurs performances et, dans le même temps, réduire la surface des circuits intégrés.

Le fonctionnement des composants électroniques, notamment du MOSFET, dépend d'une façon critique de plusieurs propriétés du matériau diélectrique de grille, le SiO_2 . Ainsi, sa bande interdite élevée ($E_g = 9 \text{ eV}$) lui permet de réaliser une très bonne isolation électrique entre la grille et la région du canal. De ce fait, le contrôle au niveau de la grille n'interfère pas avec le courant dans la région du canal. La Figure I-1 illustre le fonctionnement du transistor MOS. L'interface entre le SiO_2 et le substrat de Silicium sous-jacent est de très de haute

qualité électrique. Ainsi, le champ électrique créé par la grille pénètre dans la région du canal pour accumuler ou inverser les charges superficielles. Avant le développement et la maîtrise du système Si/SiO₂, les essais de réalisations de transistors à effet de champs (FET) ont été gênés par l'abondance de défauts électriquement actifs à l'interface diélectrique/semi-conducteur. Cette activité électrique peut affecter considérablement le champ dans le canal et induire des dérives de fonctionnement dans le temps (sous irradiation par exemple).

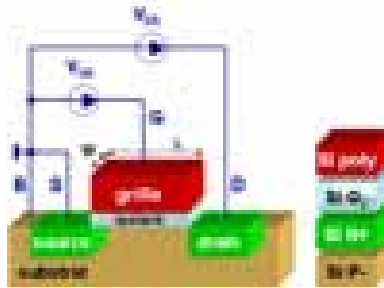


Figure I-1 : Schéma de principe d'un transistor MOS

I.2.2 Le courant de fuite

La réduction de l'épaisseur de la grille (t_{ox}) et de la longueur du canal (L) a plusieurs avantages. En réduisant t_{ox} , la capacité du condensateur est renforcée et, en conséquence, la quantité de charge induite dans le canal est accrue. D'un autre côté, la réduction de L favorise le courant en réduisant la distance que les électrons doivent parcourir entre la source et le drain. La quantité de charge (Q) induite dans le canal est donnée par le produit entre la capacité de l'oxyde par unité de surface (C_{ox}) et la tension de grille (V):

$$Q = C_{ox} V \quad (I-1)$$

C_{ox} peut être modélisé comme un condensateur à lames parallèles,

$$C_{ox} = k_{ox} \epsilon_0 / t_{ox} \quad (I-2)$$

où k_{ox} est la constante diélectrique relative, ϵ_0 est la permittivité du vide et t_{ox} est l'épaisseur physique du matériau diélectrique. A partir de ces relations, le courant drain-source pour un MOSFET à canal long qui fonctionne en régime de saturation peut être exprimé comme :

$$I_{ds} = \frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{gs} - V_t)^2 \quad (I-3)$$

où μ est la mobilité canal, W et L sont, respectivement, la largeur et la longueur de la région du canal, V_{gs} est le potentiel source d'entrée et V_t est la tension de seuil. Les équations I-2 et I-3 révèlent que la réduction des longueurs latérales (L) et des dimensions (t_{ox}) verticales du dispositif augmentent le courant entre le drain et la source. Le résultat est que l'on peut réduire les tensions de fonctionnement : la tension de grille, mais aussi la tension source-drain. L'inconvénient est, bien sûr, l'augmentation du courant de fuite par effet tunnel. Ce courant augmente de façon exponentielle et devient préjudiciable pour des épaisseurs inférieures à 1.2 - 1.0 nm. Cet effet est illustré sur la figure où les structures de bandes sont représentées schématiquement. Ces courants de fuite peuvent être à l'origine d'une importante dissipation statique de puissance.

Les différentes filières technologiques sont essentiellement caractérisées par la plus petite longueur de la porte poly-Silicium qui peut être obtenue par photolithographie. Elle correspond approximativement à la longueur de canal minimum pour un processus technologique donné. Une liste plus complète des paramètres des transistors prévus dans l’ITRS est donnée dans le tableau Tableau I-1.

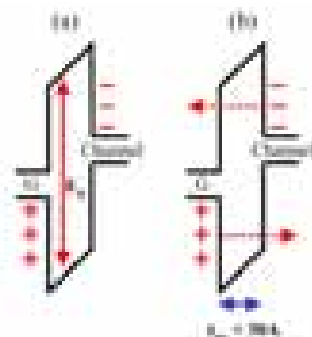


Figure I-2 : (a) Diagramme simplifié des bandes électroniques du système MOS. (b) la pénétration par effet tunnel des porteurs de charge par la barrière de potentiel d'isolant peut arriver pour des couches diélectriques minces.

Tableau I-1 : Evolution à court terme de la technologie de dispositifs logiques à haute performance (Ref. ITRS 2003)

Année Fabrication	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Technologie		90			65		
Longueur de grille physique-(nm)	45	37	32	28	25	22	20
EOT : épaisseur équivalente physique d'oxyde (nm)	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.8
Densité limite de courant nominale de fuite de grille (25°C) (A/cm ²)	2.2E+02	4.5E+02	5.2E+02	6.0E+02	9.3E+02	1.1E+03	1.2E+03
Courant nominal d'attaque à saturation, $V_{d,sat}$, (à V_{dd} , à 25°C) (mA/mm)	◆ 980	1110	1090	1170	1510	1530	1590
Tension d'alimentation(V)	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0
Tension de seuil à saturation (V)	0.21	0.20	0.20	0.21	0.18	0.17	0.16
Capacité idéale de grille du dispositif NMOS (F/μm)	7.40E-16	6.39E-16	6.14E-16	5.69E-16	6.64E-16	6.63E-16	5.76E-16
Vitesse intrinsèque relative de commutation de NMOS (ps ⁻¹)	◆ 1.20	0.95	0.86	0.75	0.64	0.54	0.48
Dissipation statique d'énergie du NMOSFET due aux courants de fuite de drain et de grille (W/μm)	3.96E-07	6.60E-07	6.05E-07	6.05E-07	8.47E-07	7.70 E-07	7.70 E-07

Des solutions manufacturables existent et sont optimisées
 On connaît des solutions manufacturables
 On connaît des solutions intérimaires
 On ne connaît pas de solutions manufacturables



I.2.3 Limites théoriques du SiO₂

En plus des limites résultant des courants de fuite et de la dissipation statique de puissance, il y a récemment eu un grand intérêt à savoir si une limite plus fondamentale à la diminution

d'épaisseur de SiO₂ existait. Le travail de Muller et al. à Bell Labs porte sur une des expériences les plus convaincantes pour démontrer l'existence d'une telle limite fondamentale [13,14]. En utilisant un microscope électronique à balayage par transmission (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscope) avec une résolution de 2 Å et en effectuant des mesures détaillées par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons, Muller et al. ont étudié la composition chimique et la structure électronique des couches d'oxydes avec des épaisseurs entre 7 et 12 Å. Ainsi, en déplaçant la sonde site par site au-dessus des couches ultra-minces de SiO₂, ils ont cartographié la densité locale d'états électroniques non occupés. Ceci donne une idée du gap énergétique local du matériau en fonction de la position de la sonde. Dans ce travail, le gap local était donné par la séparation énergétique entre l'état occupé le plus bas et l'état non occupé le plus haut. Muller et al. ont déterminé qu'il fallait nécessairement entre 3 et 4 monocouches de SiO₂ pour être sûr qu'au moins une seule monocouche présenterait un environnement de liaisons équivalent à celui du volume d'oxyde. Cette condition est exigée pour obtenir une bande interdite suffisante pour reproduire la propriété isolante du SiO₂. Etant donné que les monocouches aux deux extrémités du matériau forment chacune des interfaces, avec le Silicium d'un côté, et avec poly-Silicium de l'autre, elles ont des arrangements de liaisons intermédiaires entre SiO₂ et le Silicium. Sur la base de ces informations, Muller et al. ont conclu que la limite fondamentale de l'épaisseur de SiO₂ doit se situer entre 7 et 12 Å.

Une autre idée importante de leur étude concerne l'importance d'un contrôle de la croissance de tels films minces: ils ont effectivement montré que pour une couche de 10 Å de SiO₂, une augmentation de 1 Å de l'écart type de la position verticale des atomes, à l'origine de la rugosité de l'interface, peut conduire à une augmentation d'un facteur 10 au niveau du courant de fuite.

Enfin, il y a eu un accord remarquable entre l'expérience et la théorie concernant cette limite fondamentale de l'épaisseur de SiO₂. Des études théoriques de Tang *et al* [15] qui ont employé un modèle d'interface Si/SiO₂ basé sur la forme β -cristobalite de SiO₂, ont montré que l'alignement des bandes à l'interface se dégrade considérablement lorsque l'épaisseur de SiO₂ est réduite au-dessous de trois monocouches. En effet, ils ont observé une diminution importante de l'offset entre les bandes de conduction du Si et du SiO₂, en parallèle avec la diminution de la bande interdite du SiO₂. Ils ont ainsi suggéré 7 Å comme épaisseur limite pour la couche de SiO₂. Plus récemment, Kaneta *et al*, en utilisant un modèle d'interface Si/SiO₂ basé sur la forme β -quartz de SiO₂, ont directement calculé le gap énergétique local en fonction de la position à travers l'interface [16]. Alors que dans ce modèle on passe de manière abrupt d'une structure de Si à une structure de SiO₂, la bande interdite de l'oxyde n'est pleinement recouvert qu'à partir de la seconde couche moléculaire. Encore une fois, ces calculs suggèrent qu'approximativement 7 Å de SiO₂ est le minimum requis pour qu'un offset de bandes, témoin de la formation d'un grand gap énergétique, puisse être réalisé à l'interface. Ainsi, l'expérience et la théorie suggèrent que les propriétés intrinsèques du SiO₂, y compris le grand gap nécessaire pour isoler la grille des régions du canal, ne peuvent pas être obtenues pour des films de moins de 7 Å d'épaisseur.

Puisque les « roadmaps » de la technologie prévoient le besoin d'oxydes de grille ayant des épaisseurs en dessous de 6 Å pour les futures générations technologiques, étant données les deux difficultés majeures : la dissipation de puissance statique et la limitation fondamentale du matériau, il est peu probable que le SiO₂ soit utilisé au-delà de la génération des 60 nm.

1.3 Les oxydes à fortes permittivités

Comme une alternative à la réduction des épaisseurs de SiO_2 , des efforts récents se sont concentrés sur le développement de matériaux à fortes permittivités, largement dénommés dans la littérature comme « *high-k* ». Au cours des dernières années, une grande variété de matériaux à fortes permittivités ont été étudiés en tant que remplaçants possibles de SiO_2 . Comparée à il y a 7-9 ans, la liste des matériaux candidats en cours d'étude a été nettement restreinte, en raison des spécifications beaucoup plus strictes imposées à ces matériaux.

La dominance des MOSFET basés sur une technologie Silicium sur des technologies rivales a, en grande partie, été due à la haute qualité de la croissance thermique du SiO_2 et à celle de l'interface Si/SiO_2 résultante. D'autres matériaux semiconducteurs fournissent des mobilités ou des concentrations de porteurs intrinsèques plus élevées. Cependant aucun d'entre eux, une fois associé à un oxyde, ne peut atteindre les performances électriques de l'interface Si/SiO_2 . Il n'est pas étonnant alors que les exigences les plus rigoureuses résultent du besoin de disposer d'un matériau diélectrique alternatif dont les propriétés d'interface avec le Si correspondent à la haute qualité de l'interface Si/SiO_2 .

La plupart des matériaux à fortes permittivités sont des oxydes et des alliages de métaux de transition contenant des électrons d. Les oxydes des métaux de transition représentatifs incluent : les matériaux de la colonne 3B tels que Y_2O_3 et La_2O_3 ; ceux de la colonne 4B tels que ZrO_2 et HfO_2 ; et ceux de la colonne 5B tels que Ta_2O_5 .

Mis à part les métaux de transition purs, il y a un intérêt considérable pour les alliages pseudobinaires dans les applications *high-k*. Comme exemples représentatifs, on peut citer les systèmes silicates, contenant la silice, tels que ZrSi_xO_y , qui peut être regardé comme un alliage entre l'oxyde pur ZrO_2 et SiO_2 , $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$; ou contenant l'aluminate, tel que LaAl_xO_y , qui est un alliage entre La_2O_3 et Al_2O_3 , $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$. La raison pour laquelle on utiliserait des alliages au lieu des oxydes purs réside dans les propriétés de leurs interfaces avec le Silicium.

1.3.1 Le gap et le décalage de bandes des autres oxydes candidats

Puisqu'une fonction importante du diélectrique de grille est d'isoler le terminal de grille de la région du canal où transite le courant, le matériau utilisé doit être un bon isolant. Le SiO_2 possède une large bande interdite de l'ordre de 9 eV, considérablement plus grande que celle du Silicium, qui est ~ 1 eV.

Une propriété étroitement liée à la bande interdite est la hauteur de la barrière de potentiel présentée aux électrons tunnel de la bande de conduction et aux trous tunnel de la bande de valence. À l'interface Si/SiO_2 , ces décalages énergétiques entre bandes sont relativement symétriques, pour que les barrières de l'ordre de 4 eV soient présentées tant aux électrons qu'aux trous. N'importe quelle dégradation du gap conduit à une réduction des décalages de bandes qui mettent en péril la réduction potentielle de la conduction tunnel obtenue en utilisant un matériau avec une constante diélectrique plus élevée et donc un film physiquement plus épais.

Il a été observé que la plupart des oxydes à fortes permittivités ont des gaps plus petits que le SiO_2 . La figure I-3 illustre la relation approximativement inverse entre le gap et la constante

diélectrique statique d'un certain nombre de diélectriques à fortes permittivités représentatifs. Ce comportement peut être expliqué : une polarisabilité plus forte implique une liaison plus faible, et une liaison plus faible implique une plus petite séparation entre les états d'énergies liants et anti-liants [17].

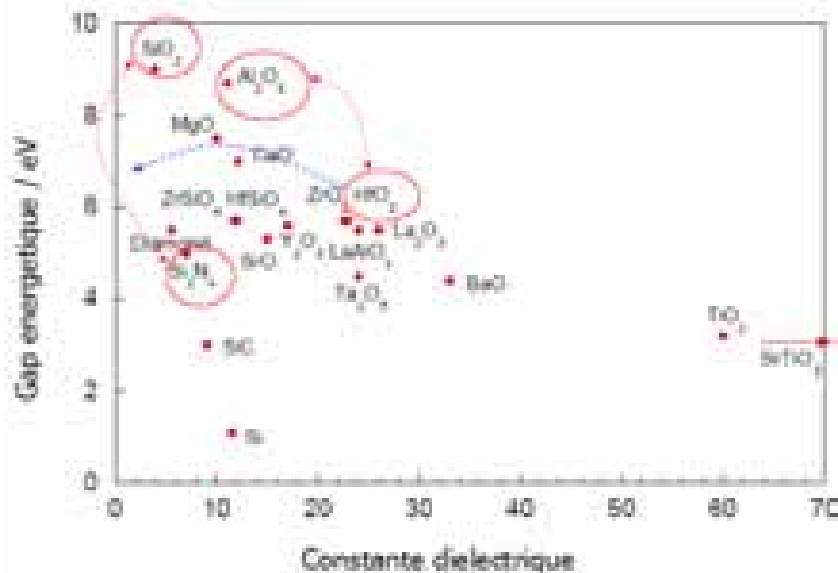


Figure I-3 : Gaps énergétiques et constantes diélectriques des matériaux *high-k* représentatifs (Ref. 5,18,19,29,21)

Le compromis impliqué entre la constante diélectrique et le gap limite sévèrement l'applicabilité des matériaux candidats qui présentent une très forte permittivité. Par exemple, au début de l'élaboration de matériaux à fortes permittivités, des efforts se sont concentrés sur Ta₂O₅ et TiO₂ [18,19,20,21]. Ils possèdent des constantes diélectriques élevées et une expérience substantielle existe déjà au niveau des applications DRAM.

Cependant, leurs bandes interdites sont sensiblement plus petites que celle du SiO₂, avec des valeurs estimées de 4 eV pour Ta₂O₅ et de 3 eV pour TiO₂.

Il est intéressant de noter qu'Al₂O₃ présente une exception à cette tendance générale et possède approximativement une constante diélectrique environ deux fois plus élevée que le SiO₂ tout en présentant un grand gap énergétique.

1.4 Dépôt de couches minces par ALD

La technique ALD précédemment connue sous le nom de « Epitaxie par couche atomiques (ALE pour Atomic layer Epitaxy) » a été élaborée par T. Suntola en Finlande. C'est la méthode de dépôt par laquelle les gaz de précurseur et les vapeurs sont alternativement pulsés sur la surface d'un substrat. Lorsque les gaz de précurseurs arrivent sur la surface du substrat, une chemisorption ou d'autres types des réactions superficielles ont lieu. Le réacteur ALD est purgé avec un gaz inerte entre les impulsions de précurseurs [22]. Les réactions superficielles dans l'ALD sont toutes des réactions auto-limitées. En effet les caractéristiques d'auto-modération de chaque étape du processus font le fondement de la méthode ALD [23].

Les étapes du processus de dépôt sont répétées pour faire croître les films. L'autolimitation dans l'ALD promet la croissance de films conformes, aux épaisseurs précises, sur de grands

secteurs de la surface. Les caractéristiques d'ALD, avec leurs implications sur la croissance de films et leurs avantages pratiques sont données dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Les caractéristiques de la méthode ALD

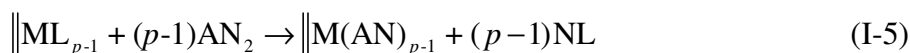
Caractéristiques de l'ALD	Implications sur les films ALD	Avantages de l'ALD
Croissance auto-limitée	Contrôle de l'épaisseur de film uniquement par le nombre de cycles	- Contrôle simple et précis de l'épaisseur (de l'ordre du dixième de nanomètre) - Dépôt de films ultra-minces
	Non nécessité d'un flux de réactif homogène	- Dépôt sur de grandes surfaces - Bonne uniformité en épaisseur - Excellente conformité même sur des structures présentant des rapports d'aspects élevés - Bonne reproductibilité
Introduction séparée des précurseurs	Contrôle des réactions par la surface	- Obtention d'un matériau de haute qualité à faible température
Grande variété de précurseurs		- Grande diversité des films ALD
Faible consommation de précurseurs		- Faible coût de fonctionnement

I.4.1 Mécanismes auto-limitants dans l'ALD

Le processus d'ALD est favorisé par la chimie entre la surface réactive et le précurseur moléculaire réactif. Le dépôt de film dans ce processus est le résultat des réactions chimiques entre les précurseurs moléculaires réactifs et le substrat. La séquence de processus d'ALD est donnée sur la Figure I-4. Ici on montre qu'au début, la surface du substrat est activée par des groupes AN, habituellement non métallique où A est O, N, S,... et N peut être -H₂, -H₃, respectivement. Cette surface est alors exposée au premier précurseur ML_p où M peut être Al, W, Ta, silicium etc. et L peut être CH₃, Cl, F, C₄H₁₁. Les molécules ML_p réagissent avec des espèces réactives de la surface afin de former des groupes AML. La réaction est donnée par l'équation suivante :



où NL est le sous-produit, et « \|X » signifie que X est un composé superficiel du substrat. Cette réaction s'auto-sature lorsque tous les groupes AN sont convertis en groupes AML_{p-1}. A la suite de cette réaction, le surplus de ML_p et le premier résidu (NL) sont enlevés par purge du gaz inerte avant l'introduction du deuxième précurseur. Ensuite, le deuxième précurseur, AN₂, arrive sur la surface saturée par -ML_{p-1}. Le deuxième précurseur AN₂ réagit avec ML pour former :



Cette réaction s'auto-sature jusqu'à ce que tous les groupes ML soient convertis en MAN, qui ne peuvent plus réagir avec le précurseur AN₂. La surface du substrat ressemble à la surface initiale, avec des groupes AN présents dessus. La séquence est répétée pour faire croître le film. Dans le processus ALD, cette séquence de réactions, qui reconstitue la surface initiale, est connue comme cycle ALD, alors que les réactions du dépôt I-4 et I-5 sont des semi-

réactions. Pendant chaque semi-réaction, les propriétés de la surface changent avec les espèces [24] ; la semi-réaction finale mène à la restauration de la surface initiale.

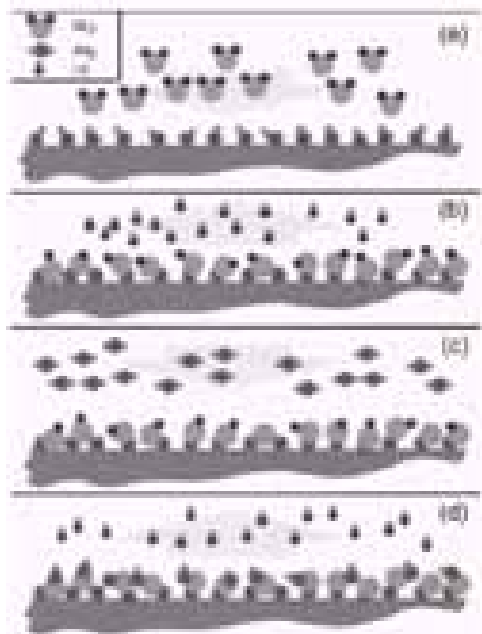


Figure I-4 : Présentation schématisée d'un cycle complet des réactions chimiques en surface de la méthode de dépôt par couches atomiques (ALD).

1.5 Problèmes de dépôt des oxydes à fortes permittivités

Bien que des courants de fuite suffisamment faibles aient été rapportés pour des EOT aussi bas que 1 nm et même moins [25,26], plusieurs contingences peuvent empêcher l'introduction des diélectriques *high-k* dans la haute technologie de fabrication de transistors MOSFET. Dans une vue d'ensemble ces contingences peuvent être divisées en deux groupes principaux : un plus général ou stratégique, affectant des applications de transistor MOSFET et de DRAM et un autre plus spécifique aux caractéristiques des diélectriques de grille dans des applications de transistor MOSFET.

Le premier groupe inclut des problématiques comme la complexité des matériaux à fortes permittivités déposés par rapport à la simplicité des oxydes ou les oxynitrures thermiquement formés et les problèmes associés (i) à la disponibilité et le coût des outils de dépôt pour la production à grande échelle avec un contrôle satisfaisant de la stœchiométrie et de la microstructure, et (ii) au rendement, à chacune des étapes, de processus d'intégration, y compris le traitement thermique dans diverses atmosphères. Dans ce premier groupe, il y a aussi des difficultés majeures qui concernent les contacts, qui ne vont très probablement plus être des électrodes B-enduites de poly-Silicium mais plutôt des électrodes en métal (Al, Au, Pt), en raison des effets de bande des oxydes à fortes permittivités par rapport à celle du silicium. Enfin, les problèmes relatifs à l'attaque chimique et au coût des précurseurs doivent être évités.

Dans le deuxième groupe, la première difficulté vient du fait que, en plus de la nécessité d'avoir une constante diélectrique sensiblement plus élevée que celles du SiO_2 et de SiO_xN_y , n'importe quel candidat potentiel pour le remplacement comme diélectrique de grille doit également avoir (i) un gap énergétique comparable, ce qui constitue un problème parce que

pour la plupart des matériaux diélectriques, le gap est inversement proportionnel à la constante diélectrique, (ii) une densité comparativement faible ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$) de défauts chargés, et (iii) une densité comparativement faible ($\sim 10^{10}/\text{cm}^2$ eV) d'états électroniques d'interface [5]. Cela est extrêmement difficile à réaliser, particulièrement la condition (iii). Pour cette raison, plusieurs études récentes ont souligné que, très probablement, dans les procédés technologiques, une ou quelques monocouches de SiO_2 ou de SiO_xN_y seront thermiquement formées soit au préalable, soit au cours du dépôt de l'oxyde à forte permittivité, par diffusion atomique et réaction chimique [6]. Cette couche servira de couche intermédiaire permettant de préserver la qualité électrique et structurale exceptionnelle de l'interface $\text{SiO}_2/\text{silicium}$.

Un troisième groupe de difficultés apparaît alors si on regarde ce deuxième groupe plus en détail. En effet, l'épaisseur de cette couche intermédiaire doit être contrôlée pendant d'autres étapes de fabrication, comme par exemple des traitements thermiques dans différentes atmosphères. Tout accroissement ultérieur de l'épaisseur de cette couche intermédiaire dégradera la constante diélectrique globale à cause de l'association en série des capacités [27]. Non seulement l'épaisseur de la couche intermédiaire, mais également sa composition, ainsi que celle du film diélectrique à fortes permittivités, doivent être contrôlées.

De plus, afin de maintenir son intégrité n'importe quel matériau à fortes permittivités déposé sur silicium doit être thermodynamiquement aussi stable que SiO_2 ou SiO_xN_y . Ceci signifie que dans les étapes ultérieures au dépôt du film diélectrique :

- les réactions chimiques dans le volume et à l'interface diélectrique/Silicium doivent être empêchées [28],
- la diffusion de l'oxygène à travers le film diélectrique et la réaction de l'oxygène avec le substrat de Si doivent être contrôlées,
- la migration et la ségrégation de n'importe quel élément, particulièrement aux interfaces électrode/diélectrique et diélectrique/Silicium doivent être contrôlées. Nous devons souligner que le dépôt direct de la plupart des oxydes à fortes permittivités sur le silicium est fréquemment accompagné d'une importante inter-diffusion ou de réactions chimiques, ainsi que nous l'avons souligné plus haut. Ces migrations et réactions peuvent même être souhaitées, à condition qu'elles soient bien contrôlées. En effet, elles sont à l'origine de la formation d'une monocouche de SiO_2 à l'interface, monocouche qui permet de retrouver les qualités de l'interface Si/ SiO_2 . Si ces réactions étaient complètement évitées, il faudrait envisager un matériau servant de couche tampon. En conséquence, un grand nombre de travaux de recherche sur les matériaux a été consacré à l'identification des couches tampon compatibles pour un usage entre le silicium et l'oxyde désiré. Notons enfin que la stabilité des couches au cours des traitements thermiques ne nécessite pas leur stabilité thermodynamique. Une barrière énergétique suffisante peut très bien empêcher la réaction en réduisant fortement la cinétique de ces réactions.

Dans ce contexte, les recherches théoriques à l'échelle atomique sur les causes fondamentales des difficultés pour introduire les diélectriques à forte permittivité dans la fabrication des transistors MOSFET, sont de première importance. En particulier, nous soulignons ici que le transport des atomes et les réactions chimiques ayant lieu dans le diélectrique et à l'interface avec le substrat, pendant, au cours de dépôt et dans les étapes qui suivent le dépôt, est un sujet qui n'a pas été encore abordé sérieusement au niveau théorique. La raison est simple, il manque beaucoup d'informations sur les réactions chimiques réelles en surface pendant les

cycles ALD, informations qui sont, en effet, le point de départ essentiel dans la compréhension de tous les autres phénomènes. Les modèles des mécanismes de réaction en surface, tel qu'ils sont actuellement imaginés, sont trop simplistes. Nous allons démontrer dans le chapitre IV quelques difficultés majeures de ces modèles.

Dans la section suivante nous allons présenter une vue d'ensemble des techniques de modélisation et simulation numériques.

1.6 Vue d'ensemble sur la simulation numérique

La modélisation et la simulation à l'échelle atomique sont appelées à faire un rôle de plus en plus important grâce à la miniaturisation des systèmes et au développement des moyens de calculs. Elle permettent de réduire considérablement le nombre d'essais technologique, donc à la fois le coût et les délais de mise au point des procédés.

1.6.1 Stratégie multi-échelle pour la modélisation d'ALD

L'objectif de trouver ou proposer aux expérimentateurs des modèles technologiques concrets de la croissance par ALD est un but extrêmement ambitieux. Cependant un des plus communs malentendus que l'on fait au sujet de la simulation est la fausse impression que tout peut être simulé d'un seul coup et avec une seule méthode. Ce n'est pas du tout le cas, au moins pour l'instant. Le principe scientifique général de la modélisation est qu'il faut toujours avoir une stratégie : modèle(s) → méthode(s) → propriété(s), c'est à dire qu'il faut bien clarifier d'abord quelles sont les propriétés à décrire, établir les méthodes appropriées et ensuite construire et y associer un modèle. Des échelles différentes, au niveau de type de simulation, sont exigées pour les différentes propriétés envisagées comme l'illustre l'exemple dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Clefs des méthodes qui sont appropriées pour simuler des propriétés du procédé atomique de dépôt de couches minces des oxydes à forte permittivité.

Classe des propriétés d'intérêt	Méthode/Echelle de simulation
Contrôle d'épaisseur du film	/échelle caractéristique (10-100Å)
Contrôle de l'épaisseur « Conformality »	/échelle du réacteur
Composition du film	/échelle du réacteur
Rugosité du film	KMC/échelle du réacteur
Morphologie du film	KMC/échelle du réacteur
Impuretés et défauts	Semi-empirique, Ab initio, DFT ; KMC, MD/microscopique-mésoscopique
Vitesse de dépôt	DFT périodiques
Mécanismes de croissance	Ab initio, DFT ; cluster ou périodique
Interface et défauts	DFT, cluster ou périodique

Cette séparation va donner par la suite la possibilité de créer une sorte de *réseau à plusieurs niveaux*, chaque niveau constituant une échelle, et chaque échelle ayant une ou plusieurs propriétés en charge. Dans ce *réseau*, on transporte l'information *verticalement* et *horizontalement* pour aboutir à des propriétés de plus en plus complexes, qui nous apporteront

la compréhension profonde d'ALD. Cette approche multi-échelle est actuellement la meilleure façon d'attaquer un tel difficile problème.

Cette thèse est construite dans le cadre d'une telle stratégie. Elle sera consacrée à la caractérisation et à la compréhension des réactions chimiques, dans le but de faire une description systématique des chemins de réactions qui peuvent se produire pendant la phase initiale d'ALD. Dans la stratégie de notre groupe, cette thèse est une étape initiale, qui va fournir les données nécessaires pour des simulations de Monte-Carlo cinétiques¹. On envisage ainsi de coupler des modèles à différentes échelles : des dizaines d'atomes traités quantiquement, jusqu'à des millions d'atomes traités d'une façon probabiliste (qui touche à la compréhension sur la cinétique globale de la croissance de films par ALD). Les nouvelles informations tirées des simulations cinétiques peuvent être réutilisées comme des astuces dans des nouveaux calculs quantiques. Le but est de trouver de nouveaux aspects, plus complexes et difficilement imaginables sans une analyse statistique à l'échelle mésoscopique sur la compétition entre les événements envisagés d'une façon simplifiée dans une première étape de modélisation quantique. On peut parler d'une sorte de « feed-back » entre les deux approches. Nous synthétisons cette stratégie dans la Figure I-5.



Figure I-5: Stratégie à multi-échelle de la modélisation de la croissance par ALD des films à forte permittivité.

Concernant l'étude des mécanismes de réactions en surface, nous parlerons ici de deux aspects : 1) le choix effectif de la précision du calcul, qui implique le choix des méthodes quantiques, des ensembles de fonctions de bases, des algorithmes numériques de minimisations etc. 2) les modèles de structures moléculaires/agrégats qui vont concrétiser l'interface gaz/surface qui nous intéresse. Il y a évidemment une plénitude de choix, cependant il faut souligner aussi que les deux aspects ne sont pas forcément indépendants.

¹ On peut se demander pourquoi simulations Monte-Carlo cinétiques. La dynamique moléculaire (MD pour l'anglais *Molecular Dynamics*) peut fournir des détails exacts à l'échelle atomique, mais elle n'est pas pratique pour des simulations au-delà de quelques nanosecondes. Dans la plupart des matériaux, l'évolution dynamique se produit par une série d'événements *rare*s, entre lesquels le système demeure globalement inchangé, dans un minimum de potentiel énergétique, avant qu'il n'échappe et passe dans un autre minimum. Cette période est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure aux périodes de vibration. Puisque le mouvement localisé dans un minimum de potentiel n'est pas intéressant dans ce contexte, l'évolution dynamique peut être simulée comme une série de sauts à temps longs entre les minimums de potentiel. C'est le but dans les méthodes cinétiques de type Monte Carlo. En principe, si l'on connaît tous les états d'énergie potentiel minimum, ainsi que les vitesses de transition entre ces états, alors la simulation par cette technique peut atteindre des temps macroscopiques sans loupes des informations essentielles par rapport aux techniques de la Dynamique Moléculaire. Cependant, il y a un débat continu pour améliorer les modèles atomistiques qui concernent les temps de simulation de l'évolution de structures des matériaux. Des études s'attachent à l'accélération des événements rares dans les simulations MD. Radu A. Miron et. al. ont développé des méthodes d'accélération [R.A. Miron, K. A. Fichthorn, *J.Chem.Phys.* **119**, 6210 (2003) ; R.A. Miron, K. A. Fichthorn, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 128301 (2004)], par lesquelles on peut effectuer des simulations des durées de l'ordre de la microsecondes ou plus.

1.7 Conclusions

Certaines des dimensions les plus critiques des dispositifs microélectroniques approchent rapidement des dimensions atomiques en même temps que la modélisation à l'échelle atomique de ces régions devient nécessaire et faisable. Un bon exemple est l'oxyde de grille qui a une épaisseur de seulement 12 Å dans la technologie actuelle de 70/90 nm et qui représente la plus petite dimension physique jamais atteinte d'un transistor MOSFET.

La simulation à l'échelle atomique peut réellement prévoir les propriétés matérielles basées sur les interactions microscopiques entre atomes, dans le cadre de simulations atomistiques empiriques classiques, ou entre les électrons, dans le cadre de simulations quantiques. Elle représente une manière prometteuse de pourvoir d'informations sur les divers diélectriques à fortes permittivités, en examinant virtuellement les matériaux potentiels et en prévoyant leur comportement microscopique.

Avec les moyens informatiques disponibles aujourd'hui, seulement certaines caractéristiques particulières choisies d'un transistor individuel peuvent être modélisées à la fois. De même, les dimensions physiques des dispositifs CMOS modernes sont toujours trop grandes pour modéliser le dispositif entier à l'échelle atomique.

Il est donc inconcevable de prétendre simuler un procédé expérimental directement à l'aide d'un modèle à l'échelle atomique, même au niveau classique. Une tendance générale de la recherche, notamment dans les sciences des matériaux, est de développer des méthodes multi-échelles, dans lesquelles une simulation à échelle fine est directement reliée à une simulation à l'échelle plus brute, permettant ainsi de traiter les problèmes dans lesquels les exigences d'échelles de temps et de dimensions spatiales sont importantes.

Cette thèse est construite dans le cadre d'une telle stratégie. Personnellement, nous allons nous focaliser sur mécanismes de réactions dans la phase initiale de la croissance par ALD, traités au plus haut niveau théorique. Pour cela nous employons des méthodes de la chimie quantique en utilisant des agrégats moléculaires comme modèles de surfaces.

Chapitre II

II L'encadrement théorique des méthodes utilisées dans notre modélisation d'ALD

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons faire une révision des méthodes qui ont été utilisées pendant cette thèse. Certaines d'entre elles ont dû être modifiées ou développées, d'autres seulement utilisées en tant qu'algorithmes déjà mis en application dans le cadre des progiciels. Finalement nous expliquons quelques méthodes qui n'ont pas été employées, mais qui, dans le contexte du sujet abordé et de la stratégie que nous avons adoptée (voir discussion de chapitre I section 1.6.1) occupent une place importante pour la compréhension correcte du domaine.

Actuellement, une très grande variété de méthodes est disponible dans la littérature, et leur compréhension et leur bonne maîtrise est essentielle. Même lorsqu'il s'agit des techniques standard, la chimie théorique progresse constamment et parfois il n'y a pas une séparation claire entre les gens qui font du développement et ceux qui mettent en application des techniques pour résoudre ses problèmes.

L'invasion des technologies virtuelles dans tous les domaines de la science, y compris la chimie, et des processus de croissance des films minces requiert une accélération du développement des modèles théoriques. Mais tous les grands accomplissements sur des nouvelles applications envisagées dans l'avenir immédiat ou plus lointain deviennent de plus en plus dépendants de l'exactitude des descriptions des processus chimiques par les expériences *in silico*². En particulier, la précision de la représentation de l'entropie et des autres grandeurs thermodynamiques est cruciale pour le succès des analyses par modélisation/simulation numérique. Nous allons dédier la quatrième section à ce problème.

Dans les sections suivantes nous allons procéder à une explication plus approfondie des méthodes employées dans cette thèse. Puisque la plupart de ces méthodes sont bien connues nous n'allons pas faire des exposés exhaustifs des domaines concernés, mais plutôt essayer de synthétiser les plus grands défis et les plus récents ajustements/développements, en particulier pour la section consacrée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (abrégé DFT de l'anglais *Density Functional Theory*).

En ce qui concerne les techniques d'optimisation, discutées dans la dernière section, il n'existe pas, à notre avis, de livres couvrant entièrement l'éventail des méthodes. Des informations plus exhaustives dans ce domaine peuvent être trouvées dans Fletcher's [29],

² L'expression « *in silico* » pour exprimer le fait que désormais il faudrait compter, outre l'expérience *in vivo* et *in vitro*, l'expérience *in silico*, c'est-à-dire avec des ordinateurs.

Leach's [30] and Schlick's [31]. Nous allons citer aussi celui de McQuarrie [32], pour ce qui concerne le fond conceptuel et fondamental de la physique statistique, avec applications directes dans l'ensemble du domaine.

II.2 Méthodes quantiques

Des systèmes ~ 50 atomes (~ 250 électrons) peuvent être décrits dans le cadre précis de la mécanique quantique, et nous avons décidé d'obtenir les résultats le plus précis possibles.

Les solutions proposées par la mécanique quantique pour un système (agrégats, molécule, etc.) ne sont pas exactes. Pourtant il existe une palette très large de méthodes d'approximation. Dans la suite, nous illustrons les principes, les difficultés, surmontables ou pas, et les conclusions concernant la précision et le coût en temps de calcul.

II.2.1 Problème quantique à N électrons

Le système étudié est un système quantique (molécule, agrégat) isolé de toute interaction avec l'extérieur (y compris le champ électro/magnétique), formé de M noyaux (chacun situé en \mathbf{R}_A et de charge Z_A , $A = \overline{1, M}$) et N électrons. Nous allons restreindre les discussions dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (voir par exemple [33]) et non-relativiste. L'équation de Schrödinger, réduite alors à la forme

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (\text{II-1})$$

contient toute la physique nécessaire à la description complète des propriétés statiques de la grande majorité des systèmes électroniques. La fonction d'onde électronique associée au système, $\Psi_{elec} \equiv \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, est une fonction normalisée et antisymétrique³ dans l'échange des coordonnées électroniques $\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$: spatiales ($\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$, $i = \overline{1, N}$) et les fonctions de spin ($\sigma_i(s) = \uparrow, \downarrow$) des électrons. Dans l'équation II-1, l'hamiltonien $\hat{H}_{elec} \equiv H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ est un operateur *linéaire hermitique*, qui réunit toutes les contributions énergétiques du système. Dans les conditions considérées, et en unités atomiques ($\hbar = m = e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$), il à la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II-2})$$

où $\hat{T}_e, \hat{V} = \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ représentent : l'opérateur de l'énergie cinétique totale des électrons et la somme des potentiels d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron, respectivement.

³ En conformité avec le principe de Pauli pour les fermions

Il n'existe de solutions analytiques à l'équation de Schrödinger II-1 que pour les systèmes les plus simples⁴. Néanmoins, il existe des simplifications qui amènent à la résolution numérique (approximative) de cette équation.

II.2.2 L'approximation des orbitales moléculaires

La complexité de l'équation de Schrödinger II-1 est causée par les interactions électron-électron. Une solution est d'introduire les *orbitales moléculaires* (MO). Cette approximation propose de décomposer la fonction d'onde multiélectronique, $\Psi_{elec}(\mathbf{X})$, en combinaisons de fonctions d'onde monoélectroniques, $\Phi_i(\mathbf{x}_i)$, qui décrivent chacune un électron. La plus simple d'entre elles est l'approximation de particules-indépendantes, ou Hartree [34], qui approxime la fonction d'onde Ψ_{HA} ⁵ par un produit d'orbitales moléculaires qui contient l'information de spin, ou plus simple *spin-orbitales*, qui sont orthonormales :

$$\Psi_{HA}(\mathbf{X}) = \Phi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \Phi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \Phi_{N-1}(\mathbf{x}_{N-1}) \cdot \Phi_N(\mathbf{x}_N), \quad \mathbf{X} \equiv (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{II-3})$$

L'idée de cette approximation est liée à la « visualisation à la chimiste » des orbitales occupées. Elle suppose donc que chacun des électrons se déplace indépendamment dans son orbitale et « voit » seulement la moyenne du champ généré par l'ensemble des autres électrons.

II.2.3 La théorie Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree (II-3) a été corrigée par Fock [35], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli³⁶, selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées des toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le Principe d'Exclusion (applicable aux fermions). Le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nomme de *fonction de Hartree-Fock*. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice⁶, nommée depuis le *déterminant de Slater* [37].

⁴ Atomes hydrogénéoïdes, ou des systèmes de 1 à 2 électrons confinés dans des potentiels plus simples que le potentiel coulombien V_{Ne} des noyaux : boîte 1D-2D (sphérique), harmoniques.

⁵ Dans la suite nous allons remplacer l'indice inférieur « elec », qui désignait le fait qu'il s'agissait de la fonction d'onde électronique, associée à un ensemble connu de coordonnées nucléaires par l'approximation Born-Oppenheimer, avec un indice qui, dans le cadre de la même approximation générale, désigne explicitement l'approximation de la fonction d'onde électronique. Dans l'équation (II-3, par exemple, l'indice « HA » signifie l'approximation proposée par Hartree.

⁶ Cette écriture de la fonction d'onde n'est pas seulement une astuce mathématique pour former une fonction antisymétrique. La mécanique quantique considère que la position de l'électron n'est pas déterministe mais consiste plutôt en une densité de probabilité. L'électron peut donc se situer à n'importe quel endroit. Le déterminant de Slater créé donc toutes les possibilités de mettre tous les électrons dans toutes les orbitales pour former la fonction d'onde.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{x}_1) & \Phi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \Phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \Phi_2(\mathbf{x}_1) & \Phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \Phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(\mathbf{x}_1) & \Phi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \Phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-4})$$

qui représente la fonction d'onde d'un système de N électrons dans la représentation des spin-orbitales. Le pré-facteur est nécessaire pour la normalisation. Inter-changer deux électrons revient à inter-changer deux lignes du déterminant II-4, ce qui a comme conséquence le changement du signe. Les orbitales sont en effet normalisées et orthogonales :

$$\iiint \Phi_i^* \Phi_j dx dy dz = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

Un avantage important de la formulation variationnelle (pour le *théorème variationnel* voir par exemple [33]) est qu'une erreur du premier ordre sur la fonction d'onde n'entraîne qu'une erreur du deuxième ordre sur l'énergie.

Calculer l'énergie de l'état fondamental est en général le premier but dans toute étude d'un système électronique. C'est pour cela que nous avons encore restreint le problème pour étudier le système à la température 0 K, de sorte que parmi tous les états stationnaires du système nous ne nous intéressons essentiellement qu'à l'état fondamental d'énergie E_0 , supposé lié et éventuellement dégénéré. Mais pour l'instant, la dégénérescence ne sera pas prise en compte non plus. Des tels cas vont être discutés dans la section II.2.4.4. Un résultat fondamental donné par le théorème variationnel est que l'énergie E_0 peut être obtenue par minimisation, ce qui conduit aux très connus équations auto-cohérentes de Hartree-Fock (voir par exemple référence [33] pour de détails), qui sont résolues par des méthodes itératives (souvent appelées SCF pour Self Consistent Field en anglais) : un premier choix arbitraire de fonctions Φ_i donne un opérateur de Fock, qui une fois diagonalisé (Ψ_{HA} est invariante par transformation unitaire des spin-orbitales), donne un nouveau jeu d'orbitales $\{\Phi'_i\}$. On itère ainsi le processus jusqu'à une convergence satisfaisante. En pratique, le premier jeu d'orbitales est souvent obtenu en diagonalisant le hamiltonien monoélectronique ou en diagonalisant un hamiltonien modèle (par exemple de type Hückel).

L'énergie du système obtenue après convergence n'est pas la somme des énergies Hartree-Fock ε'_i de spin-orbitales Φ'_i (qui sont à leur tour les vecteurs propres des opérateurs

monoélectroniques *de cœur* : $f(i) = -\vec{\nabla}_i^2/2 - \sum_{A=1}^M Z_A/|\mathbf{r}_{Ai}|$ (II-6a)), mais des opérateurs

monoélectroniques Fock : $\hat{F}(i) = \hat{f}(i) + \sum_i^{\text{occ}} \hat{J}_i - \hat{K}_i$ (II-6b), et vaut :

$$E^{\text{HA}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon'_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-7})$$

où J_{ij} et K_{ij} sont, respectivement, les représentations matricielles sur le jeu des spin-orbitales $\{\Phi'_i\}$ des opérateurs Coulomb

$$\hat{J}_i(q)\Phi_j(q) = \left(\int \frac{\Phi_i^*(p)\Phi_i(p)}{|\mathbf{r}_{pq}|} dv_p \right) \Phi_j(q) \quad (\text{II-8})$$

et l'opérateur d'échange,

$$\hat{K}_i(q)\Phi_j(q) = \left(\int \frac{\Phi_i^*(p)\Phi_j(p)}{|\mathbf{r}_{pq}|} dv_p \right) \Phi_i(p) \quad (\text{II-9})$$

Le premier est un opérateur local qui représente un potentiel moyen créé par la spin-orbitales Φ_i , alors que le deuxième est un opérateur non local qui provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde ; en l'appliquant sur l'orbitale Φ_j on obtient une autre orbitale Φ_i .

II.2.3.1 Limites des méthodes HF

Le défaut principal de la théorie HF est le traitement inadéquat de la corrélation entre les mouvements des électrons, qu'on appelle la *corrélation électronique*. Plus précisément, puisque HF utilise une fonction d'onde de particules indépendantes, la corrélation instantanée entre les électrons de spins opposés n'est guère prise en compte. En ce qui concerne les électrons de même spin, ils sont partialement corrélés par la construction antisymétrique de la fonction d'onde électronique, mais pas complètement. Cela fait que les électrons s'approchent généralement trop et, par conséquent, la répulsion électron-électron est surestimée. L'effet final est que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte non-relativiste, même dans la limite des ensembles de bases complètes (CBS, pour l'anglais Complete Basis Set). La différence est définie en tant qu'énergie de corrélation [38].

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II-10})$$

Dans une réaction chimique, les variations de l'énergie électronique totale sont du même ordre de grandeur que l'énergie de corrélation. En général, l'énergie de corrélation change de façon significative, en particulier dans les processus chimiques où le nombre de paires d'électrons change. En conséquence, les calculs HF donnent de bons résultats pour : les réactions isodesmiques⁷, (car les erreurs de corrélation s'annulent des deux côtés : réactants et produit de réaction), et pour la localisation de l'équilibre des structures (à 0.1 Å près pour les longueurs et à 1° près pour les angles [39]). Les fréquences vibrationnelles se situent d'habitude dans les 10%. Néanmoins, pour les énergies relatives, dans la plupart des cas, on exige des calculs plus précis.

II.2.4 Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock

Nous avons vu que la fonction d'onde électronique exacte ne peut pas être exprimée par un seul déterminant de Slater. Pour décrire mieux les interactions instantanées entre les électrons, la distance inter-électronique $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ doit être introduite d'une certaine manière [61].

A ce stade nous devons mentionner qu'il existe des approximations plus précises au problème électronique. Celles-ci sont habituellement référées comme méthodes *post-Hartree Fock* ou méthodes de *corrélation* (électronique). Il en existe principalement trois catégories: la théorie

⁷ Une réaction isodesmique est une réaction (hypothétique ou réelle) où les types de liaisons créées en formant les produits sont les mêmes que celles qui se cassent dans les réactants. Comme exemple nous pouvons citer les Eqs. IV-1 et IV-2 qui font le sujet du chapitre IV.

Configuration Interaction (CI ou MCSCF), la théorie des perturbations *Møller-Plesset* et la théorie *Coupled Cluster*. Une alternative aux méthodes post-HF est la catégorie des méthodes *Monte Carlo Quantique*⁸ [40,41], qui ne fera pas l'objet d'une présentation dans ce manuscrit.

Il existe des techniques qui cherchent à améliorer la fonction d'onde électronique HF. La méthode dépend en général des caractéristiques du problème à résoudre. Idéalement, les propriétés désirées pour une méthode du traitement de la corrélation sont :

- d'être *bien définie*, c'est à dire pour toute configuration nucléaire la surface de potentiel soit unique⁹ et continue.
- d'être *taille-extensive* [42,43]: l'énergie du système des X fragments non inter-agissantes (séparés à l'infini), devrait annuler exactement la somme des énergies calculées séparément pour chacun des fragments. Dans la littérature on appelle cela *l'approche supra-moléculaire*. Cette propriété est souvent présentée comme la réunion de deux propriétés sous-jacentes : la *séparabilité*¹⁰ de la fonction d'onde du système de X fragments, et de la propriété de *taille-consistance* de la méthode, c'est-à-dire l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules.
- de fournir des résultats exacts lorsqu'on l'applique sur un système à deux électrons.
- d'être efficace, le coût au niveau de temps de calcul doit varier convenablement avec la taille du système.
- d'être suffisamment précise en tant qu'approximation désirée du résultat exact.
- d'être variationnelle, c'est à dire que l'énergie obtenue soit la limite supérieure du résultat exact.

Malheureusement, aucune des méthodes actuelles n'obéit pas à tous ces critères.

⁸ On utilise des méthodes stochastiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La précision obtenue sur les *énergies totales* est impressionnante; elle est d'une qualité au moins comparable et souvent meilleure que celle obtenue avec les méthodes traditionnelles de grande précision (CCSD(T) etc.). La taille des systèmes traitables est également supérieure à celle des méthodes classiques. Par exemple, très récemment, en utilisant des méthodes de types $O(N)$ pour le QMC, le groupe de Livermore a été capable de simuler des agrégats mixtes Si-H contenant jusqu'à 984 électrons avec une précision remarquable [A. J. Williamson, R. Q. Hood and J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246406 (2001)].

Est-ce qu'on peut les utiliser dans la modélisation de processus par ALD ? Malgré ces succès, les méthodes QMC restent encore peu utilisées. Il y a des raisons bien pratiques à l'origine: absence de code généraliste, optimisation « à la main » de la fonction d'onde, volume de calcul assez important.... Cependant, deux raisons plus fondamentales sont probables : d'une part l'absence actuelle de *procédures générale et efficace d'optimisation de géométrie*, et d'autre part la difficulté de calculer de manière contrôlée les *différences d'énergie*, ce qui est essentiel pour notre étude. Dans un premier temps, c'est à dire l'identification des mécanismes des réactions avec une précision ± 10 kcal/mol, les méthodes QMC ne sont pas le choix prioritaire. Par contre, si on trouve des phénomènes intéressants qui exigent un traitement précis de la corrélation statique [61] pour certaines structures de taille moyenne-grande, alors ces méthodes peuvent susciter notre intérêt, étant donné que les méthodes ab-initio multiréférentielles sont pratiquement impossibles à employer dans ce cas. Une alternative à QMC est aussi la méthode CAS-DFT, une méthode proposée très récemment mais encore en développement.

⁹ Nous sommes toujours dans l'approximation de Born-Oppenheimer

¹⁰ La fonction d'onde du système total de X fragments, lorsque ceux-ci sont à l'infini, est le produit (éventuellement symétrisé) des X fonctions d'onde de chaque fragment pris séparément.

II.2.4.1 L'approche d'interaction de configurations (CI)

Conceptuellement, le plus simple est d'introduire des interactions entre plusieurs configurations électroniques du système, chacune d'entre elles correspondant à des excitations des électrons sur les orbitales plus hautes (virtuelles). Mathématiquement, cela se traduit par de substitutions simples ou multiples des orbitales occupées, notées Φ_i , par des orbitales virtuelles, notées Φ_a . Ainsi, la méthode Interaction Configuration [44,45] (à voir CI) propose de construire la fonction d'onde par une combinaison linéaire de déterminants HF et de déterminants des excitations électroniques,

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i>j} \sum_{a>b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (\text{II-11})$$

où Ψ_i^a représente le déterminant avec un électron excité depuis l'orbitale occupée Φ_i , vers l'orbitale virtuelle Φ_a , Ψ_{ij}^{ab} correspond aux doubles excitations $\Phi_i \rightarrow \Phi_a$, $\Phi_j \rightarrow \Phi_b$, et ainsi de suite.

Le développement CI est variationnel et, s'il est complet (Full CI), cela conduit à la corrélation électronique exacte (dans l'approximation de la base de fonctions). Dans ce dernier cas, le nombre de déterminants augmente exponentiellement avec la taille du système, ce qui rend la méthode généralement impraticable, sauf pour les systèmes les plus réduits. Pour cette raison le développement CI est tronqué dans la pratique à un certain ordre, par exemple CISD, où seules les excitations simples et doubles sont considérées. CIS est à éviter à cause du théorème de Brillouin¹¹, qui indique que les excitations simples ne se mélangent pas avec les déterminants HF [46]. Ainsi CISD est la méthode CI la moins chère qui vaut la peine d'être employée, son temps de calcul est proportionnel à N^6 (ou plus simplement de type $O(N^6)$), où N est la taille du système (ou bien le nombre total de fonctions de base utilisées).

L'autre inconvénient principal des méthodes CI tronquées est le fait qu'elles sont non taille-consistante. Pour CISD il existe une correction proposée par Davidson [47],

$$E_{corr} = E_{corr}(\text{CISD}) + (1 - C_0^2) E_{corr}(\text{CISD}) \quad (\text{II-12})$$

où C_0^2 est le coefficient de la fonction d'onde HF du développement normalisé CISD.

Pour surmonter ce problème d'une façon plus acceptable, Pople et al. [48] ont proposé en 1987 une méthode plus élaborée, connue sous le nom de *Quadratique Interaction Configuration* (QCI), où on additionne des termes (quadratiques dans les coefficients du développement) correspondant aux excitations supérieures. La correction ne détruit pas non plus l'exactitude du traitement du système à deux électrons, ce qui a finalement rendu cette méthode très intéressante. Par la suite on a proposé l'introduction des excitations triples [49] et même quadruples [50], par un traitement en perturbations, qui a provoqué l'apparition des théories QCISD(T) et QCISD(TQ), respectivement. Actuellement ces deux dernières sont considérées comme méthodes de référence dans le calcul *ab initio*. En ce qui concerne la

¹¹ Théorème de Brillouin généralisé : Les éléments de matrice de l'Hamiltonien construits sur une fonction d'onde SCF multiconfigurationnelle et certaines combinaisons linéaires bien définies de déterminants de Slater excités sont nuls.

rentabilité, il faut savoir que QCISD(T) est de type $O(N^6)$, alors que QCISD(TQ) est de type $O(N^7)$.

Une dernière remarque est que le coût très cher en temps de calcul de ces méthodes est aussi lié au fait que les excitations électroniques sont souvent des mélanges entre configurations électroniques, et l'utilisation des orbitales HF comme base pour le développement de la fonction d'onde peut affecter sérieusement la rapidité de la convergence.

II.2.4.2 L'approche Coupled Cluster (CC)

Une autre méthode considérée comme référence, dont le principe est très étroitement lié au principe de QCI, est la théorie *Coupled Cluster* (CC). Initialement développée à la fin des années 60 [51,52], les premières implémentations ont vu le jour dans les années 70. Mais la théorie dans sa forme moderne qui inclut toutes les excitations simples et doubles (CCSD), n'est sortie qu'encore plus tard, en 1982 [53].

CC est, par sa construction, une méthode taille-consistent. La fonction d'onde est développée à partir d'opérateurs d'excitation (ou *clusters*) exponentiels,

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\Psi_0 \quad (\text{II-13})$$

où Ψ_0 est le plus souvent prise comme la fonction d'onde HF et \hat{T} est une combinaison linéaire de toutes les excitations de type « n », \hat{T}_n (appelé opérateur du *cluster* n), par exemple

$$\begin{aligned} \hat{T}_1\Psi_0 &= \sum_i \sum_a C_i^a \Psi_i^a \\ \hat{T}_2\Psi_0 &= \sum_{i>j} \sum_{a>b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (\text{II-14})$$

où C_i^a et C_{ij}^{ab} sont les coefficients (appelés les amplitudes du *cluster*) à déterminer. Etant donné que $e^{\hat{T}}$ est un opérateur exponentiel, il peut être développé en série :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + (1/2!)\hat{T}^2 + \dots \quad (\text{II-15})$$

En substituant l'équation II-15 dans les équations II-14 on construit la fonction d'onde électronique CCSD.

$$\begin{aligned} \Psi_{CCSD} &= \Psi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i>j} \sum_{a>b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_{ij} C_i^a C_j^b \Psi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a>b} \sum_{c>d} \sum_{i>j} \sum_{k>l} C_{ij}^{ab} C_{cd}^{kl} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \end{aligned} \quad (\text{II-16})$$

Il est évident que par rapport à FCI il n'y a pas d'avantages, mais au niveau des applications effectives par des troncations, il y en a au moins deux : (a) l'équation II-16 révèle l'avantage des excitations supérieures qui sont en partie incluses, mais leurs coefficients sont déterminés par les excitations d'ordre inférieur. Les coefficients sont déterminés par des projections du membre de gauche de l'équation Schrödinger avec des configurations générées par l'opérateur \hat{T} . Cela remplace le problème des valeurs propres par un système nonlinéaire, qui exige des solutions itératives, heureusement de convergence beaucoup plus rapide dans la plupart de cas [54]; (b) En regardant l'équation II-16, on remarque que les termes quadratiques et ceux d'ordres supérieurs contiennent des termes mixtes en excitations

(clusters) de différents ordres, appelés *clusters déconnectés*¹², qui fournissent la *qualité* de taille-consistante à la méthode (voir les références [55,56] pour démonstration).

L'addition d'excitations triples CCSDT, requise pour les calculs les plus pointus, pour être utilisés comme références ou pour certains problèmes chimiques où les autres méthodes ne sont pas fiables, augmente considérablement le temps de calcul, $t = O(N^8)$, ce qui rend la méthode impraticable, à moins que la taille du système soit très réduite. Par contre, l'alternative par le traitement des perturbations CCSD(T) est toujours intéressante (nous allons utiliser cette méthode dans l'étude de trois précurseurs ALD dans le chapitre III), car le coût en temps de calcul reste dans le même ordre que pour QCISD(T), alors que la perte en précision est très faible, comparée à CCSDT.

Il est connu qu'avec des bases de fonctions suffisamment larges, on recouvre 95% de la corrélation électronique avec la méthode CCSD. En utilisant la méthode CCSD(T), l'erreur est réduite encore de 5 à 10 fois [57]. Quoique la méthode ne soit pas variationnelle, étant donnée l'exactitude de cette méthode, elle est devenue la méthode de référence pour les systèmes/molécules de taille réduite, lorsque les méthodes monoconfigurationnelles sont appropriées.

II.2.4.3 La théorie des perturbations Møller-Plesset

La théorie Møller-Plesset [58,59] est basée sur la théorie générale des perturbations à plusieurs corps (MBPT pour l'anglais *Many-Body Perturbation Theory*, voir par exemple [60]), qui propose une façon différente du traitement de la corrélation électronique. Dans le cas particulier de la méthode Møller-Plesset, \hat{H}_0 est défini comme la somme des opérateurs Fock monoélectroniques de cœur (II-6a):

$$\hat{H}_0 = \sum_i^n \hat{f}(i) \quad (\text{II-17})$$

et la perturbation $V = \sum_i \sum_{j>i} 1/|r_{ij}| - \sum_i v^{\text{HF}}(i)$.

A partir de la théorie générale des perturbations ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$) l'énergie corrigée à l'ordre zéro correspond à la somme des énergies orbitales

$$E_i^{(0)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_i^{(0)} \rangle = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \epsilon_i^\sigma, \quad \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle = 1 \quad (\text{II-18})$$

De façon similaire on obtient la correction à l'ordre 1 est obtenue :

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II-19})$$

L'énergie totale obtenue au premier ordre est la somme $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ correspondant à l'énergie Hartree-Fock E^{HF} . La première correction apparaît donc à l'ordre 2 :

¹² Par exemple, CCSD inclut les termes : $\hat{T}_2^2, \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 / 2, \hat{T}_1^4 / 24 \dots$, qui émanent des excitations indépendantes doubles-connectées, des excitations simultanées mais indépendantes (déconnectées) simples, simples et doubles-connectées, ou bien de quatre excitations simultanées mais indépendantes simples, ... , respectivement.

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{\left| \langle \Phi_i^{(0)} | V | \Phi_j^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{II-20})$$

L'énergie totale corrigée à l'ordre 2 est donc la somme $E_i^{(2)} + E_i^{\text{HF}}$. Suivant la définition de $E_i^{(2)}$, l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF. La méthode s'arrêtant au deuxième ordre est notée MP2, mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant au formalisme Møller-Plesset d'ordre 3, 4, 5, ... (MP3, MP4, MP5, ...).

Dans ces méthodes, on peut aussi spécifier le type de corrélation introduite à chaque ordre. Par exemple, dans le cas de MP2, il est connu que la corrélation de paires [61] est un peu exagérée. MP3 introduit des corrections à la corrélation de paires par un couplage des excitations doubles. MP4 introduit les effets de relaxations des orbitales (par les excitations simples, S), des effets de corrélation à triple-électron (par les excitations triples, T) et des effets de corrélation à quatre-électrons découplés (par les excitations quadri, Q) etc.

Les énergies MP n sont systématiquement définies par rapport à la taille, mais elles ne sont pas variationnelles à partir de l'ordre 3. Malheureusement, il n'est pas possible d'affirmer que les résultats sont forcément améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Par contre, il y a des preuves, assez nombreuses et qui s'accumulent, que la série de perturbation ne converge pas, car il y a des oscillations dans les résultats [62,63]: MP3 donnant fréquemment des résultats moins bien que MP2, et MP4 souvent pas meilleurs que MP2 (parfois même pires). Encore plus préoccupant est le fait que les problèmes de convergence semblent empirer pendant que l'ensemble de base est amélioré, particulièrement avec l'addition des fonctions diffuses. Néanmoins les méthodes MP constituent une bonne base d'analyse de la corrélation électronique pour les méthodes plus avancées QCISD, QCISD(T) ou CCSD, CCSD(T). Par exemple, l'espace CD de la méthode CCSD contient des termes tels que ceux décrits ci-dessus (voir la note 12) jusqu'à l'ordre infini dans MBPT, ceux qui manquent correspondent aux excitations connectées quadruples (qui interviennent à partir de MP5, inclusivement), et ceux mixtes émanant des excitations simultanées mais indépendantes (déconnectées) simples et triples-connectées.

Au niveau du temps de calcul, les méthodes MP n sont de type $O(N^{n+3})$, ce qui implique qu'un calcul MP4 est équivalent en temps avec QCISD(T) ou CCSD(T), alors que les derniers deux dernières sont plus précises en général et plus intéressantes dans la plupart des applications (sauf les tests). Nous n'allons pas utiliser dans cette thèse les méthodes MP n .

Les méthodes discutées jusqu'ici prennent en compte ce que l'on appelle la *corrélation dynamique*. Une description multiconfigurationnelle est nécessaire afin d'inclure la *corrélation statique* (voir Ref. 61).

II.2.4.4 Méthodes multiconfigurationnelles

Dans certains cas, le système qui nous intéresse ne peut pas être décrit de manière adéquate par une seule fonction d'onde électronique (par exemple une seule structure de Lewis). Dans ces situations, les méthodes décrites dans la section précédente ne sont pas très fiables, et on doit utiliser des fonctions d'onde multiconfigurationnelles (MC), ou multiréférentielles (MR). Des exemples de situations pour un tel traitement sont les biradicaux spin bas (singulets), les états de transition des réactions chimiques, les états excités proches de HOMO, les composés

de métaux de transition insaturés etc. Tous ces systèmes sont caractérisés comme quasi-dégénérés à cause des états électroniques étroitement localisés autour de l'HOMO (niveau Fermi).

Le point de départ le plus commun pour un calcul MC est la méthode MCSCF, d'après les initiales en anglais de *Multiconfiguration Self-Consistent Field*. Dans cette méthode la fonction d'onde du système est développée de façon FCI à partir d'un sous-ensemble des orbitales HF $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_p\}$, $P < N$ (nombre d'électrons). Cet espace est appelé *espace actif*. La différence par rapport à CI est que, dans ce cas, on optimise à la fois les coefficients de déterminants C_i (voir l'équation II-21) et les coefficients dans le cadre d'une configuration Q_p , $c_j^{i \in Q_p}$, créée à partir des orbitales $\Phi_j^{i \in Q_p}$:

$$\Psi = \sum_i C_i \det |c_j^i \Phi_j^i| = \sum_P^{\text{configurations}} w_P Q_P, \quad \sum_P^{\text{configurations}} |w_P|^2 = 1, \quad \sum_{\text{configuration}} |C_i|^2 = N, \quad (\text{II-21})$$

$$\left. \frac{\delta Q_P}{\delta w_P} = 0, \frac{\delta E_P}{\delta c_j^i} \right|_{i \in Q_P} = 0$$

MCSCF/CASSCF n'inclue pas lui-même de corrélation dynamique, pourtant il fournit un bon point de départ pour de telles études. Il y a trois approches qui traitent à la fois des corrélations dynamiques et statiques. En commençant par la fonction d'onde MCSCF/CASSCF, elles sont des approches de type : variationnel (MRCI), perturbational (MRPT) et *cluster expansion* (MRCC).

Bien que beaucoup de recherches aient été consacrées à étendre les méthodes CC et MP pour un usage avec des références multiconfigurationnelles, une telle théorie, à la fois générale et pratique du point de vue calculatoire, n'est toujours pas disponible. En conséquence, les méthodes CI sont toujours les méthodes ab initio de corrélation à choisir pour étudier les systèmes où la quasi-dégénérescence est importante, tel que les métaux de transition, les liaisons partiellement cassées, etc.

II.2.5 Fonctions de bases

L'équation II-4 exprime les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire de fonctions à un électron connues sous le nom de *fonctions de bases*. Il est bien évident que nous avons restreinte la flexibilité des orbitales à l'exception que le set de fonctions utilisées soit complet sur \mathbb{C}^N . Chaque fonction ajoutée au set augmente le cout en temps de calcul, car le nombre des intégrales numériques à calculer augmente lui aussi. Ainsi, il est vital de garder le nombre de fonctions le plus petite possible, et en même temps fournir aux orbitales la « flexibilité » nécessaire.

En principe, tous types de fonctions (exponentielles, gaussiennes, ondes planes,...) peuvent être employés aussi longtemps qu'ils s'étendent assez sur la région de l'espace (radial et angulaire) où réside la densité significative d'électrons. Pour les systèmes atomiques et moléculaires, ou les agrégats, il est convenable de définir un ensemble particulier de fonctions de bases pour chaque noyau, que nous allons le référer simplement *base* dans la suite, et qui dépende seulement la charge nucléaire. Ces fonctions sont généralement centrées sur le noyau et ont une certaine ressemblance avec les *orbitales atomiques*, d'où leurs appellation, bien qu'elles ne soient pas solution du problème atomique. Dans la littérature, cette décomposition

porte le nom de LCAO pour l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Il y a deux types de fonctions de bases qui sont utilisés aujourd'hui. Historiquement, le premier introduit en 1930 par Slater, se nomme STOs pour l'anglais *Slater-Type Atomic Orbitals* [64]. Les STO sont décrites par :

$$\zeta_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = N_{nlm, \zeta} |\mathbf{r} - \mathbf{A}|^{n-1} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{A}|} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{II-22})$$

Dans l'équation II-22 : $N_{nlm, \zeta}$ est la constante de normalisation ($\int \zeta^2(\mathbf{r}) d\tau = 1$), ζ -zeta est l'exposant radial (qui caractérise la « taille ») ; θ, ϕ les coordonnées sphériques, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est la partie de moment cinétique, l'harmonique sphérique correspondante à l et m , qui décrit « la forme » de STO ; n, l et m sont des numéros quantiques : principal, du moment cinétique, et magnétique, respectivement ; $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ est le centre.

Une remarque importante s'impose, les STOs ont des sommets au noyau, et s'affaiblissent exponentiellement, comme les vraies fonctions d'ondes atomiques. Malheureusement les intégrales sur ce type de fonctions coutent très cher en temps de calcul.

In 1950, Boys [65] et McWeedy [66] ont proposé comme alternative aux STO, les fonctions sphériques GTOs, pour l'anglais *Gaussian-Type Atomic Orbitals*, dont la forme exponentielle $e^{-\zeta r}$ est remplacée par une quadratique en r , $e^{-\alpha r^2}$, qui a comme effet de surmonter les difficultés numériques des STOs, leur grand avantage étant de permettre le calcul des intégrales mono et surtout bi-électroniques d'une manière analytique. Dans la pratique on utilise des cartésiennes GTO, pour encore faciliter le calcul des intégrales multicentriques. Les fonctions gaussiennes (ou simple gaussiennes) ont la forme

$$g(\alpha, a, b, c; \mathbf{r}) = N_{abc, \alpha} (x - A_x)^a (y - A_y)^b (z - A_z)^c e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}, \quad L = a + b + c \quad (\text{II-23})$$

Ici $N_{abc, \alpha}$ est la constante de normalisation ($\int g^2(\mathbf{r}) d\tau = 1$), α est exposant radial ; x, y , et z sont les coordonnées cartésiennes. A remarquer que a, b, c ne sont pas des vrais nombres quantiques, mais des simples exposants aux coordonnées cartésiennes. Leur somme est utilisée de manière analogue avec le numéro quantique du moment cinétique des atomes, $L = a+b+c$, pour marquer le « type » de la primitive : type s ($L=0$), type p ($L=1$), type d ($L=2$), type f ($L=3$), etc. ¹³ Par exemple $a = 1, b = c = 0$, correspond à une orbitale p_x .

Les gaussiennes affaiblissent trop rapidement et ont des sommets incorrectement positionnées, c'est la raison pour laquelle on exige beaucoup plus de GTOs que de STOs pour obtenir la même précision. Toutefois, la vitesse d'intégration sur GTOs étant bien supérieure, la compensation est convenablement acquise.

¹³ Il y a un problème avec le type d ou supérieur. Il existe 5 orbitales de type d linéaire indépendantes, alors que gaussiennes cartésiennes il y en a 6 possibles. Le sixième et en effet une fonction de type s ($3d_{xx} + 3d_{yy} + 3d_{zz} = 3s$). Pareille pour les fonctions de type f , il y a que 7 qui sont linéaire indépendantes, et 10 en total sont les cartésiennes gaussiennes, dont les 3 dernières sont de type p . Si on utilise toutes les fonctions cartésiennes, on introduit la contamination de type inférieure. Les résultats obtenus ne sont pas exactement les mêmes dans le deux cas. Les programmes Gaussian 03 et Turbomole 5.7, que nous avons utilisés, enlèvent par default cette contamination, sauf s'il cela n'est pas interdit par une demande explicite de l'utilisateur. Pour tous nos calculs nous avons utilisé des fonctions pures (5D, 7F).

Usuellement, les fonctions gaussiennes II-20 s'appelle *gaussiennes primitives*, pour n'est pas les confondre avec les fonctions de bases (de type STO). De plus, si une fonction de bases est composées d'une seule gaussienne (primitive), on l'appelle *non-contractée*.

Pour retrouver la forme des STOs, on peut utiliser des combinaisons linéaires de gaussiennes¹⁴. Ainsi on a introduit le principe de fonctions de bases *contractées* [67], avec la forme suivante

$$\chi^L(\mathbf{r}) = N \sum_k^{K_A} c_k N_k (x - A_x)^{a_k} (y - A_y)^{b_k} (z - A_z)^{c_k} e^{-\alpha_k |\mathbf{r} - \mathbf{A}|^2} \quad (\text{II-24})$$

où N_k sont les constantes de normalisation de chacune de primitives, N est la constante de normalisation de la contraction. K_A réfère le degré de la contraction et les coefficients c_k , les *constants de contraction*, ne se modifient pas pendant le calcul, ils sont spécifiques à une base donnée. Cela réduit la charge du calcul.

II.2.6 Ensembles de bases

Un ensemble de bases définit une collection de bases spécifiques à chacun des atomes d'un groupe¹⁵, dont la *qualité* reste uniforme. Par *qualité* ou *flexibilité* on comprend la capacité des bases à reproduire (plus ou moins correctement) les orbitales moléculaires. Actuellement, il y a une palette assez large d'ensembles de bases, chacun offrant des compromis divers entre la vitesse et la précision de calcul.

L'optimisation des exposants (ζ ou α) et des coefficients de contractions des GTO et STO a connu une croissance explosive dans la dernière décennie. Par conséquent, il est impossible, et surtout pas dans le but de cette thèse, de faire un exposé exhaustif et bien mis à jour de la bibliographie concernant les ensembles de bases. Nous allons essayer dans la suite de présenter plutôt les principes du développement et de la standardisation des bases. Pour une information plus complète sur la bibliothèque des bases gaussiennes, nous invitons le lecteur à consulter la page web [68] du groupe Pacific Northwest National Laboratories (PNNL) ou la documentation online du package Gaussian 03 [69].

La technique de contraction a contribué à l'introduction de bases *minimales* STO-nG [70]. Une base *minimale* contient le nombre minimum de fonctions de bases (contractions), exigé pour reproduire l'état fondamental de l'atome¹⁶. Par exemple :

$$\begin{aligned} \text{H} &: 1s \\ \text{C, O} &: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z \\ \text{Si, Cl} &: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z \end{aligned}$$

Les plus utilisées sont les STO-3G, qui utilisent trois primitives pour reproduire chacune des fonctions de bases de type Slater.

¹⁴ Cependant, les combinaisons des gaussiennes peuvent rapprocher les propriétés nodales correctes des orbitales atomiques en les prenant avec différents signes

¹⁵ Par groupe on comprend plusieurs périodes ou une catégorie d'éléments, comme par exemple les métaux de transition, etc. Car un ensemble de bases n'est pas défini pour tous les atomes du tableau périodique.

¹⁶ En effet ils contiennent aussi des contractions pour toutes les sous-couches partiellement occupées et des fonctions de type p , pour tous les éléments des deux premiers groupes du tableau périodique.

Pour augmenter la qualité d'une base on peut grandir le nombre de fonctions de bases par orbitale. Il y a plusieurs façons de réaliser cela.

Au début, les contractions étaient obtenues en ajustant les orbitales STO, par la méthode des moindres carrées. On peut mesurer la qualité d'un ensemble de bases par le nombre de contractions utilisées pour représenter une seule STO (i.e zeta). Cette conduite a introduit la terminologie « zeta » : single-zeta (SZ), double-zeta (DZ), triple-zeta (TZ), etc. Un ensemble minimal de bases est ainsi décrit comme SZ. DZ a deux contractions pour chacune des orbitales, etc.

L'évidence, dans un système moléculaire, que les orbitales de valence sont plus impliquées dans les liaisons chimiques que les orbitales de cœur, a conduit à une autre stratégie, qui consiste à utiliser plus de contractions (meilleure flexibilité spatiale) pour la construction des fonctions de valence que pour les autres. Ce type de développement est intitulé *split-valence* (SV). Pour une base split-valence, le nombre de primitives affectées aux orbitales de cœur est élevé dans le but de représenter le plus exactement possible les caractéristiques de sommet de la fonction d'onde sur la position du noyau. Pour désigner la terminologie split-valence la lettre « V » est ajoutée au nom de la base. Si on reprend les atomes pris en exemple ci-dessus, les bases 3-21G deviennent :

H : 1s,1s'

C, O : 1s,2s,2s',2p_x,2p_y,2p_z,2p'_x,2p'_y,2p'_z

Si, Cl : 1s,2s,2p_x,2p_y,2p_z,3s,3s',3p_x,3p_y,3p_z,3p'_x,3p'_y,3p'_z

Une catégorie à part des ensembles de bases est celle du groupe de Dunning. Ces ensembles de bases sont optimisés pour les calculs de corrélation électronique (post-Hartree Fock, ou même DFT), et ne sont donc pas appropriés pour le niveau SCF. Dans la littérature on les appelle ensembles de bases *correlation-consistent* [71,72]. Ils sont construits avec la même philosophie que les *multiple-zeta valence-split*, dont la multiplicité de zeta varie du double jusqu'au sextuple, et sont référencés par les symboles cc-pV[M]Z, où M est la multiplicité de zeta.

II.2.6.1 Notations

Les notations qui donnent les détails d'une base ne sont pas très bien standardisées. Néanmoins, nous allons utiliser la suivante (qui semble la plus populaire). Les parenthèses () encadrent le nombre de primitives, qui sont données dans l'ordre croissant du nombre quantique orbital. Les crochets [] sont utilisés pour spécifier le nombre de contractions résultantes. Comme exemple, par (10s, 5p, 1d) nous comprenons 10 primitives dans les couches s, 5 primitives dans les couches p, et 1 primitive dans la couche d. Par (10s, 5p, 1d) / [4s, 2p, 1d] nous comprenons que les primitives sont contractées pour former : 4 fonctions de bases de type s, 2 fonctions de bases de type p et une seule de type d. Pour les fonctions de type supérieur à s, il faut compter dans le nombre total de contractions toutes les variantes angulaires. Ainsi, au total, on a formé 5(ou 6) fonctions de type p et 7(ou 10) de type d.

Dans une deuxième variante de notation, encadrée par des accolades {}, on précise combien de primitives ont été utilisées exactement pour une telle contraction. Par exemple : {75111, 4311, 1} veut dire qu'il y a 5 contractions de type s, qui consistent en 7, 5, 1, 1 et 1 primitives, respectivement. Ensuite pour les couches p en nombre de 4 sont formées de 4, 3, 1

et 1 primitives, et la couche d , représentée par une fonction non-contractée, ou une seule primitive.

Nous allons présenter aussi une notation différente des bases due à Pople et ses collaborateurs. La structure de la base est donnée sur l'ensemble de la molécule plutôt que pour chacun des atomes, cette façon étant plus cohérente avec la nature split-valence (SV) de ces bases. La nomenclature $n-ijG$ ou $n-ijkG$ signifie : n primitives sur les couches intérieures, ij ou ijk nombre des primitives pour les contractions des couches de valence. ij est la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zeta, alors que ijk correspond à la qualité triple-zeta. Par exemple, pour H_2O dans la base 6-311G, les contractions peuvent être encodées {63311, 311|311} ou $(11s, 5p|5s) / [4s, 3p|3s]$. Le « | » signifie la séparation entre différentes espèces atomiques, présentés dans l'ordre croissant de la charge nucléaire.

II.2.6.2 Fonctions de polarisation et fonctions diffuses.

Les contractions discutées dans la section précédente sont fréquemment étendues avec d'autres fonctions. Les plus populaires sont les fonctions de polarisation et les fonctions diffuses. Les fonctions de polarisation sont ajoutées comme gaussiennes non-contractées (primitives). En principe¹⁷, ces fonctions sont des fonctions de valeurs L plus élevées que les fonctions qui décrivent l'espace occupé de valence. Pourtant elles ont des exposants qui rendent leurs tailles radiales (α) semblables aux tailles des fonctions de valence. Ainsi, elles ne sont pas des fonctions qui décrivent l'espace de valence de l'atome avec des L plus élevés ; de telles fonctions de valence seraient radialement plus diffuses. On peut comprendre mieux cela en sachant que leur but est de donner de la flexibilité angulaire supplémentaire aux développements LCAO pour former les orbitales moléculaires de valence. Ceci est illustré ci-dessous dans la figure Figure II-1, où la flexibilité introduite par les fonctions de polarisation de type d contribue à la formation des orbitales moléculaires des liaisons Π sur un groupe carbonyle : on permet aux orbitales p de l'atome de carbone de s'orienter vers l'intérieur du cycle et aux orbitales p de l'oxygène vers la gauche.

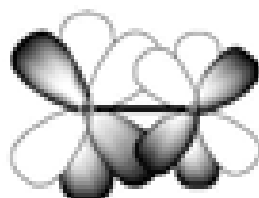


Figure II-1 : Le rôle des fonctions de polarisation de type d dans la formations de liaisons Π entre C et O.

Les fonctions de polarisation sont essentielles dans les calculs sur les composés annelés tendus parce qu'elles fournissent la flexibilité angulaire requise pour diriger la densité électronique dans les régions entre les atomes connectés. Elles sont souvent dérivées par

¹⁷ Cependant, les critères de décision pour qu'un type de fonction soit considéré comme de polarisation sont plutôt d'ordre pratique. Par exemple, prenons le cas de Li et S. Pour Li ($1s^2, 2s^2$) les fonctions de type p ne sont pas considérées comme de polarisation, alors que pour S ([Ne], $3s^2, 3p^5$) les fonctions de type d sont considérées comme fonctions de polarisation. Dans les deux cas, ces orbitales ne sont pas occupées dans l'état fondamental. La raison pour inclure des fonctions de type p pour Li (et Be) dans toutes les bases, même minimales, est qu'en leur absence, les résultats seraient très mauvais, alors que pour S, les résultats sont raisonnables sans introduire les fonctions de polarisation de type d .

l'optimisation des exposants pour un ensemble de molécules [73], et elles devraient être employées¹⁸ dans tout calcul de corrélation.

Les bases sont souvent étendues avec les fonctions diffuses, qui comme le suggère leur nom, sont des gaussiennes dont l'exposant est très petit et induit une décroissance radiale très lente entre les noyaux. On trouve d'habitude des fonctions de polarisation de type *s* ou *p*, mais quelques fois aussi de type *d* (diffuse-polarisation). Elles sont nécessaires pour la description correcte des anions ou des liaisons faibles (comme les liaisons hydrogène), mais plus souvent lorsqu'on envisage de calculer certaines propriétés moléculaires comme les moments, les polarisabilités etc. Plus d'informations sur les fonctions diffuses peuvent être trouvées par exemple dans les références [74,75,76].

II.2.6.3 Potentiels effectifs de cœur

On sait depuis longtemps que les orbitales atomiques de cœur, c'est-à-dire celles d'énergies les plus basses, et qui décrivent les électrons des couches intérieures (ou les plus « proches » du noyau), ne sont pas affectées sensiblement, dans la plupart des cas, par des changements des liaisons chimiques. Cela a incité le développement du *potentiel effectif de cœur* (ECP pour l'anglais *effective core potential*), appelé aussi *pseudopotentiel*, qui permet le traitement des électrons de couches intérieures par un potentiel moyen plutôt que comme des particules réelles. Ce traitement est effectué par des modifications au niveau du hamiltonien, ce qui le rend très efficace par rapport à l'approche des orbitales. Les pseudopotentiels peuvent être utilisés pour les couches de cœur remplies ou ouvertes. Pour le dernier cas voir par exemple [77,78].

De plus, l'incorporation des effets relativistes, très importants à prendre en compte pour la description des atomes lourds, est très simple dans l'ECP, alors que les calculs relativistes de tous les électrons coûteraient très cher pour l'efficacité. Ce sont les raisons qui ont rendu très populaire l'emploi des ECPs dans les packages *ab initio*, pour tous les types d'atomes.

Pour le reste des électrons, on doit fournir des fonctions de bases. Des telles bases sont des bases spécialement optimisées pour un certain ECP. Les ECP sont tabulés dans la littérature comme des paramètres du développement polynomial de gaussiennes :

$$\text{ECP}(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{\eta_i} e^{-\zeta_i r^2} \quad (\text{II-25})$$

où M est le nombre de termes du développement, d_i est un coefficient qui dépend du niveau théorique de référence (HF, quasi-relativiste, relativiste) etc. ; r dénote la distance au noyau, η_i est la puissance du r pour le terme i , et ζ_i représente l'exposant pour le terme i .

Par application de l'ECP, on réduit considérablement le nombre de fonctions de base, puisque seules les fonctions pour des électrons de valence sont exigées. Dans beaucoup de cas, il serait tout simplement impossible d'exécuter des calculs sur des systèmes contenant des éléments très lourds (comme l'uranium) sans ECP.

¹⁸ Il ne faut pas non plus oublier que leur emploi est bien reflété dans le ralentissement du calcul, car on doit compter 5(6) x (nombre d'atomes), 7(10) x (nombre d'atomes) ... de plus, pour chaque nouvelle fonction introduite de type *p*, *d* ..., respectivement

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à N électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT d'après les initiales en anglais) a pour objet de décrire un système en considérant la densité comme variable de base. Ainsi, le problème à N électrons est étudié dans l'espace $n(\mathbf{r})$, qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde Ψ_{elec} . Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas [79] et E. Fermi [80] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [81] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [82] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [83], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

II.3.1.1 Principe de la théorie

La densité électronique d'un système à N électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{X})$ est donnée par l'expression suivante :

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N |\Psi|^2 \quad (\text{II-26})$$

où $n(\mathbf{r})$ est normé à N . La formulation originale de Hohenberg et de Kohn pour un système à N électrons en interaction dans un état fondamental non dégénéré, repose sur deux propositions de base :

Lemme : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de v) $F[n]$ telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[n] = F[n] + \int n[\mathbf{r}]v[\mathbf{r}]d\mathbf{r} \quad (\text{II-27})$$

Théorème : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[n]$:

$$E = \min_{n(\mathbf{r})} E[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II-28})$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (II-26), à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $v(\mathbf{r})$. Ce problème, connu sous le nom de représentabilité [84,85], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Levy [86], puis Lieb [87], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités N -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et

n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn.

Dans les conditions particulières qui font le cadre de notre étude, la forme de la fonctionnelle d'énergie prend la forme la suivante :

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = F[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-29})$$

où $T[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $v[n]$ le potentiel externe créé par les noyaux et $V_{ee}[n]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. $F[n]$ est une fonctionnelle dont la forme est universelle. Pourtant, le lemme et le théorème de Hohenberg et Kohn démontre l'existence de la fonctionnelle $F[n]$, mais n'en explicite pas une expression quelconque. La découverte de la forme analytique exacte reste un des grands défis de la science actuelle, cependant dans la pratique, depuis les années 80, on utilise de fonctionnelles approchées.

II.3.2 Méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle $F[n]$ étant difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique, Kohn et Sham (KS) [88] ont introduit la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction pour des densités v -représentables sans interaction, $T_0[n]$. On peut récrire l'énergie du système (II-29) sous la forme :

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (\text{II-30})$$

en faisant appelle aussi à la contribution coulombienne de la densité équivalente n . La partie dont l'expression reste inconnue, $E_{xc}[n]$, est appelée la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange et de corrélation, y compris les corrections à l'énergie $T[n]$.

En appliquant le principe variationnel avec en multiplicateur Lagrange pour imposer la conservation du nombre de particules on obtienne le système des équations Kohn-Sham :

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{eff}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \Phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) = \sum_1^N |\Phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

où $v^{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$, et N est le nombre total d'électrons du système.

Les équations II-31 forment un système auto-cohérent semblable au système des équations Hartree-Fock où la densité électronique est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales Φ_i^{KS} . Les orbitales Kohn-Sham ainsi obtenus sont, qu'un support pour déterminer la densité électronique, et ils ne sont pas associables directement aux énergies orbitales du système réel (d'électrons en interaction).

De la même manière que dans la théorie Hartree-Fock, ce formalisme peut être généralisé pour le traitement explicite du spin, en séparant le système en électrons de spin α (\uparrow) et β (\downarrow), $N = N_\alpha + N_\beta$. Ainsi toutes les contributions énergétiques vont être fonctions des deux

variables, en particulier $E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]$ et le système Khon-Sam est remplacé par deux systèmes, chacun avec son propre potentiel effectif $v^{eff}(\mathbf{r}(\sigma))$, $\sigma = \alpha, \beta$.

II.3.3 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle échange-corrélation $E_{xc}[n]$, dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de retrouver convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre « le sens physique », un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle. Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories :

- *les conditions de signes* : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- *les relations d'échelle* : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- *les comportements asymptotiques* : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.
- *les règles de somme* : la fonctionnelle peut s'exprimer de façon exacte comme :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{n_\sigma(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-32})$$

où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}$ est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approchées. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ en \mathbf{r} si un électron de spin σ' est en \mathbf{r}' , entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation. On peut montrer que doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de Fermi et de Coulomb. Ces relations sont appelées les *règles de somme*. Nous ne détaillerons pas les propriétés de $h_{xc}^{\sigma\sigma'}$ ici, pour plus de précisions on peut consulter par exemple les références [89, 90].

- *la limite de densité homogène* : lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle LDA (définie dans le paragraphe suivant).

II.3.4 Types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développées. On peut les regrouper essentiellement en trois générations, en notant toutefois que de nouveaux développements sont en cours.

II.3.4.1 Approches locales de la densité

La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA, d'après son acronyme anglais *Local Density Approximation*). Elle consiste à supposer que la densité est localement uniforme, si bien que E_{xc} s'écrit :

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-33})$$

où $\varepsilon_{xc}[n]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans ce modèle, on néglige les fluctuations locales de la densité de particules. En pratique, on divise en deux termes, la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x[n]$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c[n]$ bien que cette décomposition ne soit clairement validée. $\varepsilon_x[n]$ est donnée par l'expression de Dirac [91] (conue aussi sur le nom de la *fonctionnelle d'échange de Dirac*) :

$$\varepsilon_x^D[n_\sigma] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int n_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-34})$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [92], de J. P. Perdew et Y. Wang [93] et de S. H. Vosko et collaborateurs [105]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [94].

La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA (pour l'anglais *Local Spin Density Approximation*). L'approximation de la densité locale se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande [88]. Toutefois, cette approximation donne des résultats relativement convenables pour de nombreux systèmes, y compris dans des cas présentant d'importantes variations de la densité électronique comme les molécules. Ceci est probablement dû, au moins en partie, à une compensation des erreurs. Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul Hartree-Fock. En particulier, les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent correctes même si les distances inter-atomiques sont généralement sous-estimées. Par contre, les énergies absolues ne sont pas satisfaisantes, et souvent les énergies de liaison sont surestimées. Cela vient du fait que ces fonctionnelles ne traitent pas de la même façon les différents types de corrélation [61]. L'approximation de gaz homogène traite bien la corrélation dynamique mais ne peut pas prendre en compte correctement la corrélation statique.

II.3.4.2 Approches semi-locales de la densité

Les fonctionnelles de la deuxième génération dépendent à la fois de la densité et de ses dérivées. L'idée est de faire un développement en gradient de la densité (appelé GEA pour *Gradient Expansion Approximation*). Les premiers résultats obtenus avec ces méthodes se sont avérés nettement moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA [95]. Des fonctionnelles de gradient corrigé vérifiant ces règles ont été proposées à partir de 1986 :

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA} \left[(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \right] d\mathbf{r} \quad (\text{II-35})$$

On les appelle GGA pour *Generalized Gradient Approximation*. Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [104] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew [96] ou de Lee-Yang-Parr [129] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [97,98]. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

Enfin, notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant en plus de la densité et de son gradient, de son laplacien et de la densité d'énergie cinétique orbitale¹⁹ (voir par exemple les travaux de Perdew et al. 1999 (PKZB) Ref. [99]). Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

II.3.4.3 Méthodes hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Un problème lié à la précision de calculs basés sur les fonctionnelles d'échange-corrélation, est que les densités électroniques ainsi obtenues conduisent aux surestimations des grandeurs que, en revanche, la théorie HF les sous-estime (par exemple les longueurs des liaisons [100]). Dans cet esprit, Becke [101] a argumenté que la fonctionnelle exacte d'échange doit inclure une fraction de l'échange HF. Au départ, Becke [102] a proposé une fonctionnelle, dont l'échange consistait de 50% échange HF et 50% échange-corrélation DFT. A court temps cette formule fut remplacée par les trois paramètres mixtes désignés par B3P :

$$E_{xc}^{B3P} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - \epsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \epsilon_x^D) + a_c E_c^{PW91} \quad (II-36)$$

où E_c^{PW91} est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang [103] (souvent utilisée en conjonction avec sa partie d'échange E_x^{PW91}), E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé, de Becke [104]. Les trois paramètres $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ ont été déterminés par optimisation des énergies d'atomisation, énergies de ionisation, affinités électroniques ou protoniques de l'ensemble G1.

Une alternative à cette fonctionnelle a été proposée par en utilisant E_c^{LYP} au lieu de E_c^{PW91} [101,129], est désigné par B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - \epsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \epsilon_x^D) + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (II-37)$$

avec les mêmes paramètres que dans la fonctionnelle hybride B3P. Cependant B3LYP conserve plusieurs variantes selon l'emploi des différentes formules de la fonctionnelle non-locale de corrélation de VWN [105] (par exemple Turbomole 5.x utilise par défaut la variante V dans la référence, alors que Gaussian 9x/03 la variante III de la même référence).

II.3.5 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les

¹⁹ $\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{occ.}} |\nabla \Phi_{\sigma i}(\mathbf{r})|^2$

fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournissent une description des états excités [106]. Enfin notons que pour des systèmes plus particuliers discutés dans la section II.2.4.4, en général, la DFT ne donne pas de résultats corrects. Cependant, il existe des travaux très récents, comme par exemple la méthode CASDFT [107,108], conçus pour répondre à ce genre de problèmes, mais qui sont encore en développement.

II.3.6 La corrélation QC versus la corrélation DFT-KS

Comme nous avons vu dans les sections précédentes, en DFT l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique. Pour pouvoir comparer la corrélation électroniques dans la DFT-KS avec celle des méthode post-HF, nous extrayons la partie HF de l'énergie d'échange-corrélation (définie par l'équation II-30). Ainsi :

$$E_c^{KS} [n] = \langle \Psi [n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi [n] \rangle - T_0 [n] - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - E_x^{HF} [\Phi_i^{HF} [n]] \quad (\text{II-38})$$

où $\Phi_i^{HF} [n]$ sont les orbitales SCF-KS.

L'énergie de corrélation dans l'équation II-38 est en effet la différence :

$$E_c^{KS} [n] = E_{v_0} [n_{exact}] - E_{v_0}^{HF} [\Phi_i^{KS} [n_{exact}]] \quad (\text{II-39})$$

où $E_{v_0} [n_{exact}]$ est définie comme l'énergie exacte Hohenberg-Kohn du système physique immergé dans le potentiel externe $v_0(\mathbf{r})$

$$E_{v_0} [n_{exact}] = \langle \Psi [n_{exact}] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_0 | \Psi [n_{exact}] \rangle \quad (\text{II-40})$$

Dans la chimie quantique (QC) l'énergie exacte de corrélation conventionnellement définie par l'équation ((II-10), peut être réécrite de la façon suivante :

$$E_c^{QC} = E_{v_0} [n_{exact}] - E_{v_0}^{HF} [\Phi_i^{HF} [n_{HF}]] \quad (\text{II-41})$$

où $\Phi_i^{HF} [n_{HF}]$ sont les orbitales Hartree-Fock et $E_{v_0}^{HF} [\Phi_i^{HF} [n_{HF}]]$ peut être regardée comme une fonctionnelle de la densité électronique calculée à partir des orbitales HF. Comparant les équations II-33 et II-35 on obtient la différence entre les deux définitions de l'énergie de corrélation :

$$E_c^{KS} = E_c^{QC} + \left(E_{v_0}^{HF} \left[\Phi_i^{HF} \left[n_{HF} \right] \right] - E_{v_0}^{HF} \left[\Phi_i^{KS} \left[n_{exact} \right] \right] \right) \quad (\text{II-42})$$

qui représente l'équation central qui relie la corrélation DFT de la corrélation des méthodes *ab initio* standard (souvent désigné WFT, pour l'anglais Wave Function Theory). Dans la pratique, bien entendu, aucune des deux énergies n'est connue exactement. En général, les deux énergies ne sont pas identiques et elles satisfont l'inégalité suivante :

$$E_c^{WFT} \geq E_c^{DFT-KS} \quad (\text{II-43})$$

Ainsi l'énergie exacte KS est plus grande (en valeur absolue) que l'énergie de corrélation exacte (WFT). Il faut aussi considérer que, en DFT, l'énergie cinétique est calculée pour un système d'électrons sans interaction, donc l'énergie de corrélation E_c^{DFT-KS} couvre aussi la partie de corrélation *cinétique*, due aux mouvements corrélés des électrons.

II.3.7 Mouvements nucléaires dans l'état fondamental: Propriétés thermodynamiques

Dans l'hypothèse que l'équation de Schrödinger électronique puisse être résolue, le pas suivant sera de résoudre l'équation des mouvements nucléaires. Pour éviter les confusions, on suppose que notre molécule se trouve dans (ou proche de) un minimum de la surface de potentiel et dans son état électronique fondamental (unique dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer). Le problème de l'optimisation de la structure nucléaire sera traité dans la section II.4. De plus, dans cette thèse, les noyaux seront traités de manière classique. Autrement dit, l'opérateur cinétique nucléaire, \hat{T}_N , aura la forme classique :

$$\hat{T}_N = \frac{1}{2} \sum_i^{nucl} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i^{nucl} p_i^2 / m_i \quad (\text{II-44})$$

et la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_{nucl}^{h \rightarrow 0}$, sera traitée dans la limite semi-classique²⁰, et donc l'incertitude dans sa position et dans son moment seront négligés.

Les noyaux seront donc représentés par de points de masses m_i et de moment q_i , en accord avec l'équation

$$\begin{aligned} (\hat{T}_N + U) \Psi_{nucl}^{h \rightarrow 0}(\vec{\mathbf{R}}) &= E \Psi_{nucl}^{h \rightarrow 0}(\vec{\mathbf{R}}), \\ U \equiv \text{PES} &= E_{elec}(\hat{V}_{NN}) + \hat{V}_{NN}, \quad \vec{\mathbf{R}} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \end{aligned} \quad (\text{II-45})$$

dans une surface de potentiel, U . Cette approximation est bonne pour les atomes lourds et les températures élevées, et correspond bien aux problèmes qui font l'objet de cette thèse. Quand des effets purement quantiques, tels que l'effet tunnel et la réflexion sont envisagés, le comportement quantique des noyaux devrait aussi être considéré.

Ainsi la détermination des propriétés thermodynamiques des substances à partir de calculs *ab initio* moléculaires est une tâche importante de la chimie quantique. De tels calculs appliquent les principes de la thermodynamique statistique et emploient des approximations supplémentaires pour traiter de l'ensemble des mouvements électroniques et nucléaires. Pour le mouvement nucléaire, sur lequel nous allons nous concentrer dans cette partie,

²⁰ $|\Psi_{nucl}^{h \rightarrow 0}|^2(\vec{\mathbf{R}})$ converge vers la probabilité de la densité classique, et $|\Psi_{nucl}^{h \rightarrow 0}|^2(\vec{\mathbf{Q}})$ converge vers la densité de moment classique, dans le sens de distribution.

l'approximation de l'oscillateur harmonique est la plus répandue. Cependant, dans beaucoup de cas, l'oscillateur harmonique est loin d'être un bon modèle et quelques traitements précis sont nécessaires pour résoudre l'équation nucléaire de Schrödinger.

En effet, bien que l'approximation harmonique soit suffisante pour décrire le mouvement nucléaire dans la plupart des molécules au-dessous de la température ambiante [109], ceci n'est pas nécessairement vrai à températures élevées, quand quelques degrés de liberté vibratoires deviennent fortement excités : l'amplitude du mouvement nucléaire augmente, et finalement le système sort de la zone PES où l'approximation harmonique est pertinente pour une étude dynamique. Les molécules montrant ce genre de comportement sont souvent appelées "floppy". Ainsi à températures suffisamment élevées ($> 400\text{K}$), la plupart des molécules montreront un ou plusieurs degrés de liberté vibratoires avec un caractère fortement anharmonique²¹ [110]. Les mouvements vibrationnels de grandes amplitudes ont une influence profonde sur l'entropie. En conséquence, leurs surfaces d'énergie potentielle (PES) et les surfaces d'énergie libre (FES) diffèrent les unes des autres.

II.3.8 L'importance du sujet pour les simulations ALD

Concernant le domaine de la croissance par ALD, où les réactions se produisent à des températures situées entre 200 et 600 °C, les effets anharmoniques ne sont certainement pas négligeables. En particulier, pour les réactions en phase gazeuse de la molécule précurseur TMA, que nous allons traiter en détails dans le chapitre IV, les estimations que nous avons faites montrent des caractéristiques fortement anharmoniques, même pour des températures très basses (quelque dizaines de Kelvins).

Récemment, Ayala et Schlegel [117] ont développé une méthode partiellement automatique pour le traitement des rotations internes ; leur méthode a été incluse dans la dernière version du package Gaussian (03). Le code subit toujours des améliorations, et après les tests que nous avons faits, il ne semble donner de solution correcte que pour un nombre assez limité de cas. En particulier, pour les molécules ayant une forte symétrie dans l'état électronique fondamental, comme c'est le cas du précurseur TMA, il a échoué de sortir des résultats interprétables.

II.4 Méthodes d'optimisations géométriques

Dans cette section nous allons décrire les méthodes qui optimisent la configuration du système en fonction de ses coordonnées nucléaires. Dans ces méthodes on se permet de déplacer les atomes d'une structure moléculaire de sorte que l'ensemble de ces coordonnées $\{R_A\}$ corresponde aux points stationnaires (minim locaux et cols) de PES. Ces points peuvent expliquer la chimie du système : on s'attend à ce que les structures d'une énergie minimale soient représentatives des espèces chimiques stables, et que les énergies et les structures des

²¹ Pour éviter toutes confusions il faut souligner que nous sommes concernés ici seulement par les mouvements anharmoniques qui sont, de manière significative et même qualitativement, différents des mouvements purement harmoniques ; les petites anharmonicités souvent traitées en spectroscopie par développements en séries des polynômes ou des potentiels *Morse* sont de peu d'importance pour des applications thermodynamiques, et ne seront pas considérés dans cette thèse.

cols, en tant que états de transition ²², soient la base pour la description des mécanismes et de la cinétique des réactions considérées.

Une remarque importante est que, en général, mais aussi dans le chapitre V de cette thèse, on parle plutôt de minima locaux, et pas de minimum global d'un système moléculaire. En effet il n'existe pas encore de méthode mathématique générale qui permette de trouver le minimum global (c'est-à-dire le plus bas) pour un système moléculaire. On sait que le nombre de minima locaux croît de façon exponentielle ²³ (ou plus rapidement) avec la taille du système, donc le problème de minimisation globale reste un grand défi [111].

Dans le cas des systèmes de taille très réduite (quelques atomes) la complexité du problème de minimisation globale de l'énergie peut être surmontée en utilisant une technique de variation systématique des angles de torsions à partir de chacun de minima locaux trouvés. Nous avons utilisé un tel procédé pour les molécules étudiées dans les chapitre III et IV de cette thèse.

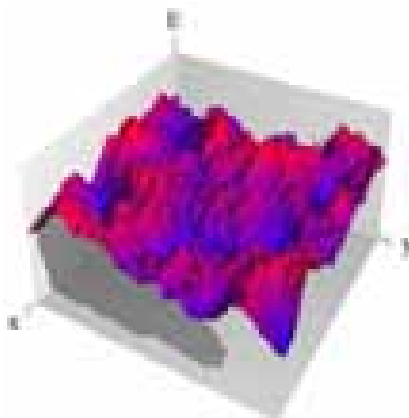


Figure II-2 : Projection 3D d'une hypersurface de potentiel de dimension $3N+1$, où N est le nombre de atomes du système.

Pour les systèmes de tailles moyennes ou grandes, comme ceux étudiés dans le chapitre V, il n'est plus possible de garantir la prédiction des minima globaux. Il existe néanmoins des méthodes plus spécifiques pour la minimisation globale de l'énergie. Nous ne les avons pas présentés dans cette thèse, car elles ne sont pas tout à fait appropriées pour l'étude des mécanismes de réactions chimiques.

Les méthodes d'optimisation peuvent être classifiées de plusieurs manières. On peut faire une classification en fonction de l'ordre des dérivées de l'énergie qu'elles utilisent, ce qui est en effet une mesure de l'efficacité et du temps de calcul. On peut aussi les classifier en fonction du type de point stationnaire qu'on recherche, par exemple méthodes de minima et méthodes de cols. Pourtant, aucune de ces classifications ne couvrirait toutes les possibilités.

Nous avons concentré notre attention sur les méthodes de dérivées, qui sont les plus appropriées et les plus utilisées pour l'étude de mécanismes de réactions. En ce qui concerne les méthodes sans dérivées, ils ne sont pas en général appliqués aux points stationnaires des systèmes. On les applique dans le contexte où la fonction à minimiser a un caractère tout à fait

²² Dans le cadre de la théorie du complexe activé (voir par exemple la référence 32).

²³ Des études intensives sur les agrégats Lennard-Jones ont démontré qu'à $N = 13$ atomes, le nombre de minima locaux est déjà ~ 100 , et pour $N = 100$, cela est de l'ordre de 10^{140} .

aléatoire, où les variables sont essentiellement non-corrélés. Ainsi, on peut s'en servir dans au moins deux situation :

- lorsqu'on cherche un point convenable de départ pour le système à étudier, dont la structure est totalement inconnue et si le système est trop grand pour commencer une étude systématique à l'aide des méthodes de dérivées. Comme exemple, nous pouvons citer les méthodes *simulated-annealing*, les algorithmes génétiques etc.
- si on veut calculer les propriétés thermodynamiques (variables en général à haute température) du système dont la structure (de l'état fondamental) est connu, et si elle présente de la flexibilité au niveau des torsions, par exemple. Dans ce cas on peut utiliser les simulations stochastiques, de genre *Randomization-minimization*²⁴ de type Monte Carlo, pour générer les ensembles de configurations structurales nécessaires. Ces méthodes peuvent également être utilisées pour la validation des structures de minima globales des systèmes de taille réduite ou moyenne.

II.4.1 Critères de convergence et longueur du pas

Etant donné que le PES n'est pas une fonction analytique, le processus d'optimisation nécessite des procédés itératifs. Il y a une large panoplie de méthodes et algorithmes, dont une partie va faire le sujet des sections suivantes. Cependant toutes ont des points communs.

Critères de convergence :

On commence en un point initial pour arriver en un point final qui représente le point stationnaire, mais qui ne peut jamais être atteint exactement, cela implique l'adoption des critères de convergence.

Longueur de pas :

Toute méthode a un algorithme qui prédit le point suivant pour atteindre progressivement le point stationnaire. Si la majorité des stratégies fournissent la direction du vecteur déplacement à chaque itération, seule une partie minoritaire d'entre eux est capable de prédire de façon précise la longueur de ce vecteur.

Concernant les critères de convergence, ils ne sont pas uniques. Néanmoins, il y a en général 5 conditions qui devraient être satisfaites pour arrêter la minimisation. Ces conditions sont établies par des fonctions dont les valeurs doivent être au dessous des seuils qui leurs sont spécifiques. Ainsi, on a comme fonctions :

- la norme du gradient, $\text{grad}(U) = \mathbf{G}$, qui est devenue un peu obsolète, car la norme dépend de la dimension du vecteur, donc on utilise plutôt le $\text{RMS} = \|\mathbf{G}_k\| / \sqrt{D(\mathbf{G})}$, où $D(\mathbf{G})$ est la dimension du vecteur, pour un système de M atomes, et en coordonnées cartésiennes, $D(\mathbf{G}) = 3M$.
- composante maximum du vecteur gradient
- la variation en énergie, $\Delta U = U_k - U_{k-1}$
- le RMS du vecteur déplacement, $\Delta \mathbf{q}_{k+1}$, où k est l'itération courante. Le vecteur est prédit par l'algorithme de recherche du pas prochain.

²⁴ On change des angles de torsion « au hasard » et on minimise l'énergie

En général, les codes modernes d'optimisation, et en particulier ceux des programmes de chimie quantique que nous avons utilisés, Gaussian 03 et Turbomole 5.71 [112], appliquent tous les 4 critères ensemble pour déterminer l'arrêt de la minimisation.

En ce qui concerne la longueur du pas, $\|\Delta\mathbf{q}_k\|$, elle n'est pas unique non plus. L'approximation *trust radius* considère une longueur fixe pendant l'optimisation. La technique *line search* est une stratégie intéressante qui utilise une fonction polynomiale unidimensionnelle interpolée qui décrit le profil dans la direction du déplacement. Dans ce cas la longueur choisie est la longueur qui minimise la fonction polynomiale. L'interpolation nécessite des évaluations supplémentaires d'énergie, qui coûte en temps de calcul, mais il existe de techniques pour éviter le gaspillage. [29]. Il y a aussi des techniques qui ont une détermination implicite de la taille du pas, comme *Rational Function Optimisation* (RFO) [113].

II.4.2 Techniques utilisant des gradients d'énergie

Les méthodes représentatives qui font usage des gradients de l'énergie potentielle sont les familles *steepest descent* et *conjugate gradient* [29]. Etant donnée la propriété du gradient, on va baisser l'énergie du système en déplaçant progressivement chacun des atomes en direction des gradients négatifs, comme réponse aux forces qu'ils subissent. Ce principe de base, appelé *steepest descent*, peut être appliqué progressivement selon une méthode itérative. Le déplacement du système à l'itération k , peut être obtenu à partir des gradients de l'itération courante : $\Delta\mathbf{q}_k = -\alpha_k \mathbf{G}_k / |\mathbf{G}_k|$, où α_k est la longueur du pas déterminé par l'algorithme *trust radius* ou *linear search*. Cette méthode est assez rapide si la géométrie de départ est assez proche du minimum. Par contre, la convergence est lente près du minimum et la configuration peut aussi osciller autour de ce minimum.

La méthode *conjugate gradient* (CG) utilise l'*histoire* du processus de minimisation, c'est à dire le déplacement précédent : $\Delta\mathbf{q}_k = -\alpha_k \mathbf{G}_k / |\mathbf{G}_k| + \gamma_k \Delta\mathbf{q}_{k-1}$, où le facteur d'échelle γ_k est déterminé en utilisant les vecteurs gradient précédents. Il y a plusieurs expressions pour le calcul de ce facteur, le plus connu étant celle de Fletcher-Reeves : $\mathbf{G}_k \mathbf{G}_k / \mathbf{G}_{k-1} \mathbf{G}_{k-1}$. D'autres variantes sont celles de Davidon-Fletcher-Powell, Polak-Ribiere etc. CG converge beaucoup plus vite près du minimum.

II.4.3 Techniques utilisant la dérivée seconde

II.4.3.1 Les méthodes de Newton-Raphson et quasi-Newton

La méthode la plus simple de ce type est celle de *Newton-Raphson* (NR). Pour un système de M atomes, et S degrés de liberté, le développement Taylor du PES autour de point $\mathbf{q}_k^T = (q_{k1}, q_{k2}, \dots, q_{kS})$, atteint à l'itération k , est :

$$U_{k+1} \equiv U(\mathbf{q}_k + \Delta\mathbf{q}_k) = U(\mathbf{q}_k) + \mathbf{G}_k^T \Delta\mathbf{q}_k + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{q}_k^T \mathbf{H}_k \Delta\mathbf{q}_k \quad (\text{II-46})$$

où $\Delta\mathbf{q}_k = \mathbf{q}_{k+1} - \mathbf{q}_k$ est le vecteur déplacement à partir de la géométrie de référence, \mathbf{q}_k , vers la géométrie \mathbf{q}_{k+1} ,

$$\mathbf{G}_k^T = \left(\frac{\partial U}{\partial q_1}, \frac{\partial U}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial U}{\partial q_s} \right) \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_k} = -\mathbf{F}_k^T \quad (\text{II-47})$$

est le gradient (opposé de la force) , et

$$\mathbf{H}_k = \left(\begin{array}{cccc} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_s} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_s \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_s \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_s \partial q_s} \end{array} \right) \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_k} \quad (\text{II-48})$$

est la matrice Hessienne. Dans les equations ci-dessus l'indice « T » signifie transposition des vecteurs colonne \mathbf{q}_k et \mathbf{G}_k . Dans l'approximation quadratique du PES, et en imposant la condition de stationnarité au point \mathbf{q}_k , $\mathbf{G}_k = 0$, on obtient l'équation de Newton-Raphson qui prédit le déplacement à effectuer pour atteindre le point stationnaire \mathbf{q}_k :

$$\Delta \mathbf{q}_k = -\mathbf{H}_k^{-1} \mathbf{G}_k \quad (\text{II-49})$$

Dans la pratique, étant donné que le PES n'est pas quadratique, le point stationnaire ne peut pas être atteint d'un seul coup, et on recourt à un procédé itératif de type II-46 pour s'y approcher. Cela demande le calcul de la Hessienne à chaque point, mais il y a des variantes à cette méthode, appelées quasi-Newton-Raphson (qNR), où une approximation de la Hessienne, \mathbf{B}_k , est graduellement réajustée en fonction des vecteurs \mathbf{G}_{k-p} et $\Delta \mathbf{q}_{k-p}$, des p itérations précédentes.

II.4.4 La méthode (G)DIIS

Cette méthode, initialement conçue pour résoudre les problèmes de convergence au niveau SCF [114], a été alors adressé aux optimisations géométriques [115]. Elle est appropriée au voisinage de points stationnaires et elle est basée sur l'interpolation/extrapolation linéaire des structures disponibles, en minimisant la norme d'un *vecteur erreur*. Si ce vecteur est défini par rapport au gradient, la méthode s'appelle GDIIS, et nous l'avons souvent utilisé dans le chapitre IV dans les situations où PES est très aplati. Elle est brièvement présentée dans la suite.

L'idée est de construire un vecteur gradient corrigé $\tilde{\mathbf{G}}$ comme une combinaison linéaire de p vecteurs gradient des itérations précédentes $\{\mathbf{G}_i\}_{i=1}^p$: $\tilde{\mathbf{G}} = \sum_{i=1}^p c_i \mathbf{G}_i$. La fonction erreur à minimiser est $\tilde{\mathbf{G}} \cdot \tilde{\mathbf{G}}$ avec la condition $\mathbf{1}^T \mathbf{c} = 1$. Le Lagrangien correspondant dans la forme matricielle est :

$$L(\mathbf{c}, \lambda) = \frac{1}{2} \mathbf{c}^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{c} - \lambda (\mathbf{c}^T \mathbf{1} - 1) \quad (\text{II-50})$$

où $\mathbf{\Gamma}$ est la matrice ($p \times p$) de produit scalaires entre gradients de p dernières itérations, $\Gamma_{ij} = \mathbf{G}_i^T \mathbf{G}_j$, $i, j = \overline{1, p}$, \mathbf{c} est le vecteur des coefficients dont la dimension est p . En dérivant l'équation II-50 par rapport à \mathbf{c} et λ et en imposant les conditions de stationnarité on obtient :

$$\begin{cases} \nabla_{\mathbf{c}} L = \mathbf{\Gamma} \mathbf{c} - \mathbf{I} \lambda = 0 \\ \frac{\delta L}{\delta \lambda} = -(\mathbf{1}^T \mathbf{c} - 1) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma} & -\mathbf{1} \\ -\mathbf{1}^T & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma} & -\mathbf{1} \\ -\mathbf{1}^T & \mathbf{0} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II-51})$$

Pour obtenir les coefficients il faut donc inverser une matrice de dimension égale à $p + 1$. Ainsi on peut améliorer l'approximation de la Hessienne par :

$$\begin{pmatrix} 0 & \tilde{\mathbf{G}}^T \\ \tilde{\mathbf{G}} & \mathbf{B} \end{pmatrix} \text{ ou lieu de } \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{G}^T \\ \mathbf{G} & \mathbf{B} \end{pmatrix}.$$

II.4.5 Choix des coordonnées

La performance du processus d'optimisation dépend fortement du choix des coordonnées du système. Les coordonnées cartésiennes sont simples à définir et à utiliser pour le calcul du PES et ses dérivés. Pourtant le PES présente de forts couplages entre les coordonnées cartésiennes. Les coordonnées internes sont plus adaptées au comportement des molécules, car elles expriment de façon plus naturelle la connectivité des structures chimiques, ce qui conduit à un couplage plus faible entre elles.

En ce qui concerne les coordonnées internes, il y en a deux catégories principales : (1) les ensembles irréductibles, où le nombre de coordonnées est égal au nombre de degrés de liberté du système (S), et (2) les ensembles redondants, où S est inférieur au nombre de coordonnées. Comme type de coordonnées internes on peut citer les plus simples : des *distances*, *interatomiques* ou leur inverses²⁵ [116], des *angles*, des *dièdres (torsions)*, des *angles out-of-plane*, des *angles spéciaux définis pour les systèmes quasi-linéaires* [26] etc. Avec ces coordonnées on peut créer des systèmes non-redondants de type Z-matrix, ou redondants comme celui proposé par Ayala et Schlegel [117] (utilisé en Gaussian 98/03). Il y a aussi plus complexes, définis pour des groupes d'atomes sur la base de leurs pseudo-symétries locales spécifiques, comme les coordonnées: *scissoring*, *rocking*, *wagging*, ou de type déformation de cycle (-bending, -puckering etc.) dans les structures *cage* [118]. Des coordonnées similaires sont utilisées dans la spectroscopie vibrationnelle [109]. Pulay et al. ont proposée un système non-redondant de telles coordonnées, appelé *natural internal coordinates* [118,119]. En liaison avec ces coordonnées, Baker a développé des algorithmes alternatifs, qui construisent aussi des systèmes non-redondants, appelés *nonlocalized internal coordinates* [120] et *localized internal coordinates* [121]. Tous ces types de systèmes de coordonnées internes sont réunis dans le package Turbomole, qui propose encore plus de systèmes redondants, et qui utilise même plusieurs types pour une même structure selon ces différents types des régions (cycles, cages etc.). Mais cela n'exclut pas l'intuition et l'expérience de l'utilisateur, car le choix n'est pas fait de manière totalement automatique²⁷.

Le problème du choix entre coordonnées cartésiennes et internes, et si internes encore faut il choisir quel type d'internes, n'est pas du tout trivial. En général, mais pas toujours, se sont les coordonnées internes qui donnent une meilleure convergence, au moins dans la partie initiale,

²⁵ Plus appréciées pour des optimisations vers un point de minimum, lorsqu'on commence loin.

²⁶ Voir définition de *linc* et *linp* dans le manuel de Turbomole [112]

²⁷ En ce qui concerne la génération des coordonnées complètes et non-redondantes dans le cadre de package Turbomole, notre expérience a montré que sans des informations supplémentaires (fournies par utilisateur), la génération automatique échoue pour la majorité des systèmes de tailles moyennes et grandes. Il faut donc toujours compter sur l'intuition et l'expérience propre dans de telles situations.

lorsque le système est relativement loin du point stationnaire. On sait que dans les régions proches des points stationnaires, la différence entre les différents types de coordonnées diminue considérablement. Notre expérience a montré que dans la recherche des structures de transition, les points de col du PES, si on arrive à s'y approcher suffisamment, il est préférable de continuer en coordonnées cartésiennes, pour éviter le surplus de calcul de transformations (voir la section suivante), qui entraîne d'inévitables erreurs et qui souvent n'atteint pas le point final cherché.

Nous allons aussi invoquer le cas des complexes moléculaires formés des agrégats disjoints dont l'équilibre pose des problèmes de convergence, normalement résolu par les techniques de *damping* (amortissement) des oscillations (des fréquence très basses) d'énergie totale. Une solution plus récente²⁸, développée à partir des travaux de Baker et Pulay [116] concernant les coordonnées de type *inverses de distances*, fait l'usage des coordonnées à échelle variable [122] (*scaled internal coordinates*) qui montre une efficacité de 4 à 5 fois supérieure par rapport aux coordonnées internes sans facteur d'échelle.

II.4.5.1 Transformations de coordonnées

Dans la plupart des cas, l'optimisation est effectuée dans un système complet de coordonnées internes en utilisant les dérivées par rapport aux coordonnées cartésiennes. L'usage de coordonnées internes exige des transformations calculé(e)s en coordonnées cartésiennes. Cependant l'utilisation des coordonnées internes pour l'optimisation de la géométrie rend nécessaire la transformation des coordonnées cartésiennes en internes et vice et versa, pour le calcul des gradients (ou forces). D'habitude les deux transformations sont effectuées avec la matrice de Wilson²⁹ $\tilde{\mathbf{B}}$, $d\mathbf{q}_{int} = \tilde{\mathbf{B}}d\mathbf{q}_x$, où $d\mathbf{q}_{int}$ et $d\mathbf{q}_x$ sont les changements infinitésimaux des coordonnées internes et cartésiennes, respectivement, et $\tilde{\mathbf{B}}$ est la matrice des dérivées des coordonnées internes par rapport aux coordonnées cartésiennes. La connexion entre les forces en internes et en cartésiennes est alors $\mathbf{F}_x = \tilde{\mathbf{B}}^T \mathbf{F}_{int}$. Dans la pratique, parce que la matrice $\tilde{\mathbf{B}}$ n'est pas carrée, on utilise une matrice $\tilde{\mathbf{G}} = \tilde{\mathbf{B}}^T \mathbf{u} \tilde{\mathbf{B}}$ (carrée, où \mathbf{u} est une matrice non singulière arbitraire d'habitude choisie égale à \mathbf{I}). Ainsi la transformation des forces cartésiennes en internes est de la forme $\mathbf{F}_{int} = \tilde{\mathbf{G}}^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{F}_x$. Si l'ensemble des coordonnées internes est redondant, $\tilde{\mathbf{G}}$ est singulière, et on utilise la forme inverse généralisée $\tilde{\mathbf{G}}^-$, un concept proposée par Pulay et Fogarasi [123], dont le calcul est en général une opération de type $O(M^3)$, M -nombre des atomes. Les forces ainsi obtenues sont utilisées pour prédire le changement de la géométrie (à l'aide d'un pas qNR ou RFO ou TRIM). La retransformation, en cartésiennes ($d\mathbf{q}_x$), du pas optimisé en internes ($d\mathbf{q}_{int}$) est néanmoins curvilinéaire, et peut être effectuée de façon itérative à partir de l'équation $d\mathbf{q}_x = \tilde{\mathbf{B}}^T \tilde{\mathbf{G}}^{-1} d\mathbf{q}_{int}$, jusqu'à ce que les nouvelles coordonnées cartésiennes retrouvent la variation désirée en coordonnées internes.

II.4.5.2 Méthodes d'approximation de la Hessienne

Le calcul explicite de la matrice Hessienne à chaque itération est très prohibitif pour les systèmes de taille moyenne ou grande. A l'exception d'une situation de convergence vraiment

²⁸ A notre connaissance, pas encore implémentée dans un des logiciels ab initio Gaussian ou Turbomole.

²⁹ Utilisée dans la spectroscopie, voir référence [109]. Nous avons utilisé la notation « ~ » au-dessus de la matrice ($\tilde{\mathbf{B}}$), pour ne pas la confondre avec la matrice hesssienne approchée de l'itération k (\mathbf{B}_k). De même pour sa forme carrée généralisée $\tilde{\mathbf{G}} = \tilde{\mathbf{B}}^T \tilde{\mathbf{B}}$.

difficile, on obtient la Hessienne, d'habitude pour la recherche de points de col, par des ajustements progressifs d'une forme initiale, approximative³⁰ elle aussi dans la plupart des cas. Pour garantir la réussite de l'optimisation, la forme initiale devrait avoir le même nombre de valeurs propres négatives que le point stationnaire envisagé.

Pour les méthodes quasi-Newton-Raphson, TRIM ou RFO la matrice est ajustée à chaque pas à partir des informations des pas précédentes

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_0 + \sum_{i=0}^k [\mathbf{J}_i \mathbf{u}_i^T + \mathbf{u}_i \mathbf{J}_i^T - (\mathbf{J}_i^T \Delta \mathbf{q}_i) \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i^T], \quad k = 0, 1, \dots \quad (\text{II-52})$$

où $\mathbf{J}_i = \mathbf{D}_i - \mathbf{A}_i$, $\mathbf{D}_i = \mathbf{G}_{i+1} - \mathbf{G}_i$, $\mathbf{A}_i = \mathbf{B}_i \Delta \mathbf{q}_i$, $\mathbf{u}_i = \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{q}_i / (\Delta \mathbf{q}_i^T \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{q}_i)$. Différents choix de la matrice \mathbf{M}_i conduisent au différents type d'ajustement de la matrice Hessienne [124]. En particulier les formes que nous avons utilisées dans cette thèse sont :

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), $\mathbf{M}_i = a_i \mathbf{B}_{i+1} + b_i \mathbf{B}_i$, où a_i, b_i sont scalaires positifs ; cette forme assure que la Hessienne approchée n'ait que des valeurs propres positives, et donc elle est bien applicable lors de la recherche des point de minimum.

Powell, $\mathbf{M}_i = \mathbf{I}$, qui permet l'existence de valeurs propres négatives, et donc est appropriée pour la recherche de points de col.

Une méthode combinée d'Ahlrichs : pour les cycles inférieurs à un seuil n , établi par l'utilisateur (par défaut 4), on utilise une méthode simple d'inter/extrapolation de la géométrie, à partir des deux dernières géométries ; ensuite pour les cycles $\geq n$ on utilise la méthode *diagonal update*³¹ pour l'ajustement de la Hessienne et une méthode de type GDIIS, décrite dans la section précédente, pour la géométrie. Lorsque le vecteur *erreur* $\|\mathbf{G}\|$ a atteint un certain seuil, on continue la minimisation en ajustant la Hessienne par BFGS et les coordonnées par quasi-Newton Raphson. Nous avons trouvé cet algorithme assez efficace pour la recherche de points de col aussi, si le point de départ n'est pas assez éloigné.

Le problème avec les méthodes qNR est qu'elles utilisent l'inverse de la matrice \mathbf{B} , avec des formules II-52 adaptées pour cela. Souvent le travail dans l'espace inverse conduit à la perte de contrôle de la nature désirée de la matrice Hessienne, c'est-à-dire le nombre de valeurs propres négatives initiales. La mise à jour effectuée dans l'espace direct serait plus désirable de ce point de vue, mais il entraîne des diagonalisations plus nombreuses. La méthode combinée d'Ahlrichs essaie de mieux conserver la nature initiale de la Hessienne, de façon qu'on ne manque pas la convergence du système vers un point de col, si le point de départ n'est pas très éloigné. L'efficacité de cette méthode combinée a été prouvée par les calculs sur

³⁰ On approche la Hessienne initiale par la matrice unité $\mathbf{1}$, ou par des calculs de type mécanique moléculaire (à l'aide des champs de forces empiriques), comme c'est le cas du module UFF du package Turbomole [112]. Il est aussi possible de choisir à la main les éléments diagonaux de la matrice, selon l'expérience de chacun.

Ces options sont aussi valables pour Gaussian 03/98. De plus il y a la possibilité d'estimation au niveau semi-empirique (MNDO ou AM1). Pour le choix des champs de forces empiriques et plus large, on trouve UFF, Amber, Dreinding (voir le manuel ou la documentation électronique à l'adresse www.gaussian.com/g_ur/).

³¹ La matrice est mise à jour pour les éléments diagonaux seulement $(\mathbf{B}_k)_{ii} = \sqrt{(\mathbf{B}_{k-1})_{ii} (h_i + d_i)}$, où

$$h_i = \frac{\sum_k \mathbf{D}_{ki} \Delta \mathbf{q}_{ki}}{\sum_k (\Delta \mathbf{q}_{ki})^2}, \text{ et l'erreur est obtenue par la régression } d_i = \frac{\sqrt{\sum_k (\mathbf{D}_{ki})^2 / \sum_k (\Delta \mathbf{q}_{ki})^2} - h_i^2}{k - 2}$$

des systèmes de tailles moyennes et grandes qui font le sujet du chapitre IV sections IV.3.x. Il y a d'autres méthodes où le problème du contrôle est résolu de façon différente, comme dans la classe RFO.

II.4.5.3 Méthodes RFO

Dans ce type d'approches, le modèle quadratique II-46 est remplacé de façon à obtenir un contrôle du pas d'itération vers le point stationnaire par l'introduction implicite du paramètre *trust radius* :

$$U_{k+1} \equiv U(\mathbf{q}_k + \Delta\mathbf{q}_k) = U(\mathbf{q}_k) + \frac{\mathbf{G}_k^T \Delta\mathbf{q}_k + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{q}_k^T \mathbf{H}_k \Delta\mathbf{q}_k}{1 + \Delta\mathbf{q}_k^T \mathbf{S}_k \Delta\mathbf{q}_k} \quad (\text{II-53})$$

où \mathbf{S} est la matrice symétrique d'échelle, d'habitude diagonale. Dans la condition de stationnarité, $\mathbf{G}_{k+1} = 0$, la prédiction de la baisse d'énergie est de $-1/2 \mathbf{G}_k^T \Delta\mathbf{q}_k^{\text{RFO}}$, de même forme que le pas qNR. Ainsi le pas RFO peut être calculé en résolvant l'équation

$$\Delta\mathbf{q}^{\text{RFO}} = [\mathbf{H} - (\mathbf{G}^T \Delta\mathbf{q}^{\text{RFO}} \mathbf{S})]^{-1} \mathbf{G} = (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{S})^{-1} \mathbf{G} \quad (\text{II-54})$$

où $\lambda = -\mathbf{G}^T \Delta\mathbf{q}^{\text{RFO}}$. Dans la pratique \mathbf{S} peut être la matrice identité \mathbf{I} , ou proportionnel à \mathbf{I} , $\xi \mathbf{I}$, ou une autre forme diagonale, ce qui construit la correction RFO comme un simple décalage diagonal de la Hessienne. L'équation II-54 peut être exprimée dans l'espace des vecteurs propres de la Hessienne. Dans ce cas $\mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}$ est diagonale et son inverse est explicite. On peut aussi partager l'espace des vecteurs propres en plusieurs sous-espaces, pour mieux contrôler la minimisation. Par exemple dans la recherche de points de cols d'un ordre p , on sépare l'espace en deux, $E^p \times E^{S-p}$, pour minimiser le PES dans E^{S-p} et le maximiser dans E^p . Les conditions auxquelles on doit obéir diffèrent en fonction du type de point stationnaire que l'on cherche. Pour plus de détails voir par exemple la référence [125]. Cette méthode, appelée *eigenvector following* [126,127] a été souvent utilisée dans le chapitre IV de la thèse, par l'implémentation du package Gaussian 03.

II.5 Modèles quantiques

Dans cette section nous apporterons quelques précisions sur les termes que nous utiliserons dans cette discussion. C'est John Pople (1925-2004) et son groupe qui ont le mérite d'avoir initié au début des années 80 l'encadrement rigoureux des calculs quantiques dans un formalisme qui tient compte à la fois du niveau théorique de description du système et de la précision atteignable par les méthodes numériques employées. Ainsi, un *modèle quantique chimique* est décrit comme un modèle théorique impartial, uniquement défini, et uniformément applicable pour prévoir les propriétés des systèmes chimiques. Ce *modèle quantique chimique*, que nous écrivons `modèle` dans la suite texte, comprend généralement la combinaison d'une méthode théorique avec une base d'états. Les deux définissent une approche numérique de la résolution de l'équation Schrödinger associée au système. Dans la pratique, ceci induit une notion de précision du calcul (la précision est définie toujours par rapport à la solution exacte de l'équation Schrödinger). Même s'il n'existe pas encore une relation universelle (quel que soit le système) et exacte entre les modèles et la précision, il existe une hiérarchie entre les modèles. Le diagramme ci-dessous, Figure II-3, classe les divers modèles chimiques qui sont définis par l'intermédiaire des méthodes traditionnelles *ab initio* et des ensembles de bases d'états.

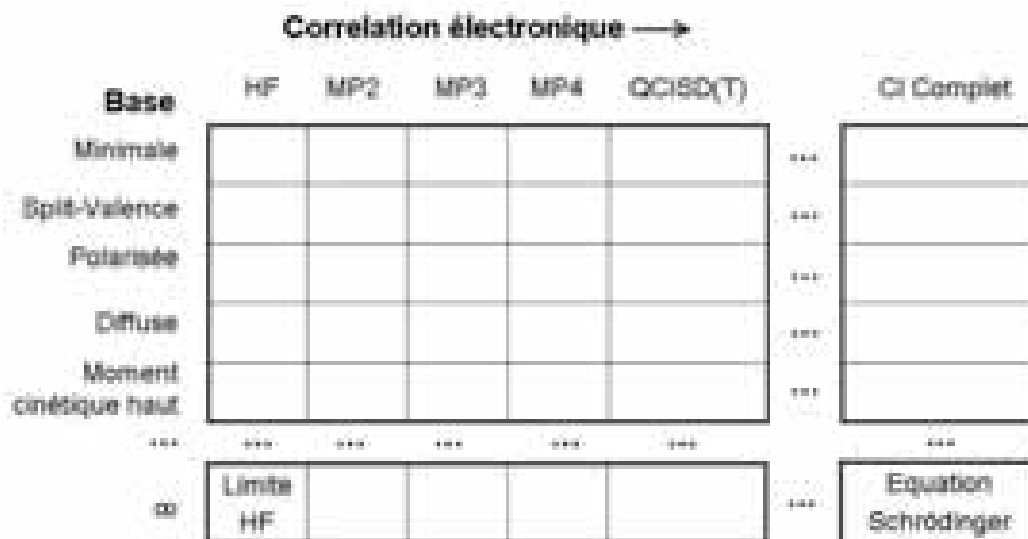


Figure II-3 : Chaque cellule dans le diagramme définit un *modèle* dans le sens de la chimie quantique. Les colonnes correspondent aux différentes méthodes théoriques et les lignes aux différentes bases. Le niveau de corrélation augmente pendant qu'on se déplace vers la droite à travers chacune des lignes, avec la méthode *Hartree-Fock* à l'extrême gauche (sans corrélation) et la méthode « *Configuration Interaction* » à l'extrême droite (qui traite de façon complète la corrélation entre les électrons). En général le coût des calculs et la précision augmentent au fur et à mesure qu'on se déplace vers la droite. Les lignes du diagramme correspondent à l'augmentation dans la taille des bases. DFT, en particulier B3LYP, se situe au niveau de coûts entre le HF et MP2, mais au niveau de la précision, cette méthode peut dépasser celle de MP2, MP3. Pour plus des détails sur le rapport coût/performance voir par exemple Ref. [128]

Généralement, les résultats pour les différents systèmes peuvent être comparés entre eux uniquement lorsqu'ils ont été calculés dans le cadre du même modèle. En outre, différents modèles peuvent être testés en comparant leurs résultats sur les mêmes systèmes et aux résultats des expériences.

II.6 Conclusions

Les méthodes de la mécanique quantique, de « premiers principes », sont capables de décrire correctement (dans le cadre de certaines approximations) les structures électroniques et géométriques des molécules dans toutes leurs phases, en particulier les phases gazeuse et solide. Traditionnellement les études les plus théoriques sur des molécules dans la phase gazeuse ont été effectuées par des méthodes *ab initio* ou les extensions au-delà de HF dans lesquelles la corrélation électronique est incluse. Pendant la décennie passée la théorie de la fonctionnelle de la densité a émergé comme une méthode informatique réelle et souple. Son avantage par rapport aux méthodes traditionnelles *ab initio* est dans sa convenance informatique et sa fiabilité dans la plupart des cas testés et comparés à des résultats expérimentaux.

Il n'existe pas de méthode ou d'algorithme idéal pour la recherche des états de transition. Tout dépend de l'objectif final à atteindre et des moyens dont on peut disposer : moyens techniques, temps de calcul, précision des résultats, etc. L'objectif final peut porter, entre autre, sur une étude systématique et statistique des chemins réactionnels. Mais il peut aussi se cantonner à la détermination des barrières énergétiques les plus faibles correspondant aux chemins les plus probables. Néanmoins, certaines pratiques générales ont été adoptées avec l'expérience. Par conséquent, on peut partir des configurations intuitivement intéressantes et

utiliser les techniques les plus simples en termes de temps de calcul. Si on est dans la bonne direction, la surface de potentiel se rapproche d'une forme quadratique, et la convergence vers l'état de transition sera plus probable, et dépendra moins de la méthode d'approche de la Hessienne et du système de coordonnées. A la fin du calcul, il faut toujours s'assurer que la structure de transition relie vraiment les minimums locaux concernés et non pas d'autres. Le plus souvent pour les systèmes complexes, les méthodes automatiques ne marchent pas, ou bien ils peuvent aboutir à des fausses pistes ou résultats.

Aujourd'hui encore les approximations qui dépassent les limites de l'oscillateur harmonique restent des problèmes très difficiles ou presque impossibles à traiter d'une façon automatique. Un traitement numérique inscrit, dans la majorité des cas, des précisions particulières. De plus, les calculs nécessitent un temps beaucoup plus long que les problèmes classiques d'optimisation.

Chapitre III

III Etude méthodologique des précurseurs ALD

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous ferons une ample étude comparative entre différentes méthodes de calcul sur un ensemble des trois molécules précurseurs. Le principal but de cette étude méthodologique est de tester les résultats obtenus par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ceux des calculs *ab-initio* post Hartree-Fock (HF), décrites dans le chapitre précédent (II), contre les données expérimentales disponibles. Pour les méthodes post-HF, nous avons choisi les méthodes multi-référentielles les plus crédibles, considérées comme de méthodes de référence.

Plus précisément, nous allons étudier les conformations structurales et les spectres vibrationnels des états fondamentaux de trois molécules précurseur. Ces molécules sont les plus utilisées aujourd'hui dans la croissance par ALD de Al_2O_3 , ZrO_2 et HfO_2 . Il s'agit de chlorures métalliques pour les oxydes de zirconium et hafnium et de triméthylaluminium (TMA) pour Al_2O_3 .

En particulier, pour TMA, nous allons présenter, en première à notre connaissance, la hypersurface de potentiel, et nous analysons à l'aide de plusieurs approches les principales interactions qui créent le couplage entre les mouvements fortement anharmonique, à voire les rotations gênées des groupes méthyle.

Des facteurs d'échelle pour les modes de vibration harmoniques de chacune des molécules, calculés avec des modèles différentes, seront déterminés en utilisant des méthodes de moindres carrés. Ils serviront pour des prédictions théoriques plus précises sur les propriétés thermodynamiques des phases gazeuses des systèmes.

Les conclusions émergeant de cette analyse permettront de choisir le modèle quantique le plus fiable pour nos investigations sur les mécanismes de réaction dans la phase gazeuse, qui feront le sujet du chapitre suivant (IV).

III.1.1 L'état d'art sur les propriétés statiques et dynamiques

Les systèmes que nous allons étudier sont classés dans la littérature en tant que organométalliques (TMA) et complexes de métaux transitionnels (ZrCl_4 , HfCl_4). Pour ces types de systèmes (ou classes de matériaux) il n'existe pas encore une méthodologie satisfaisante à la fois au niveau de la précision, du temps de calcul, et aussi uniformément applicable à travers la classe. Cela veut dire qu'il n'y a pas d'autres paramètres ou d'informations à préciser à part la configuration géométrique, comme c'est déjà le cas pour

les systèmes organiques (avec des éléments des deux premières périodes). Pour ces systèmes (en particulier les systèmes qui nous intéressent : $\text{Al}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{O}_t$, ou $\text{Zr}/\text{Hf}_x\text{Cl}_y\text{O}_z\text{H}_l$) on ne connaît pas encore à priori si les calculs vont atteindre une certaine précision³².

En ce qui concerne la détermination des configurations géométriques, les résultats au niveau HF ou MP2, en utilisant des bases comparables à 6-31G*, sont typiquement moins satisfaisants pour ce type de systèmes que pour les systèmes organiques (G2). La difficulté vient en particulier de leur densité électronique élevée. Malheureusement, des bases d'états suffisamment étendues pour être en juste proportion avec leur taille, sont très prohibitives en temps de calcul avec la génération actuelle des moyens informatiques. Cela est valable même pour des systèmes de plusieurs atomes lorsque l'on veut obtenir des résultats comparables aux expériences.

En outre la corrélation électronique peut être importante pour de tels systèmes. Comparées aux méthodes *ab initio* conventionnelles qui incluent la corrélation des électrons, la performance supérieure et la rentabilité de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont particulièrement souhaitables pour des molécules plus grandes ou des systèmes présentant des densités électroniques élevées, comme c'est le cas pour les trois précurseurs étudiés dans ce travail. Plusieurs travaux récents ont prouvé la précision des calculs en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [101,129] dans le traitement des systèmes organométalliques [130,131,132,133] et des métaux de transition [134,135,136,137], pour les configurations géométriques d'équilibre et les propriétés dynamiques des états fondamentaux.

Les trois molécules ont été peu étudiées dans le passé. Almenningen et al. [138] ont rapporté la première étude de la structure de TMA monomérique par diffraction des électrons en 1971. Les mesures ont été effectuées à haute température avec des incertitudes sur les distances et les angles entre atomes de $\pm 0.003 \text{ \AA}$ et de ± 0.05 degrés, respectivement. Plus tard, Atiya et al. [139] ont enregistré les spectres infrarouges de TMA monomérique à 500 K en utilisant une technique de chauffage par laser (laser heating). Ils ont validé l'attribution des spectres à l'aide des calculs au niveau Hartree-Fock avec une base 3-21G. Dans cet article ils ont également discuté et on estimé (d'une façon plutôt qualitative : comme la différence entre les états fondamentaux C_{3h} et C_{3v}) que la barrière à la rotation des groupes méthyle est d'environ 5 meV. Hong et al. [140] ont rapporté également la configuration de l'état fondamental de TMA monomérique calculée à plusieurs niveaux théoriques, LDA, HF et MP2, en employant des bases triple- ζ de type Slater avec une fonction de polarisation additionnelle. Néanmoins, la géométrie de l'état fondamental de TMA n'a été déterminée avec une précision suffisante par aucun des calculs théoriques précédents. En outre, jusqu'ici aucune recherche rigoureuse sur les rotations internes des groupes méthyle de TMA n'a été effectuée.

Concernant les deux tétrachlorures, ZrCl_4 et HfCl_4 , la situation est similaire : à notre connaissance, aucune étude théorique n'a été rapportée jusqu'ici. Les spectres vibrationnels

³² Pour qu'une précision soit certifiée, elle doit être systématiquement vérifiée par l'expérience. Par exemple on sait que le modèle CBS-QB3 [32] donne pour le set G2* des résultats dont le degré de précision est comparable avec celui des expériences : 2kcal/mol (soit 0.087 eV).

* L. A. Curtiss et al. ont établi des ensembles (des molécules) d'essai pour établir la fiabilité de nouvelles méthodes par comparaison avec des données expérimentales. Ils comprennent le G2, G2/97 avec le deuxième période des éléments, et plus récemment le set plus étendu G3/99 avec des éléments de la troisième période [L. A., Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 106 1062 (1997) ; 109 42 (1998) ; 112 7374 (2000)]. Voir aussi <http://chemistry.anl.gov/compmat/dftdev.htm>.

obtenus par Shimanouchi 1972 [141] ont été utilisés dans notre étude pour examiner la précision de nos modèles *ab initio*.

Dans cette étude nous avons choisi trois méthodes où la corrélation électronique n'est pas négligée, mais traitée de manières différentes (voir détails dans le chapitre II) : il s'agit de la méthode DFT, en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [2] et deux méthodes post-HF, CCSD(T) [142] et QCISD(T) [143], qui sont actuellement les plus élaborées et le plus précises parmi les méthodes quantiques utilisées pour décrire la structure électronique. Les deux dernières méthodes sont souvent utilisées comme méthodes de référence pour les modèles moins précis mais beaucoup plus économiques, tels que les méthodes DFT³³, d'autant plus lorsque les données expérimentales manquent.

Les bases utilisées dans cette étude sont de qualité *valence triple- ζ* (voir chapitre II, section 2.4) ou supérieure, avec des primitives de type gaussienne. Ainsi, nous avons choisi les bases TZV du groupe d'Ahlrichs [144]. Le tableau présente les détails des primitives et des contractions de l'ensemble de bases TZVx pour chacun des atomes utilisés dans cette étude.

Tableau III-1 : Détails sur la qualité des bases TZVx d'Ahlrichs.

Bases	Espèce atomique	Primitives/contractions	Détails contractions
TZV	H	(5s) / [3s]	{311}
	C, O	(11s, 6p) / [5s, 3p]	{62111, 411}
	Al, Si, Cl	(14s, 9p) / [5s, 4p]	{73211, 6111}
TZVP ^a	Zr	(7s, 6p, 5d) / [5s, 3p, 3d]	{31111, 411, 311}
	Hf	(7s, 6p, 5d) / [5s, 3p, 3d]	{211111, 411, 311}

a – les bases TZVP pour Zr et Hf sont corrélées avec les potentiels effectifs des électrons de cœur (28 et 60, respectivement) qui incluent des corrélations relatives, voir texte.

L'augmentation en flexibilité des bases TZVx (voir détails dans le chapitre II, section 2.4.2) a été faite pour tous les atomes. Le Tableau III-1 décrit les fonctions de polarisation ajoutées (notations définies dans chapitre II, section 2.4.1), de chaque base TZVPx, et sur chacun des espèces atomiques utilisés.

Tableau III-2 : L'espace de polarisation des bases TZVPx

Bases	Fonctions de polarisation		
	H	C, O, Al, Si, Cl	Zr, Hf
TZVP	1p	1d	1d
TZVPP	2p, 1d	2d, 1f	1d, 1f
TZVPPP	3p, 2d, 1f	3d, 2f, 1g	-

³³ comme ordre de grandeur pour le temps de calculs, (en sachant que DFT est de type $O(N^3)$, alors que les méthodes de corrélation CC (couple-cluster) ou QCI (configuration-interaction) le temps $\sim N^{26}$, où N est le nombre total de fonctions de bases du système), un calcul DFT ($N \sim 500$) de 30 minutes environ correspond à une durée de plus de 48 heures au niveau CCSD(T) ou CISD(T).

Pour les atomes des deux premières périodes, nous avons aussi utilisé des bases qui, en comparaison avec TZVPP, sont encore plus larges au niveau du *cœur* et de l'espace de *valence*, mais dont l'espace de polarisation est quasiment équivalent.

En ce qui concerne les métaux de transition Zr, Hf, le traitement des électrons de *cœur* (en nombre 28 pour Zr et 60 pour Hf) à été fait à l'aide des pseudopotentiels effectifs quasi-relativistes de type MWB (voir aussi la discussion de chapitre II, section 2.4). Les noyaux électroniques de Zr et Hf sont très lourds pour un traitement complet. Pour des applications en chimie, il est pratiquement inutile d'optimiser aussi la répartition spatiale des électrons de couches intérieures. En effet pour des atomes assez lourds il n'existe pas encore de bases d'états conçues pour tous les électrons, car les difficultés numériques liées au temps de calcul et à la mémoire/espace disque dépassent largement les capacités actuelles des moyens informatiques. Ainsi, en ce qui concerne le potentiel effective de cœur (ECP) de type MWB utilisés ici, on fait des ajustements multiélectroniques [145] aux énergies totales de valence dans l'approche quasi-relativistes de Wood-Boring [146]. WB - dénote le système de référence utilisé pour concevoir le pseudopotentiel, M signifie atome neutre.

Pour les électrons extérieurs nous avons utilisé deux types de bases : les bases de qualité *valence triple- ζ* (voir détails dans le chapitre II, section 2.4) proposées à l'origine par le groupe de Stuttgart [147] pour les métaux de transition, tels que Zr et Hf, et ceux du groupe d'Ahlrichs [144], qui ont optimisé les bases initiales pour pouvoir être élargies avec des fonctions de polarisation du moment angulaire supérieur.

Les bases de Pople de type 6-311+G**, 6-311++G** [148] ont été utilisées pour tester l'influence des fonctions diffuses (voir détails dans le chapitre II, section 2.4.2) sur la géométrie des systèmes. Les résultats (pas apportés ici) indiquent que les fonctions diffuses affectent d'une manière peu significative (au-dessous 0.001 Å) les géométries des systèmes.

Tous les calculs dans cette étude ont été effectués avec les packages Gaussian 03 [149] et Turbomole 5.7 [150] sur une machine parallèle scalaire IBM Power4 de IDRIS [151]. Les spectres de vibrations ont été obtenus en utilisant des dérivés analytiques implémentés dans le package Gaussian 03.

III.1.2 Triméthylaluminium (TMA)

III.1.2.1 Comparaison des modèles dans l'état fondamentale

Les structures géométriques de l'état fondamental de chacune de ces molécules ont été obtenues par optimisation dans l'espace complet des variables. Pour TMA, les calculs montrent que l'état fondamental de la molécule est singulet de symétrie C_{3h} (voir la Figure III-1).

D'autres études [139,140] ont indiqué la même symétrie pour le monomère TMA. Notre exploration systématique de la surface de potentiel a démontré que C_{3h} est l'unique conformation stable (minimum) – les courbures de la surface de potentiel (les dérivées secondes) sont toutes positives dans la symétrie C_{3h} . Les détails sur la structure TMA sont donnés dans la Figure III-1, alors que les valeurs de tous les paramètres structuraux calculés au niveau des différents modèles sont données dans le Tableau III-3.

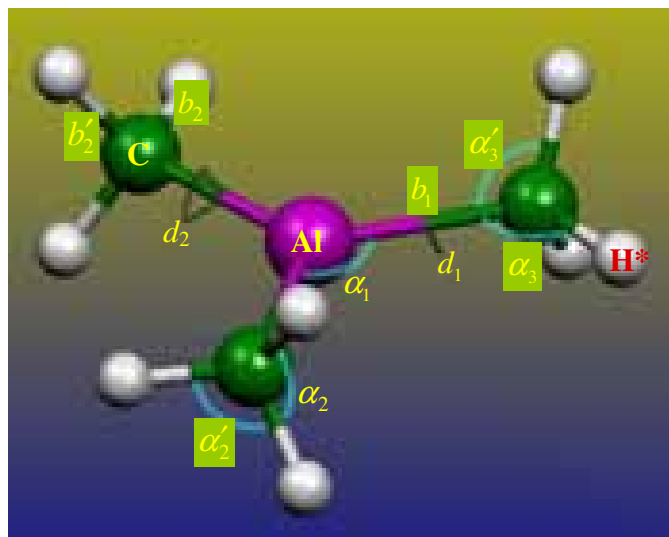


Figure III-1 : La configuration géométrique C_{3h} du monomère TMA. Seuls les 6 paramètres encadrés en vert dans la figure sont des vraies variables dans l'optimisation : d_1 et α_1 sont des constantes, et d_2 et α'_2 ne sont pas indépendants.

Dans la Figure III-1 on voit que les degrés internes de liberté de la molécule sont réduits de 27 à 6 par la symétrie. Les trois groupes CH_3 n'ont pas la symétrie locale C_{3v} : un atome H est situé dans le plan σ_h de la molécule, alors que les deux autres groupes sont disposés symétriquement d'un coté et de l'autre du plan σ_h .

Tableau III-3 : Paramètres structuraux de la configuration C_{3h} de l'état fondamental de TMA.

Paramètres structuraux	TZVP			TZVPP			Exp.*
	B3LYP	QCISD(T)	CCSD(T)	B3LYP	QCISD(T)	CCSD(T)	
b_1 [Å]	1.975	1.975	1.977	1.970	1.971	1.971	1.957(3)
b_2 [Å]	1.092	1.096	1.094	1.091	1.093	1.093	1.113(3)
b'_2 [Å]	1.095	1.099	1.097	1.095	1.096	1.096	1.113(3)
α_1 [grd]	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
α_2 [grd]	105.98	105.95	106.06	105.90	106.0	105.98	-
α'_2 [grd]	107.58	107.54	107.64	107.56	107.64	107.62	-
α_3 [grd]	110.99	111.01	110.90	110.95	110.86	110.86	111.7(5)
α'_3 [grd]	113.35	113.42	113.34	113.54	113.48	113.54	111.7(5)
d_1 [grd]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
d_2 [grd]	58.79	58.79	58.79	58.72	58.72	58.71	-
Const. rot. $A=B \neq C$ [MHz]	4910.452	4905.608	4902.090	4932.657	4926.095	4925.921	
	2570.808	2568.877	2566.693	2582.667	2579.553	2579.402	

* - valeurs expérimentales par diffraction des électrons, Almenningen et al. Ref. [138].

Le plan σ_h contient donc l'atome central, Al, les trois C et trois H, au total 7 atomes. Même avec une base minimale de fonctions de polarisation, la variation des paramètres géométriques avec la méthode est très faible : 0.004 Å pour les liaisons C-H, 0.002 Å pour les liaisons Al-C

et 0.11° pour les angles Al-C-H. En augmentant l'espace de polarisation à « PP », (voir les détails dans le Tableau III-3) les variations diminuent encore : 0.001 \AA pour les liaisons Al-C, 0.002 pour les liaisons C-H et 0.1° pour les angles Al-C-H. Cela montre que les résultats au niveau B3LYP sont en excellent accord avec les méthodes post HF, QCISD(T) et CCSD(T). Cette conclusion nous permet de continuer l'analyse du système au niveau B3LYP pour mieux comprendre les effets de base sur les structures géométriques particulières de TMA.

Les effets de bases sur les liaisons C-H

Les atomes d'hydrogène, dans le plan de symétrie, forment avec le carbone de liaisons légèrement plus courtes que les autres, de 0.003 \AA . Ces liaisons C-H*, à leur tour, forment des angles plus coudés avec les liaisons centrales, Al-C, $\alpha_3 - \alpha'_3 \cong 2.35^\circ$. Ces caractéristiques sont valables quelle que soit la méthode utilisée, et elles restent pratiquement inchangées avec l'augmentation de la base par des fonctions de polarisation : en passant de la TZVP à TZVPPP, la différence entre les distances C-H et C-H* augmente à peine de 0.001 \AA , et les angles α_3 restent constants. Ce sont les angles α'_3 qui sont les plus sensibles avec la croissance de l'espace de polarisation, ils varient de 0.2° de TZVP à TZVPP, mais restent constants ensuite sous TZVPPP. Les angles entre les brins C-H et C-H* dans chaque groupe CH_3 changent au maximum de 0.1° , mais la différence entre les angles α_2 et α'_2 reste constante à 1.6° quelle que soit la taille du spectre de polarisation. On peut donc conclure que la géométrie interne des groupes méthyles est faiblement sensible aux effets de base, le principal changement étant un léger écartement des atomes H par rapport au plan de symétrie σ_h .

Les effets de bases sur les liaisons Al-C

D'autre part, la longueur des liaisons Al-C semble plus sensible aux effets de bases : en passant de la base minimale de polarisation, « P », à la base « PPP », la distance Al-C diminue de 0.008 \AA .

Discussion sur la différence entre nos calculs et l'expérience

Les principaux résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure III-2 où nous avons aussi ajouté, à titre de référence, les valeurs expérimentales par diffraction des électrons d'Almenningen et al. [138]. L'ensemble complet des paramètres géométriques mesurés dans leur expérience (la dernière colonne dans le Tableau III-4) ont des incertitudes de $\pm 0.003 \text{ \AA}$ pour les distances et de $\pm 0.05^\circ$ pour les angles.

Il y a certainement des différences entre nos calculs et les données expérimentales. Les plus importantes sont au niveau de la géométrie locale des groupes CH_3 . Cela peut paraître paradoxal si nous jugeons que les modèles testés ont concordé le plus pour cette partie de la structure. Mais il faut d'abord tenir compte du fait que, expérimentalement, le monomère TMA n'a pas une symétrie certifiée. Le nombre de paramètres expérimentaux est réduit : ce n'est pas étonnant qu'on ne trouve pas deux valeurs pour les distances C-H, car l'erreur dans la mesure de ces liaisons est équivalente avec la différence que nous avons calculée, 0.003 \AA . En revanche, on ne peut pas expliquer comment la différence entre les angles α_3 et α'_3 (d'environ 2.35° dans nos calculs) ne se retrouve pas dans les mesures, car l'erreur de leurs mesures était 5 fois plus petite.

Dans la Figure III-2 on voit bien que, la distance Al-C peut être améliorée en ajoutant des fonctions de polarisations, même si la valeur la plus précise calculée est supérieure de 0.008 \AA

à la distance expérimentale. Par contre, les distances C-H diminuent légèrement en augmentant la précision des calculs, ce qui démontre qu'il s'agit d'un phénomène qui n'est pas lié à la précision des calculs.

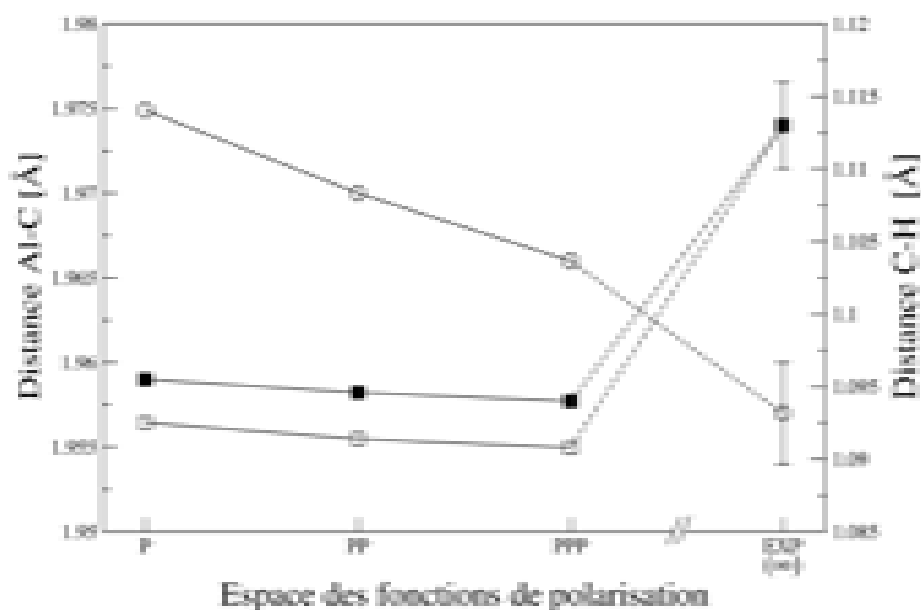


Figure III-2 : Les effets de fonctions de polarisation sur les paramètres structuraux de l'état fondamental C_{3h} de TMA calculés avec B3LYP. Les étiquettes de l'axe horizontal correspondent aux notations décrites dans les Tableaux III-1 et III-2. Les cercles correspondent aux distances Al-C et les carrés aux distances C-H : les modèles blancs correspondent aux distances C-H*, H* appartenant au plan σ_h . « EXP » dénote les valeurs expérimentales de Ref. [138], et correspond (en principe) à l'*infini* dans l'espace de fonctions de polarisation et à la fonctionnelle (DFT) exacte.

III.1.2.2 Effets de la rotation du groupe méthyle

Afin de voir plus clair, nous avons étudié la surface de potentiel créée par la rotation des groupes méthyle. Les résultats se révèlent très intéressants, avec des influences possibles sur la thermodynamique des réactions d'hydrolyse dans la phase gazeuse.

Pour cela nous avons exploré (pour la première fois, à notre connaissance) d'une manière systématique la surface de potentiel du monomère TMA, pour mettre en évidence d'autres conformations possibles ainsi que les conditions spécifiques de passage entre ces états, y compris les barrières énergétiques. Notre intuition est que les rotations internes des groupes méthyle jouent un rôle essentiel. Il y a deux aspects qui nous ont menés aux rotations internes de CH_3 .

D'abord, il est connu que dans des systèmes organiques, les barrières aux rotations de CH_3 sont autour de 3 kcal/mol (soit 0.13 eV). Etant donné que dans le TMA les groupes CH_3 sont encore plus éloignés à la fois les uns des autres, et aussi par rapport au centre métallique Al, on s'attend à ce que cette barrière soit moins élevée, quelles que soient les interactions principales qui créent les variations torsionnelles des groupes méthyles, et implicitement la nature³⁴ de la barrière énergétique. Ensuite, on sait que la monomérisation du TMA (son état naturel est le dimère [152]) se produit aux températures élevées, au-delà de 100°C [153].

³⁴ Les barrières de ~ 3kcal/mol correspondent aux systèmes organiques où les distances C-C sont < 1.5 Å et H-H < 2.5 Å, et C et H font partie de groupes différents. Le sujet concernant la nature des barrières à la rotation de CH_3 est délicat et toujours controversé (vois par exemple les travaux de groupe de F. Weinhold [F. Weinhold, *Nature*, vol. 411, pp. 539 (2001) ; F. Weinhold, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4188-4194 (2003)], groupe de

Approches du couplage entre les degrés de liberté rigides et flexibles

Ainsi nous avons sondé la surface de potentiel loin des positions d'équilibre en dressant ses profils aux torsions des groupes CH₃ autour des liaisons Al-C correspondantes. Le balayage de la surface a été effectué selon trois modèles du couplage entre les mouvements anharmoniques des groupes méthyles et avec les autres degrés de liberté du système.

Le problème général des rotations internes est très compliqué, car en principe, toutes les rotations internes sont couplées l'une à l'autre et à la rotation globale de la molécule. De plus, comme c'est le plus souvent le cas, et en particulier pour le monomère TMA, si les « tops »³⁵ ne sont pas symétriques, les rotations internes sont aussi couplées à des modes d'élongation et/ou de flexion. La solution complète de ce problème dépasse largement le cadre de cette étude, nous allons donc essayer d'identifier les principales caractéristiques des rotations internes dans le monomère de TMA, et ensuite délimiter l'intervalle énergétique dans lequel se situent les barrières possibles.

Approche du rotor rigide

Dans une première étape nous avons considéré l'approche rigide de rotation unidimensionnelle. Cela implique que chaque groupe méthyle du TMA tourne indépendamment, et la rotation s'effectue sans aucune relaxation, ni de la part du top lui-même (le « parapluie » CH₃ reste figé), ni de la structure squelettique (les liaisons Al-C restent figées). Pour simuler l'indépendance entre les mouvements des trois groupes méthyle nous avons aussi fixé deux d'entre eux dans les positions d'équilibre C_{3h}.

Le profil du potentiel obtenu est indiqué en vert dans la Figure III-4. Sans entrer dans les détails, nous observons que le profil correspond bien à un top asymétrique de périodicité 3, et que l'on retrouve deux barrières de hauteurs différentes qui se succèdent l'une après l'autre. La première barrière, de 9 meV, apparaît à environ 75° lorsque les plans [H*,C,Al] et du squelette [C_i,Al,C_j] deviennent perpendiculaires. La deuxième est de 5 meV, apparaît à 180°, lorsque la liaison CH* appartient de nouveau au plan du squelette. Etant donné les contraintes imposées dans cette approche, on peut considérer que la valeur de 9 meV est un maximum dans l'intervalle possible des barrières énergétiques pour les rotations de groupes CH₃.

Approche du rotor 1-D

Nous avons étudié ensuite, dans le cadre d'une seconde approche, les effets de relaxation du group CH₃ en rotation sur les barrières du potentiel. Cette fois les angles internes du méthyle sont laissés libres, les trois distances C-H ainsi que les mouvements (type libration) de l'axe principale correspondante, Al-C. Cela n'est donc plus une rotation pure. Mais l'approche reste unidimensionnelle (par découplage), car toutes les autres contraintes, qui correspondent aux deux autres brins Al-CH₃, sont gardées comme dans la première étape. Le profil obtenu est montré en bleu dans la Figure III-4.

Baerends [F.M. Bickelhaupt and E.J. Baerends, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4183-4188 (2003)] ou le groupe de Kitaura et Morokuma et leur collaborateurs [K. Hitaura ; K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, 325 (1976); J. Korchowiec and T. Uchimaru, *J. Chem. Phys.* **112**, 1623 (2000)] et les références associées). Les principales interactions qui sont invoquées comme responsables de l'arrangement (la conformation) de groupes méthyles dans de tels systèmes sont les répulsions stériques (Pauli exchange) entre les orbitales liantes CH voisines et la délocalisation de charge, par des interactions hyperconjuguées entre les orbitales liantes σ_{CH} et leur voisins anti-liantes σ_{CH}^* . Cette dernière description est supportée par la théorie NBO (Natural Bond Orbital) [A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899-926 (1988)].

³⁵ Le « top » est le groupe des atomes en rotation. Si la rotation se produit autour d'un axe qui diffère de l'un des axes principaux d'inertie, on dit que le « top » n'est pas symétrique.

Nous remarquons que dans cette approche le top est symétrique et de même périodicité 3: les barrières sont égales en hauteur et les conformations deviennent indiscernables après une rotation de 120° (nombre de symétrie trois). En effet, à chaque minimum, on retrouve la même conformation C_{3h} . Les barrières baissent de 50% par rapport au premier calcul, avec des variations dans la géométrie du rotor : $b_2 - b_2' = 0.003 \text{ \AA}$, $\alpha_2 - \alpha_2' = 1.6^\circ$, $\alpha_3 - \alpha_3' = 2.35^\circ$. Les paramétrés sont explicités sur la Figure III-1. Tous les 120° les trois brins C-H permutent leurs places. Il ne s'agit donc pas de rotations pures, et ces valeurs montrent à quel point l'approche du rotor rigide est loin de la réalité.

Approche du couplage entre les rotors 1D

Dans une troisième étape, nous avons étudié l'effet du couplage entre les mouvements des trois groupes méthyle, de même que pour les trois axes de rotation correspondantes, Al-C_i, $i = 1,2,3$. Ainsi nous avons balayé l'hypersurface de potentiel de torsion en relaxant à chaque pas les degrés de liberté des deux autres tops CH₃. Les contraintes que nous considérons maintenant se situent seulement au niveau du chemin créé par les torsions, et qui en dépit des relaxations successives, ne peut pas aboutir à un chemin minimal. Le profil calculé est montré en rouge dans la Figure III-4. Il y a des changements radicaux : les barrières sont encore réduites de moitié (jusqu'à 1.9 meV), mais la périodicité du potentiel est passée à 6. Tous les 60° , la molécule retrouve la conformation initiale C_{3h} grâce à la corrélation entre les mouvements de rotation des groupes CH₃, qui se retrouvent dans des conformations identiques comme le montre la Figure III-3. Les deux conformations à 0° et à 60° sont indiscernables, car elles sont liées par l'opération de symétrie C_2 autour de l'axe Al-C. Comme dans le deuxième calcul, il existe donc un seul minimum, ce qui correspond à la conformation C_{3h} .

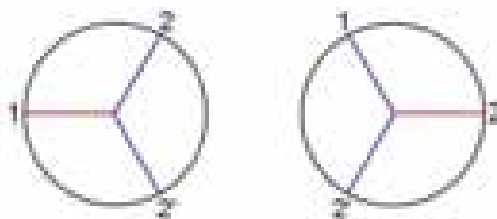


Figure III-3 : Projections de Newman de l'arrangement spatial des liaisons C-H dans les groupes méthyle pour l'approche (3D) des rotations internes couplées en TMA.

Le couplage entre les rotations de groupes CH₃ anime le système deux fois plus souvent (de 3 à 6) dans la conformation initiale, C_{3h} , ceci avec une « consommation » d'énergie réduite de 59% par rapport au cas précédent.

On remarque sur ce chemin des mouvements couplés de type libration des axes Al-C, même si le chemin n'est pas un chemin minimal. Les contraintes encore existantes empêchent la mise en évidence exacte de cette corrélation, plus fine que la corrélation au niveau des rotations des groupes méthyle.

Le chemin minimal sur le potentiel de torsions

Il reste donc encore ce petit détail à explorer. En effet les contraintes encore existantes font la discontinuité de la courbe en rouge dans la Figure III-4. Rigoureusement, un véritable ³⁶ chemin minimal dans l'hypersurface de potentiel 3-D de torsions ne devrait pas présenter des discontinuités dans la région des états de transitions, qui sont seulement des effets apparents (pic) de discontinuité.

³⁶ Dans le sens mathématique habituel, c.-à-d. la courbe doit être associable à une fonction continue et différentiable de variables du système.

Pour trouver le chemin minimal de la surface de potentiel de l'état fondamental, la solution la plus rapide et la plus élégante à ce problème est d'optimiser la géométrie au voisinage du pic jusqu'à retrouver le véritable état de transition, c'est à dire le point d'inflexion d'ordre 1 (caractérisé par une seule courbure négative) de la surface de potentiel. Ensuite nous avons procédé à l'exploration de la surface de potentiel en utilisant la méthode IRC de Schlegel [154]. Cette méthode permet que la voie minimale soit suivie dans une ou les deux directions à partir de l'état de transition, afin de connaître la forme exacte du potentiel dans cette région : plus aplatie ou plus courbée. Les points ainsi obtenus serviront plus tard pour effectuer l'interpolation avec les points de la région déjà connue de la conformation C_{3h} par des splines Akima. La courbe finale est représentée en noir dans la Figure III-5.

Il faut préciser que les approches pour trouver le chemin minimal ne sont pas uniques, on peut imposer des contraintes aux torsions de façons différentes pour y arriver. Pourtant la corrélation entre les différentes torsions reste un problème assez complexe et doit être traité avec beaucoup de précaution pour éviter les erreurs d'interprétation et/ou de calcul.

La structure géométrique de l'état de transition est montrée dans la Figure III-5. Les conditions d'optimisation³⁷ ont été choisies attentivement pour nous assurer de l'exactitude des résultats. De plus, nous avons optimisé une structure intermédiaire, de symétrie C_{3v} , qui a été proposée par Atiya [139] pour évaluer approximativement la barrière énergétique de rotation.

Dans la Figure III-5 les trois conformations sont montrées de façon superposée deux par deux, pour mieux mettre en évidence les différences géométriques. A gauche sont montrées les états de minimum et de transition, C_{3h} en « bâtons » et TS en « fils », respectivement. Les angles dièdres correspondent aux torsions des groupes CH_3 autour des axes AlC , dans l'état TS par rapport à l'état d'origine, C_{3h} . Le fait que les trois angles soient de valeurs quasiment égales (à moins de 4°), est en parfait accord avec la conclusion donnée ci-dessus au sujet du fort couplage énergétique entre les trois rotations internes (voir Figure II-4). La structure de transition est aussi montrée dans la partie droite de la Figure III-5, en superposition avec la conformation C_{3v} .

³⁷ Les systèmes à plusieurs centres tétraédriques exigent souvent plus de précision pour reproduire correctement les états stationnaires de l'hypersurface de potentiel : les minima locaux, s'ils en existent plusieurs, les points de col d'ordre 1 ou supérieur, ainsi que l'identification de leur symétries), d'autant plus lorsque la surface de potentiel est bien aplatie dans les régions qui nous intéressent. C'est notamment le cas de TMA, qui a trois fréquences très basses identifiées comme des rotations internes, il faut utiliser une grille d'intégration numérique de la densité électronique plus affinée, pour avoir plus de précision et surtout pour assurer l'invariance rotationnelle. Par conséquent, pour explorer la surface de potentiel de l'état fondamental, nous avons choisi une grille ayant 99 loges radiales et 590 points angulaires par couche électronique. De telles options doivent être corroborées de façon cohérente (homogène) avec les critères de convergence, afin d'éviter toute confusion au niveau de la symétrie des extrema – à savoir C_{3h} , TS et C_{3v} . Aussi, l'algorithme GDIIS de groupe de Pulay (voir détails dans la section 4.1.4 du chapitre II) est souvent indispensable dans de tels cas pour obtenir la convergence du système. À titre d'exemple, les calculs avec des grilles plus petites n'ont pas trouvé la symétrie correcte du minimum de l'état fondamental, C_{3h} , en surestimant avec ~ 0.25 meV la symétrie inférieure C_1 . Cela montre qu'un balayage de la surface de potentiel sans des conditions particulières donne des profils erronés du potentiel.

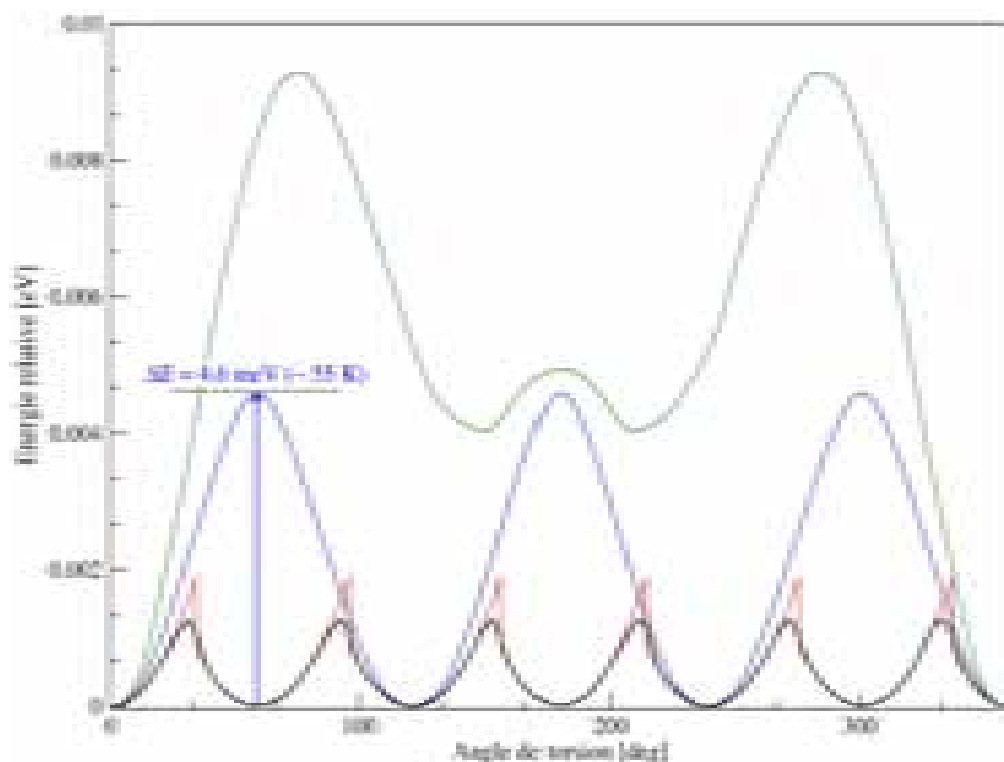


Figure III-4 : Profils des potentiels aux mouvements de torsion des groupes méthyliques dans le monomère triméthylaluminium. Les énergies et les angles de torsion sont relatifs à la conformation (minimum) C_{3h} de l'état fondamental. (Figure III-1) Les trois courbes représentent : (en vert) le potentiel de torsion dans l'approximation du rotor (1-D) rigide libre ; (en bleu) le potentiel de torsion dans l'approximation de rotor (1-D) libre ; (en rouge) le profil de potentiel (3-D) de torsion le long de la voie minimale ; (en noir) la voie minimale du potentiel (3-D) de torsion après l'élimination des dernières contraintes liées aux mouvements de libration des axes de rotation Al-C. Les calculs ont été effectués aux niveaux B3LYP/TZVP. Voir le texte pour explications supplémentaires.

Il n'y a pas de différence au niveau des longueurs, ni pour les liaisons CH, ni pour les liaisons AlC. A part les angles de torsion, TS se différencie des deux autres conformations par une faible distorsion du squelette : pour C_{3h} et C_{3v} les atomes lourds sont coplanaires, alors que dans TS , un axe de rotation AlC est déplacé à l'extérieur du plan d'origine de 1.1° , comme le montre la partie droite de la Figure III-5. Ce déplacement de l'axe de rotation entraîne un mouvement de type libration au niveau des atomes d'hydrogène.

L'analyse vibrationnelle pour la conformation C_{3v} montre qu'il s'agit d'un point d'inflexion avec 3 fréquences négatives, et non pas 2, comme rapporté par Atiya [139] dans des calculs HF. Cet état se situe énergétiquement à 4.2 meV par rapport au minimum (C_{3h}).

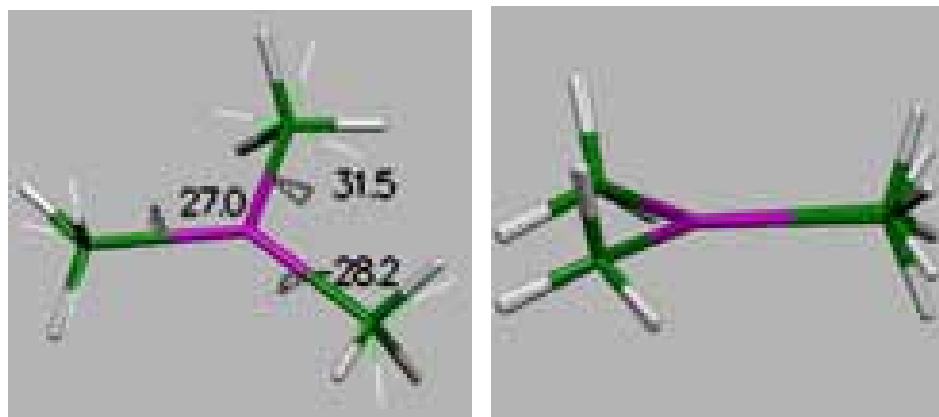


Figure III-5 : Superpositions des conformations TMA : gauche) C_{3h} et TS ; droite) TS et C_{3v} .

III.1.2.3 Comparaison des modèles pour la barrière de rotation

Nous avons ensuite testé les effets des diverses base de fonction d'onde et des différentes méthodes de calcul ab initio de chimie quantique, sur la variation de la barrière de rotation. Pour cela nous avons d'abord réoptimisé la conformation *TS* au niveau B3LYP/TZVPPP (voir détails des notations dans le chapitre II, section 2.4). Le résultat (dans la première ligne du Tableau III-4) montre que l'effet d'augmentation de la base est très faible, seulement de 0.2 meV.

Pour nous assurer de la précision des calculs, nous avons évalué les différences entre les énergies totales des deux conformations à plusieurs niveaux post-HF. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-4, à la fois pour la base standard, et pour la base TZVPPP. Les résultats sont un peu surprenants : si la différence entre B3LYP et les méthodes post-HF s'élève dans un premier temps à environ 2 meV, ce qui est bien au-dessous de la précision attendue pour les méthodes DFT, après avoir augmenté la base, elle diminue considérablement, de sorte que les résultats sont pratiquement équivalents (< 0.3 meV).

Autrement dit, les résultats les plus précis et les plus coûteux en temps de calcul, CCSD(T)/TZVPPP, sont pratiquement identiques avec ceux du modèle B3LYP/TZVP. Comment peut-on expliquer cela ? Il est connu le fait que DFT donne des résultats satisfaisants dans les cas où les effets de corrélation dynamique doivent être traités. En particulier la fonctionnelle B3LYP, on a montré qu'elle est adéquate pour simuler les effets de corrélation dynamique de paires et aussi ceux à trois électrons, effets qui sont intériorément englobés seulement dans les méthodes couple-cluster [155]. Ce pour cette raison que souvent B3LYP est considérée plus proche de CCSD ou CCSD(T) que le sont les méthodes MP2 ou MP4. Il n'est donc pas assez surprenant que pour la description de PES aux torsions dans TMA, B3LYP donne des résultats tellement précises.

Cependant pour ce cas, il semble que les effets de corrélation électronique sont moins importants par rapport aux effets de base. On arrive à cette conclusion si on regarde la variation en énergie entre les calculs avec les bases standard TZVP et celles augmentées en fonction de polarisation TZVPPP.

En effet Hartre-Fock sous-estime la barrière de potentiel de 72% par rapport à la référence CCSD(T)/TZVP. En augmentant la flexibilité de la base à « PPP », la différence par rapport à la référence CCSD(T)/TZVPPP baisse considérablement : cette fois-ci la barrière est surestimée de seulement 12%, et de plus la valeur calculée avec B3LYP est quasiment identique avec celle de HF. L'approchement des résultats HF de ceux post-HF et B3LYP ne conduit pas

forcement à la conclusion que la corrélation dynamique n'est pas très importante dans le calcul de la surface de potentiel aux torsions internes des groupes méthyle. Il peut y exister des artefacts, qui font annuler les erreurs de deux états (C_{3h} et TS) par la différence des énergies.

Tableau III-4: Comparaison entre différents modèles (méthodes + bases) pour le calcul de la barrière énergétique à la rotation des groupes méthyles dans TMA.

Méthode	Barrière de rotation [meV]	
	TZVP	TZVPPP
B3LYP	1.319	1.511
HF	0.985	1.521
MP2	3.6	1.548
MP3	3.437	1.391
MP4D	3.401	1.350
MP4DQ	3.219	1.388
MP4SDQ	3.252	1.380
QCISD	3.233	1.396
QCISD(T)	3.559	1.352
CCSD	3.219	1.399
CCSD(T)	3.548	1.358

Pourtant nous avons de bonnes raisons pour conclure que le modèle DFT utilisé est très fiable (à la fois assez économique et très précis) pour traiter de tels systèmes (de même taille ou plus étendus), au moins pour les cas où les interactions fortes intramoléculaires sont dominantes. On trouve souvent dans la littérature des cas où la fonctionnelle B3LYP surestime les barrières de transition. Pour éviter les éventuelles confusions, nous allons faire quelques précisions supplémentaires.

Discussion sur la nature des états de transition

Si du point de vue mathématique un état de transition est simplement décrit par un point d'inflexion de premier ordre, du point de vue de chimie quantique (ou phénoménologique) la situation est beaucoup plus compliquée. En effet il y a une plénitude de types de transitions entre les systèmes génériquement nommés *réactants* et *produits* de réaction. Parmi les plus connues et les plus étudiées on trouve les dissociations/recombinaisons et les transformations isomériques (redistribution des atomes dans le système, qui entraîne des changements au niveau des propriétés physiques ou/et chimiques, tout en conservant la stœchiométrie). Les transitions aux rotations internes font partie de la deuxième classe. Avec quelques exceptions (par exemple les systèmes de très grande taille, biologiques, là où les interactions entre les différents sous-systèmes ont un grand impact sur la conformation finale, et où les interactions à longue portée jouent un rôle très important ; mais de toute façon pour de tels systèmes il n'est pas encore possible de faire des traitements au niveau ab-initio ou DFT) la première classe de transitions est plus sensible à la méthode du traitement électronique. Plus précisément il s'agit des cas particuliers des systèmes dont la fonction d'onde demande une forme multi-configurationnelle, que nous avons discutés dans le chapitre II, sections 2.3.3 et 3.1.5 (pour des informations supplémentaires nous recommandons aussi les références

[156,157,158] et les ceux associés). En se dissociant/recombinant³⁸, les molécules sont descriptibles par une structure électronique de type biradical avec la multiplicité (2S+1) base. Pour assurer le traitement complète de la corrélation (y compris la corrélation statique), en général, une des méthodes ab initio MRCC, MRCI ou CAS-DFT ou QMC (voir chapitre II, sections 2.3.3 et 3.1.5) est nécessaire. Pour le problème de la transition à la rotation interne des groupes méthyle, seule la corrélation dynamique reste dominante, et comme les résultats discutés en haut l'on montré, elle est bien couverte dans le cadre du modèle B3LYP/TZVP.

Estimations des populations Boltzmann des rotors

Dans le Tableau III-5 nous montrons les pourcentages des populations de molécules qui occupent des niveaux de rotation supérieurs aux barrières énergétiques pour chacune des trois approches proposées.

Tableau III-5 : Statistiques* des populations sur les niveaux de rotations internes en TMA. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux calculs après les corrections des mouvements de libration (balancement) des axes de rotations Al-C.

Approche (voir le texte)	Barrières énergétiques [meV]	Population Boltzmann des rotors occupant niveaux d'énergie supérieurs aux barrières [%]	
		500 K	700 K
Rotor rigide1D	9	81	86
Rotor 1D	4.6	90	93
couplage 3D	1.9(1.32)	95(97)	97(98)

* - Les conditions de température pour la phase gazeuse des monomères TMA ont été choisies entre 500 K (le régime utilisé dans les expériences d'Almenningen [138] et d'Atiya [139]) et 700 K (la température typique des dépôts par ALD).

On remarque que même dans l'approche la plus rigide il y a une confortable majorité de molécules (81%) qui occupe des niveaux de rotations élevés dans le régime utilisé par Almenningen [138]. Cela implique que dans la majorité des molécules, les groupes méthyles tournent très rapidement. Seule l'étude rigoureuse de l'interaction rotation interne – vibration peut fournir une réponse exacte concernant les déformations centrifuges sur les liaisons CH dans TMA. Mais nous avons au moins une explication qualitative sur la différence entre les valeurs calculées très précisément et les mesures expérimentales.

III.1.2.4 Comparaison des spectres vibrationnelles

L'analyse vibrationnelle est aussi un facteur important pour une étude méthodologique complète. Toutes les méthodes ab-initio ou DFT manquent de précision³⁹ dans ce domaine. La reproduction théorique des spectres vibrationnels à partir de calculs purs *ab initio* avec de précisions comparables à l'expérience est toujours un grand défi. Avec de très rares

³⁸ Le cas classique est ce du traitement au niveau HF de la dissociation de H₂.

³⁹ Des très faibles variations dans la forme (courbure) du potentiel nucléaire du système dans la région quadratique (le voisinage des extrema) entraînent des variations significatives dans les fréquences vibrationnelles, qui sont bien supérieures à la précision exigée de l'expérience pour les applications d'identification des espèces, par exemple.

exceptions, on ne peut pas faire confiance aux modèles de calculer les spectres, avec l'identification des espèces⁴⁰ comme but final.

Les erreurs qui surviennent de manière systématique dans les calculs de fréquences sont causées par plusieurs facteurs : d'abord c'est l'approche harmonique des potentiels⁴¹ ; il y a aussi les effets du modèle (à la fois de la base, et du traitement incomplet de la corrélation électronique), que nous avons discuté dans la section 2.3 et, respectivement, 2.4 du chapitre II. Dans la pratique, on utilise des facteurs d'échelle pour ajuster les fréquences calculées aux spectres expérimentaux.

Nous avons aussi testé plusieurs modèles pour analyser les modes normaux de vibrations des états fondamentaux C_{3h} , C_{3v} , et TS présentés dans les sections précédentes. Ainsi, nous avons d'abord comparé les résultats (voir le Tableau III-6) aux niveaux B3LYP et QCISD(T) en utilisant la base standard de notre étude, TZVP, et avec les valeurs expérimentales rapportées par Atyla et al. [139].

Les fréquences expérimentales sont indiquées dans l'ordre croissant dans la dernière colonne, alors que les valeurs calculées sont ordonnées pour correspondre à chacune d'elles. Pour la comparaison, nous avons choisi le spectre en phase vapeur [139], enregistré à 500 K, et ses contreparties de matrice Ar [161], enregistrées à 12 K, de la région d'élongation des CH_3 . Une discussion plus détaillée sur la comparaison entre les spectres calculés et expérimentaux est présentée dans la Ref. [159].

Les effets de distorsion centrifuge que nous avons discutés dans la section précédente, sont aussi à l'origine de la différence entre nos calculs et l'expérience. Les remarques significatives émergeant de ces calculs dans la région d'élongation C-H sont :

- les fréquences de B3LYP et de QCISD(T) sont en excellent accord les unes avec les autres.
- les valeurs calculées sont plus hautes : d'environ 3.7% pour B3LYP et 4.2% pour QCISD(T), par rapport aux valeurs expérimentales. En général on sait que cette différence est due aux effets de faible anharmonicité des vibrations qui ont été négligés dans les calculs. Cependant, si nous appliquons un ajustement à l'aide du facteur d'échelle optimisé récemment pour l'élongation C-H [160], les fréquences obtenues avec B3LYP resteront surestimées par rapport à l'expérience de 1.3% au maximum. Le reste, d'environ 2.5%, peut être attribué à l'élongation des liaisons C-H par l'effet de distorsion centrifuge.

Les spectres vibrationnels de conformations C_{3v} et TS (pas rapportés ici) sont très semblables à ceux du minimum. Par rapport à l'expérience, il n'y a pas d'autres modifications, car comme nous l'avons discuté plus haut, les liaisons Al-C et C-H restent inchangées par rapport à la conformation du minimum C_{3h} .

⁴⁰ Les astrophysiciens attendent depuis longtemps un outil capable de les aider pour décrypter les spectres de micro-ondes et infrarouge provenant de l'espace cosmique.

⁴¹ Néanmoins, pour les applications très spéciales, on peut toujours faire appel à développements plus précis dans le traitement par perturbations du puits de potentiel, en ajoutant des termes de correction à un ordre supérieur à deux.

Tableau III-6 : Spectres vibrationnels (cm^{-1}) du triméthylaluminium $\text{C}_{3\text{h}}$. Les valeurs tabulées n'intègrent pas de facteurs d'échelle.

Type approximatif du mode	Calculés (Sym. $\text{C}_{3\text{h}}$)					Spectre vapeurs Ref. [140]	
	QCISD(T)		B3LYP			Spectre IR [cm^{-1}]	Spectre Raman [cm^{-1}]
	[cm^{-1}]	Activité IR [km/mole]	[cm^{-1}]	Activité IR [km/mole]	Activité Raman [$\text{Å}^4/\text{amu}$]		
Rotations Internes	36(E") 65(A")	- ia	25(E") 47(A")	ia ia	vw ia	- -	- -
AlC₃ deform	163(E')	6	169(E')	5	2	-	170
AlC₃ s- deform	182(A")	11	183(A")	9	ia	-	-
AlC₃ s-stretch	519(A')	ia	510(A')	ia	34		530(vvs,p)
CH₃ rock	561(E")	ia	570(E")	ia	2	-	-
CH₃ rock	603(A')	ia	603(A')	ia	2	-	-
AlC₃ a-stretch	650(E')	15	639(E')	20	6	691(m,sh)	-
CH₃ rock	771(E')	151	766(E')	154	vw	744(vs)	-
CH₃ rock	726(A")	88	732(A")	91	ia	754(s,sh)	-
CH₃ s-deform	1267(A')	ia	1248(A')	ia	15	-	1200(m)
CH₃ s-deform	1264(E')	39	1245(E')	48	2	1202(s) 1196(vs) [†]	-
CH₃ a-deform	1468(E')	1	1458(E')	2	4	~1430(vvw)	1440(vw)
CH₃ a-deform	1467(E")	ia	1461(E")	ia	6	-	1440(vw)
CH₃ a-deform	1469(A')	ia	1460(A')	ia	7	-	1440(vw)
CH₃ a-deform	1469(A")	6	1462(A")	9	ia	~1430(vw) [†]	
CH₃ s-stretch	3019(E')	17	3008(E')	14	2	2901(m) 2905(m) [†]	-
CH₃ s-stretch	3021(A')	ia	3010(A')	ia	460	-	2000,2920
CH₃ a-stretch	3087(A') 3087(E")	62 ia	3065(A') 3065(E")	49 ia	ia 137	2948(s) [†] -	- 2951
CH₃ s-stretch	3112(A')	ia	3092(A')	ia	82	-	-
CH₃ a-stretch	3113(E')	35	3093(E')	29	108	2982(m) 2971(s) [†]	2996

ia – inactive

vw – très faible ; w – faible ; m – moyen ; s – forte ; vs – très forte ; vvs – la plus forte ; p – polarisé.

†- spectre matrice d'Ar de Ref. [161]

Dans la région d'élongation Al-C nous remarquons :

- les fréquences obtenues avec B3LYP sont encore en excellent accord avec celles obtenues avec QCISD(T).
- les valeurs calculées sont légèrement sous-estimées par rapport aux observations expérimentales. Cette fois aussi la différence est expliquée par la différence entre les distances Al-C calculées et celles de l'expérience d'Almenningen [138]. Comme nous l'avons discuté dans la section précédente, cette différence est due au modèle de calcul et peut être diminuée en utilisant un modèle plus précis (voir la Figure III-2).

En raison de la densité des pics dans la région C-H du spectre expérimental, une bonne précision exigerait l'observation des spectres de très haute résolution des jets gazeux hyper-

refroidis de TMA, comme il a été démontré pour d'autres molécules (voir par exemple les travaux de Davies et. al [162]).

III.1.3 ZrCl₄ et HfCl₄

III.1.3.1 Comparaison des modèles pour l'état fondamental

Dans le cas de ZrCl₄ et de HfCl₄, les états fondamentaux de ces molécules sont singulets avec la symétrie T_d . A part l'impossibilité de traiter tous les électrons par la théorie des orbitales moléculaires, il n'y a pas de difficulté particulière à signaler pour ces deux systèmes. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant la géométrie. Pour pouvoir tester la précision des nos modèles théoriques, nous avons recouru à une procédure indirecte, en comparant nos calculs de modes normaux de vibrations avec les enregistrements des spectres vibrationnels effectués par Shimanouchi [141]. Cette dernière analyse sera détaillée dans la section suivante.

La structure tétraédrique des deux précurseurs est montrée dans la Figure III-6, et le Tableau III-7 présente le paramètre structural, b (aussi sous la forme des constantes de rotation), calculé dans le cadre de plusieurs modèles.

Les effets de bases au niveau DFT

Dans cette étude nous avons utilisé pour l'espèce atomique Cl deux types de bases. Les bases TZVPx d'Ahlrichs [144], et les bases correlation-consistent cc-pVTZ [163] (voir chapitre II, section 2.4.1) de qualité valence triple-zeta avec fonctions de polarisations - Cl : (15s, 9p, 2d, 1f) / [5s, 4p, 2d, 1f] [164].

Nous avons pris comme valeur de référence le résultat obtenu avec le modèle le plus précis, CCSD(T)/TZVP*,cc-pVTZ. Au niveau B3LYP, l'augmentation de la base dans l'espace de polarisation influence légèrement (< 1%) la longueur des liaisons M-Cl : les distances diminuent de 0.014 Å pour Zr-Cl et de 0.011 Å pour Hf-Cl. Ainsi, le modèle DFT avec la base la plus étendue, TZVPPP, prédit que les structures géométriques dans l'état fondamental des deux chlorures sont identiques.

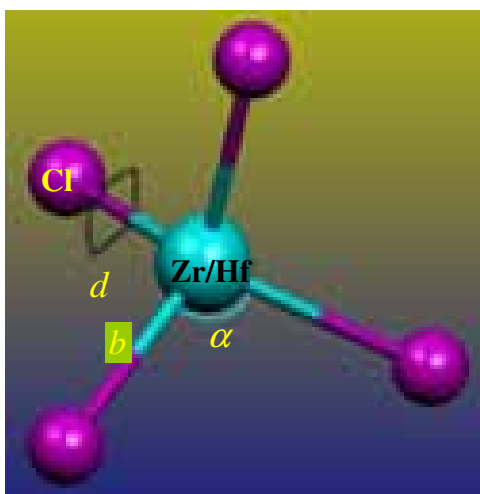


Figure III-6: La configuration géométrique T_d de ZrCl₄ et HfCl₄. Seuls le paramètre b (encadrés en vert) et une variable d'optimisation : d et α sont des constantes : $d = 120^\circ$, et $\alpha = 109.47^\circ$.

Les effets de bases au niveau post-HF

Cette tendance de rapprochement entre les distances Zr-Cl et Hf-Cl est aussi valable au niveau post HF : en passant de l'espace minimal de polarisation, TZVP, à TZVPP, les longueurs des deux liaisons s'approchent de 0.001 Å au niveau CCSD(T). La valeur de 0.001 Å semble en effet être la précision que l'on peut atteindre avec ces modèles. Les constantes de rotation sont beaucoup plus sensibles à la variation de b . Dans le Tableau III-7 les distances Me-Cl sont arrondies à la troisième décimale après la virgule, c'est pour cela qu'il y a toujours des différences au niveau des constantes de rotation. Comme dans le cas de TMA, l'augmentation de la base au niveau du cœur pour les atomes de Cl, n'apporte pas de modifications au niveau de la géométrie.

Au niveau des méthodes, on remarque que les longueurs calculées au niveau B3LYP sont en excellent accord avec les méthodes QCISD(T) et CCSD(T) : les différences sont ≤ 0.003 Å pour ZrCl₄ et ≤ 0.005 Å pour HfCl₄.

Le modèle standard dans notre étude, B3LYP/TZVP, est donc convenablement précis pour la description structurale de ces systèmes : par rapport à la référence, il surestime les valeurs de 1% (0.025 Å) pour Zr-Cl et de 0.9% (0.021 Å) pour Hf-Cl.

Tableau III-7: Paramètre structural b de l'état fondamental (symétrie T_d) de ZrCl₄ et HfCl₄. Dans la nomenclature du modèle, « Base1 » correspond aux métaux de transition Zr et Hf, et « Base2 » correspond aux Cl. Une seule base est marquée pour les bases d'Ahlrichs, uniformément applicables.

Modèle (Méthode/Base1,Base2)	b [Å]		Constantes de rotation A=B=C [MHz]	
	ZrCl ₄	HfCl ₄	ZrCl ₄	HfCl ₄
B3LYP/TZVP*,TZVP	2.347	2.345	983.7874	985.7199
B3LYP/TZVP*,cc-pVTZ	2.342	2.341	987.8497	988.6057
B3LYP/TZVP*,TZVPPP	2.341	2.340	988.6713	989.4810
B3LYP/TZVP	2.349	2.346	982.2855	984.8038
B3LYP/TZVPP,cc-pVTZ	2.335	2.335	993.7708	994.0523
B3LYP/TZVPP	2.335	2.335	993.8858	994.2096
B3LYP/TZVPP,TZVPPP	2.334	2.335	994.5109	994.0287
QCISD(T)/TZVP*,TZVP	2.346	2.342	984.7102	988.2641
CCSD(T)/TZVP*,TZVP	2.344	2.340	986.4848	989.4302
CCSD(T)/TZVP*,cc-pVTZ	2.331	2.332	997.1687	996.7710
CCSD(T)/TZVPP	2.324	2.325	1003.4992	1002.4415

* – Les bases TZVP de Stuttgart : (Zr) ecp-28-mwb (8s, 7p, 6d) / [6s, 5p, 3d] et (Hf) ecp-60-mwb (8s, 7p, 6d) / [6s, 5p, 3d] de Ref. [147] sont utilisées dans le package Gaussian 03. Elles sont similaires avec TZVP d'Ahlrichs [144].

III.1.3.2 Comparaison des spectres vibrationnelles

Pour chacun des deux précurseurs, les modes normaux ont été analysés en comparant les résultats calculés à l'aide de différents modèles, avec des données expérimentales disponibles. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III-8. L'assignation des quatre fréquences expérimentalement observées aux modes vibratoires calculés ne pose pas de problème particulier. Les résultats obtenus avec B3LYP sont en excellent accord avec ceux des autres méthodes, QCISD(T) et CCSD(T). De plus, toutes les méthodes se corrélaient très bien avec les résultats expérimentaux.

Tableau III-8 : Spectres infrarouges (cm^{-1}) de HfCl_4 and ZrCl_4 . Les valeurs tabulées n'intègrent pas de facteurs d'échelle. Les bases utilisés sont TZVP [144].

Mol.	Mode Approx.	Sym	Calculés						Spectr. Vap. Ref. [141]	
			B3LYP		QCISD(T)		CCSD(T)		cm^{-1}	IR
			cm^{-1}	Km/Mole	cm^{-1}	Km/Mole	cm^{-1}	Km/Mole		
HfCl_4	Deg deform	E	100	ia	104	ia	104	ia	102	ia
	Deg deform	T_2	101	4	105	-	105	-	112	-
	Sym. stretch	A_1	371	ia	377	ia	378	ia	382	ia
	Deg. stretch	T_2	383	85	392	-	393	-	390	-
ZrCl_4	Deg deform	E	97	ia	99	ia	99	ia	98	ia
	Deg deform	T_2	106	3	107	-	107	-	113	-
	Sym. stretch	A_1	366	ia	368	ia	371	ia	377	ia
	Deg. stretch	T_2	417	117	424	-	426	-	418	-

ia – inactive

III.2 Facteurs d'échelle

L'étude méthodologique présentée dans les sections précédentes, a mis en évidence une faible dépendance de la dynamique vibrationnelle des états fondamentaux de trois molécules, en fonction du modèle utilisé. En particulier pour TMA, où les mouvements fortement anharmoniques sont présents, une étude méthodologique plus étendue (en augmentant, par exemple, l'espace de polarisation des bases) au niveau d'analyses de modes normaux n'apportera plus de précision. Pour le cas de ZrCl_4 et HfCl_4 , cela peut apporter des ajustements supplémentaires. Mais d'abord, il faut évaluer plutôt les effets de faible anharmonicité à l'aide de corrections des perturbations du puits de potentiel. En général, ces types de correction sont plus importants. Dans ce travail, nous n'avons pas envisagé une telle étude.

En ce qui concerne les prédictions théoriques sur des propriétés thermodynamiques, il y a une méthode plus simple pour les améliorer, comme nous l'avons mentionné au début de la section, en utilisant des facteurs d'échelle judicieusement conçus. De plus, on a été prouvé que les résultats peuvent être utilisés, sur certaines restrictions, pour des systèmes similaires (de la même nature chimique, mais de taille supérieure).

Le calcul des facteurs d'échelle pour les fréquences de vibration est assez compliqué. Les facteurs diffèrent d'un modèle à modèle à l'autre, et aussi en fonction de la nature chimique de matériaux. La plus part de cas, ils ne sont pas utilisables pour l'intervalle complet des fréquences du système étudié, ils diffèrent aussi selon les applications envisagées.

Dans ce travail nous déterminons des facteurs d'échelle de fréquence pour chacun des trois précurseurs (voir aussi les résultats pour ZrCl_4 et HfCl_4 à la fin de la section 1.3.2) en utilisant deux procédures d'ajustement à base des moindres carrés.

III.2.1 Description des méthodes de calcul

Habituellement, pour les systèmes très flexibles (comme c'est le cas de TMA) dont les spectres contiennent à la fois des fréquences très basses associées aux mouvements fortement anharmoniques (au dessous de 100 cm^{-1} , habituellement sous-estimés) et des fréquences très hautes ($>3000 \text{ cm}^{-1}$, habituellement surestimés), une détermination globale du facteur d'échelle par des méthodes des moindres carrés, ajustera préférentiellement une seule région du spectre au détriment de l'autre.

Pour certaines fonctions thermodynamiques, les contributions résultant des vibrations moléculaires, sont très significatives de la région des basses fréquences. Ainsi, les contributions sont particulièrement sensibles aux variations des fréquences dans cette région des spectres (voir la Figure III-7). Parmi ces fonctions thermodynamiques nous pouvons citer : l'entropie, l'énergie interne, capacité calorifique au volume constant et l'énergie libre de Gibbs. Les contributions peuvent être, respectivement, formulées comme suivi les equations III-1 à III-4 [32] :

$$S_{vib} = R \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right) \quad (\text{III-1})$$

$$U_{vib} = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) \quad (\text{III-1})$$

$$C_{v,vib} = R \sum_K e^{\Theta_{v,K}/T} \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)^2 \quad (\text{III-2})$$

$$G_{vib} = U_{vib} - T \cdot S_{vib} \quad (\text{III-3})$$

où $\Theta_{v,K} = hv_K/k_B$ est la température vibrationnelle caractéristique de la fréquence ν_K du mode normal K ; T - température, R - constante de gaz, k_B - constante de Boltzmann, h - la constante de Planck.

Néanmoins, ces caractéristiques sont sensiblement réduites aux températures élevées (au-dessus de 1500 Kelvin). Par conséquent, une meilleure évaluation théorique de ces contributions thermiques sera possible par un ajustement d'inverses des basses harmoniques. Cela peut être réalisé en exécutant une minimisation du résidu

$$\Delta' = \sum_K^N \left(\frac{1}{\lambda \nu_K^{calc}} - \frac{1}{\nu_K^{exp}} \right)^2 \quad (\text{III-4})$$

par rapport au facteur d'échelle, λ .

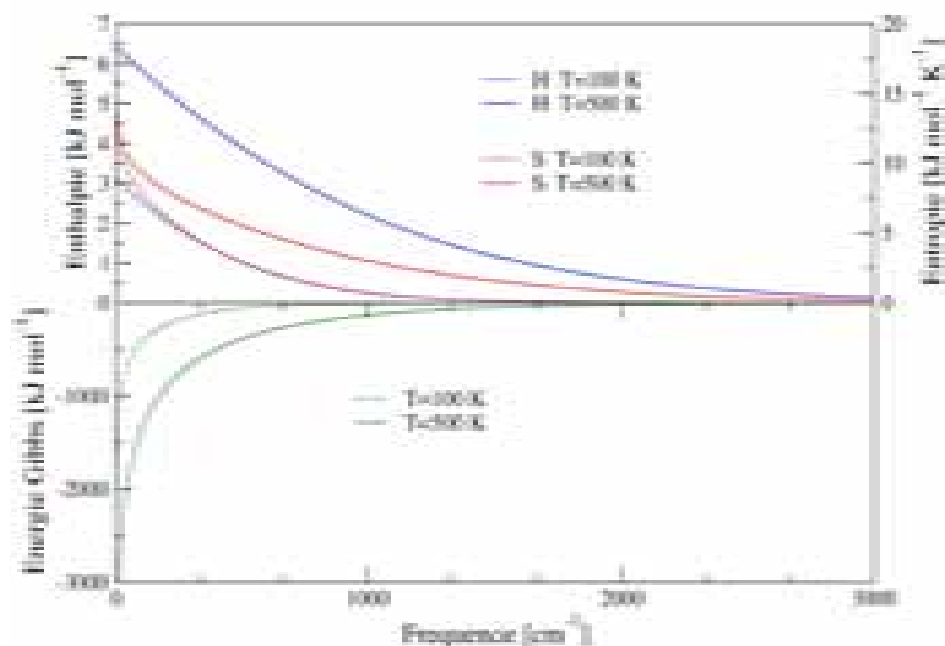


Figure III-7: Contributions aux des modes normaux fonctions thermodynamiques sensibles aux basses fréquences.

III.2.1.1 Les résultats pour TMA

D'autre part, pour une gamme étendue de températures, la contribution des basses fréquences à l'énergie interne est relativement petite en comparaison de celle des hautes fréquences, alors qu'à pour la capacité calorifique à volume constant, elle est pratiquement insignifiante (voir la Figure III-8). Par conséquent, pour évaluer les contributions vibrationnelles à l'énergie interne ou à la capacité calorifique à volume constant, un procédé plus approprié devrait réduire au minimum le résiduel

$$\Delta = \sum_K^N (\lambda v_K^{calc} - v_K^{exp})^2 \quad (III-5)$$

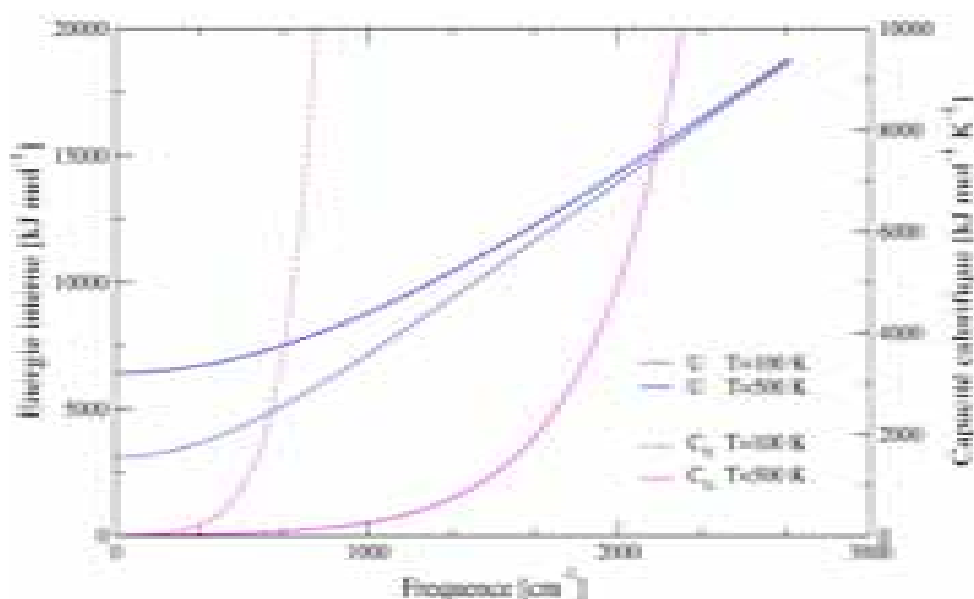


Figure III-8: Contributions des modes normaux aux fonctions thermodynamiques sensibles aux hautes fréquences.

III.2.1.2 Les résultats pour TMA

Dans le cas de TMA, les résultats que nous avons obtenus sont :

- aux régimes de basse température, pour les contributions thermiques à l'enthalpie, à l'entropie ou à l'énergie libre de Gibbs, nous proposons les facteurs d'échelle : $\lambda_{\text{B3LYP}} = 0.9679$, $\lambda_{\text{QCISD(T)}} = 0.9619$
- à toutes températures, pour les contributions thermiques à l'énergie interne et à la capacité calorifique à volume constant: $\lambda'_{\text{B3LYP}} = 1.0096$; $\lambda'_{\text{QCISD(T)}} = 1.0344$.

III.2.1.3 Les résultats pour ZrCl₄ et HfCl₄

Des facteurs d'échelle de fréquence pour les deux molécules, ZrCl₄ et HfCl₄, ont également été déterminés. Etant donnée la nature du spectre, qui contient un seul groupe de fréquences moyennes-basses, le décalage est quasiment uniforme par rapport à l'expérience. Par conséquent, nous avons utilisé la procédure « directe » décrite par Équation III-5, cela convient à toute application et indépendamment des conditions de température. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-9.

Comme prévu, le facteur d'échelle approche l'unité au fur et à mesure que la précision de la méthode augmente. L'anharmonicité ne joue pas un rôle significatif ici, les seules erreurs venant du remplacement des électrons de cœur des métaux de transition, Zr et Hf, par des pseudopotentiels quasi-relativistes. Ainsi, on peut expliquer les différences légèrement plus grandes pour HfCl₄, où un nombre plus important d'électrons de cœur (60) sont traités par l'approche ECP (Effective Core Potential).

Tableau III-9: Facteurs d'échelle et écart type des erreurs (rms) pour ZrCl₄ et HfCl₄. Dans la nomenclature du modèle, « Base1 » correspond aux métaux de transition Zr et Hf, et « Base2 » correspond aux Cl. Une seule base est marquée pour les bases d'Ahlrichs uniformément applicables.

Modèle (Méthode/Base1,Base2)	Facteurs d'échelle			
	ZrCl ₄	rms/cm ⁻¹	HfCl ₄	rms/cm ⁻¹
B3LYP/TZVP*,TZVP	1.0161	4.66	1.0265	4.50
B3LYP/TZVP*,cc-pVTZ	1.0105	3.61	1.0230	3.74
B3LYP/TZVP*,TZVPPP	1.0071	4.24	1.0215	4.28
B3LYP/TZVP	1.0267	4.21	1.0388	4.31
B3LYP/TZVPP,cc-pVTZ	1.0150	3.00	1.0263	3.73
B3LYP/TZVPP	1.0137	3.28	1.0237	3.85
B3LYP/TZVPP,TZVPPP	1.0081	3.64	1.0199	4.07
QCISD(T)/TZVP*,TZVP	1.0039	6.10	1.0051	4.29
CCSD(T)/TZVP*,TZVP	0.9981	5.83	1.0027	4.35
CCSD(T)/TZVPP	0.9870	3.77	0.9944	4.90

* - Les bases TZVP de Stuttgart : (Zr) ecp-28-mwb (8s, 7p, 6d) / [6s, 5p, 3d] et (Hf) ecp-60-mwb (8s, 7p, 6d) / [6s, 5p, 3d] de Ref. [147] sont utilisées dans le package Gaussian 03. Elles sont similaires avec TZVP d'Ahlrichs [144].

III.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude méthodologique très détaillée des propriétés structurales et vibrationnelles des états fondamentaux des molécules TMA, $ZrCl_4$ et $HfCl_4$. Ces molécules sont des précurseurs les plus souvent utilisés dans la croissance par ALD des oxydes Al_2O_3 , ZrO_2 et HfO_2 , respectivement. Nous avons également effectué une comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales qui sont disponibles pour les trois molécules.

La précision de la méthode B3LYP, dans la catégorie hybride DFT, est démontrée par son excellent accord, à la fois au niveau structural (statique), que vibrationnel (dynamique), avec les méthodes de calcul *ab initio* considérées comme des méthodes de référence, CCSD(T) et QCISD(T), dans la catégorie post-HF.

La qualité de la base TZVP d'Ahlrichs, dans la catégorie triple- ζ étendue avec fonctions de polarisation, a été aussi testée et validée comme très acceptable par une étude menée par l'augmentation systématique de la taille de la base. En particulier, nous avons démontré que les effets des fonctions de polarisation sont importants pour obtenir une très grande précision au niveau des longueurs des liaisons entre les atomes lourds.

Nous avons aussi étudié, pour la première fois à notre connaissance, les détails des mouvements fortement anharmoniques de type rotation gênée de rotateurs méthyles dans le monomère de TMA. Les approches successives, proposées pour le découplage des rotateurs, nous ont permis de mettre en évidence une vision complète des interactions entre les rotations internes de groupes CH_3 dans TMA. Nous avons démontré que le couplage entre les trois rotations est significatif, en mesurant les effets sur les barrières énergétiques des rotations et sur la forme des profils de potentiel. Cela nous a permis d'estimer les populations des espèces en rotation rapide, qui s'élèvent à plus de 90% pour les températures spécifiques de l'ALD. Nous avons aussi expliqué les différences entre les données expérimentales et nos calculs par les effets de distorsion centrifuge des liaisons C-H dans TMA.

Nous avons enfin déterminé, pour chacune des trois molécules, des facteurs d'échelle des fréquences harmoniques en utilisant des méthodes de moindres-carrés. En particulier pour TMA, les ajustements doivent être déterminés en fonction des applications envisagées et des domaines de température. Les facteurs que nous avons déterminés serviront à calculer plus précisément les propriétés thermodynamiques, en donnant accès aux savoir-détails des réactions intervenant en phase gazeuse et (implicitement) en surface, pour une meilleure maîtrise des cycles ALD.

Chapitre IV

IV Etude des réactions des précurseurs gazeuses avec l'eau

IV.1 Introduction

Dans le contexte de l'ALD, l'étude des réactions en phase gazeuse est importante de deux points de vue. Premièrement c'est l'intérêt directement lié au processus de la croissance par ALD. Même si cette technique, décrite en détail dans le Chapitre I, est idéalement conçue pour que les périodes d'injection des précurseurs métalliques et de l'eau soient bien séparées par des périodes de purge, pour éviter toute interaction entre les précurseurs métalliques et l'eau résiduelle dans la chambre, dans la pratique les choses ne se passent pas totalement comme prévu. En effet, il reste certainement dans l'enceinte, des molécules d'eau qui proviennent des cycles antérieurs d'hydrolyse, et donc une probabilité non négligeable de l'existence de ce type d'interaction. Ainsi, des études expérimentales [165] ont démontré que, dans certaines conditions, les réactions en phase gazeuse peuvent être valorisées de façon à mieux contrôler le taux de croissance avec l'idée d'obtenir une vitesse de dépôt plus uniforme dans le temps. Dans ce contexte, une étude quantique qui apporte des précisions sur les cinétiques de ces réactions en phase gazeuse est très utile.

Deuxièmement, il y a aussi un intérêt stratégique du point de vue de la modélisation, car ces calculs nous donnent une première idée sur les mécanismes de la réactivité chimique de l'eau à la surface, pendant les périodes d'injection de l'eau (hydrolyse).

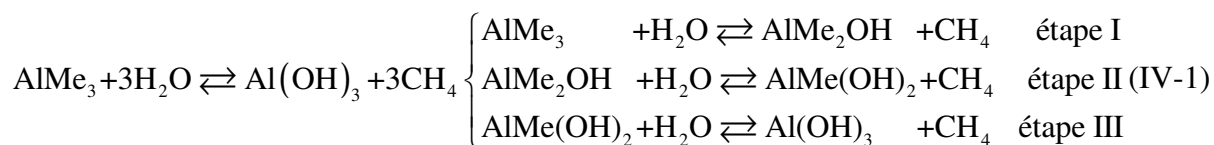
Nous allons montrer dans ce chapitre comment les résultats en phase gazeuse peuvent être valorisés comme des indices qualitatifs, pour mieux commencer l'étude des réactions en surface. Ainsi, nous allons présenter en détail l'hydrolyse de chacun des trois précurseurs suite aux interactions avec l'eau dans la phase gazeuse de la chambre du réacteur ALD. Les conclusions sur les réactions d'hydrolyse sont données dans la partie finale de ce chapitre.

IV.2 Mécanismes de réaction avec l'eau dans la phase gazeuse

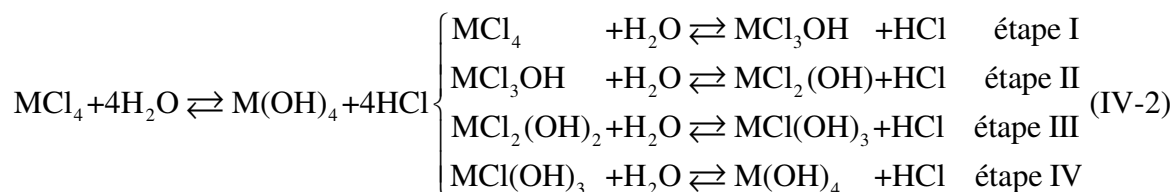
Nous allons étudier dans cette partie les réactions de chacune des trois molécules précurseur d'oxydes avec les molécules d'eau. L'eau résiduelle dans la chambre de réaction peut, en principe, réagir avec les vapeurs des précurseurs qui y sont injectées durant chaque cycle ALD : on peut imaginer qu'une partie des molécules introduites dans le réacteur ALD accroche sur leurs chemins plusieurs fois une molécule d'eau, ou même plusieurs en même temps ⁴², avant d'arriver à la surface du substrat Si/SiO₂. Etant donnée la très faible quantité

⁴² En même temps ou simultané signifie dans l'échelle de temps comparable avec la durée d'une réaction élémentaire IV-1 ou IV-2.

de l'eau, les réactions simultanées⁴² avec plusieurs molécules d'eau sont très peu probables. Nous les négligerons dans cette étude. Nous avons proposé, comme modèle pour l'hydrolyse, des cycles successifs de réactions représentées dans les équations suivantes :



où « Me » désigne le groupe méthyle, CH₃, et



où « M » désigne l'élément métallique Zr ou Hf.

Il s'agit donc de chaînes de réactions élémentaires : 3 pour le cas de TMA, et 4 pour Zr et Hf. Chaque étape concerne le remplacement d'un ligand du précurseur (CH₃ pour TMA et Cl pour Zr et Hf) par un brin hydroxyle, OH. Nous allons les détailler une par une dans les sections suivantes, et pour chacune des trois molécules précurseurs.

IV.2.1 Les résultats pour TMA

Nous avons étudié les conformations structurales des espèces impliquées tout au long de la chaîne de réactions de TMA avec de molécules d'eau (une seule un même temps) dans la phase gazeuse. Comme nous allons le démontrer par la suite, la prise en compte de la flexibilité, voire des rotations gênées et/ou inversions des ligands, reste une nécessité forte pour toutes les espèces impliquées dans la chaîne de réactions d'hydrolyse de TMA, tout comme c'était le cas pour son état fondamental discuté dans le chapitre III.

Nous avons dénombré six espèces possibles pouvant apparaître dans la chaîne de l'hydrolyse complète de TMA. Chacune d'entre elles possède plusieurs conformations. Ces espèces ainsi que leurs connexions, sont schématisées sur la Figure IV-1.



Figure IV-1: Le schéma complet des réactions dans l'hydrolyse de TMA en phase gazeuse. Ici on montre toutes les espèces (6 possibles) qui peuvent apparaître dans une séquence d'interactions successives avec trois molécules d'eau. Les produits résiduels (CH₄ ou H₂O, c'a-d autres que les espèces principales) dans chacune des réactions du schéma sont omis pour plus de clarté.

Par rapport à l'état fondamental de TMA, l'arrivée de H₂O fait en sorte que les conformations des espèces sont en général discernables les unes par rapport aux autres (au niveau structural et au niveau énergétique). La transition entre les espèces est en principe un processus réversible. La réversibilité est marquée dans la Figure IV-1 par des flèches à double direction. Nous commençons à gauche par une molécule de TMA et une molécule d'eau. Chacune des cinq espèces entrera en jeu au fur et à mesure. Si le temps est assez long, on peut s'attendre à un équilibre dynamique, dont la détermination des concentrations reste un problème à résoudre, comme nous allons le discuter dans la suite.

La description des diagrammes de structures géométriques et celles énergétiques

Sur les Figures IV-2, IV-3 et IV-4 nous montrons les détails de structures géométriques des espèces, groupées selon les trois étapes de l'hydrolyse. Les différentes conformations structurales sont données et mises en perspective par rapport aux molécules réactants (H₂O) et aux produits résiduels, CH₄. Les lignes de démarquage signifient l'absence d'interaction, en particulier la ligne pointillée démarque l'absence d'interaction avec H₂O et avec CH₄. Cela nous permet de visualiser et compter plus facilement les acteurs à chaque instant de l'évolution des réactions. Les valeurs des paramètres structuraux les plus significatifs, à suivre tout au long d'une réaction, sont indiquées pour chacune des espèces. De la même manière, le groupe de symétrie est lui aussi précisé lorsque différent de C₁.

La structure des liaisons correspondant à chaque espèce sur les Figures IV-2, IV-3 et IV-4, est représentée par le modèle optimal de Lewis, déterminé par l'analyse standard NBO⁴³. Le type de liaison donne une première information sur la redistribution de la densité électronique dans les systèmes.

La Figure IV-5 montre le diagramme des états fondamentaux électroniques pour toutes les espèces présentées dans les Figures IV-2, IV-3 et IV-4. Les énergies sont relatives à l'état R₁ dans la Figure IV-2. Les différences énergétiques sont mesurées par rapport au fond des puits de potentiel, et non par rapport à l'énergie vibrationnelle à 0 Kelvin (ZPVE – à savoir Zero Point Vibrational Energy). Pour mieux visualiser, chaque étape de l'hydrolyse est marquée par une couleur différente. Dans notre modèle de réaction, le système commence donc avec *n* molécules de H₂O dans l'état R₁ et finit avec *n*-3 molécules dans l'état P₃. Ainsi, à chaque état correspond la consommation d'une nouvelle molécule H₂O.

⁴³ L'analyse NBO est chargée de trouver la structure optimale de Lewis pour représenter la fonction d'onde moléculaire. Par « structure Lewis », nous entendons le modèle des paires mono-centriques d'électrons (lone-pairs), et des paires localisées d'électrons entre deux centres (liaisons bi-centriques), correspondant au diagramme familier de Lewis. Par structure « optimale » Lewis nous entendons l'ensemble des orbitales « naturelles » de liaisons (NBOs) – noyau, lone-pairs, liaisons - qui décrivent le pourcentage le plus élevé possible de la population électronique dans la molécule. Il faut prendre de précautions lorsqu'on interprète une telle analyse de liaisons. Si la population qui ne cadre pas avec le modèle de Lewis (appelée non-Lewis) est significative (> 1%) et il existe une discordance (apparente) claire entre la symétrie de la molécule et la distribution des types de liaisons, une représentation par une seule forme Lewis n'est pas satisfaisante, et peut mener à des confusions. Généralement, et en particulier pour les cas des complexes à base d'Hafnium et Zirconium, le formalisme de résonances (E.D. Glendening and F. Weinhold, *J. Comp. Chem.*, **19**, 593-609 (1998) ; **19** 628-646 (1998)) est plus approprié. Cela implique une représentation de la structure des liaisons par une ensemble de formes de Lewis, qui ont chacune leur coefficient pondérateur. Pour une molécule comme HCl, il y a une forme Lewis dont le coefficient est 1, car HCl a une structure 100% covalente. Cela n'est pas le cas de systèmes à base de métaux de transition (Zr et Hf) comme nous allons le discuter dans la section consacrée à l'analyse NBO des espèces hydroxylées des deux chlorures, ZrCl₄ et HfCl₄.

IV.2.1.1 La première étape d'hydrolyse de TMA

Dans un premier temps, on peut imaginer que l'interaction du monomère TMA avec une molécule d'eau commence à partir de R_1 , où TMA et H_2O sont séparées par une distance suffisamment grande et donc sans aucune interaction, (signalé dans la figure par la ligne pointillée), jusqu'à P_1 , où le premier ligand CH_3 est remplacé par un ligand OH. CH_4 est ainsi libéré en tant que produit résiduel. Les états intermédiaires sont : un complexe C_1 et un état de transition T_1 (voir la Figure IV-2).

La formation du complexe C_1 est exothermique de -0.63 eV. Avec l'arrivée de H_2O , les liaisons Al-C sont allongées de 0.008 à 0.019 Å. Ensuite le système traverse une barrière de potentiel de $\Delta E^\ddagger = 0.69$ eV pour arriver à la formation du premier produit de réaction P_1 et du résidu CH_4 .

La structure de transition est caractérisée par un allongement de la liaison OH jusqu'à 1.186 Å liée au rapprochement du proton du groupe CH_3 à une distance critique de 1.497 Å (voir Figure IV-2). Le bilan énergétique total de cette réaction est de $\Delta E_1 = -1.60$ eV, cela démontre une forte exothermicité de la réaction.

Ensuite le complexe $Al(CH_3)_2OH$ peut en principe évoluer à travers un chemin endothermique pour évacuer un deuxième brin CH_3 , comme résultat de l'interaction directe entre le brin OH et un brin CH_3 . La barrière de potentiel est très élevée, $+2.8$ eV, et le système se stabilise avec seulement -0.8 eV après la séparation du résidu CH_4 . Ainsi, le bilan énergétique de ce pas secondaire $P_1 \rightarrow P_{1b}$ est de $+1.18$ eV (endothermique). Globalement, la distance énergétique entre R_1 et P_{1b} est de seulement $\Delta E_{1b} = +0.41$ eV. Néanmoins, étant donnée la très haute barrière de potentiel, T_{1b} , on s'attend à une très faible probabilité pour l'apparition des espèces $OAICH_3$.

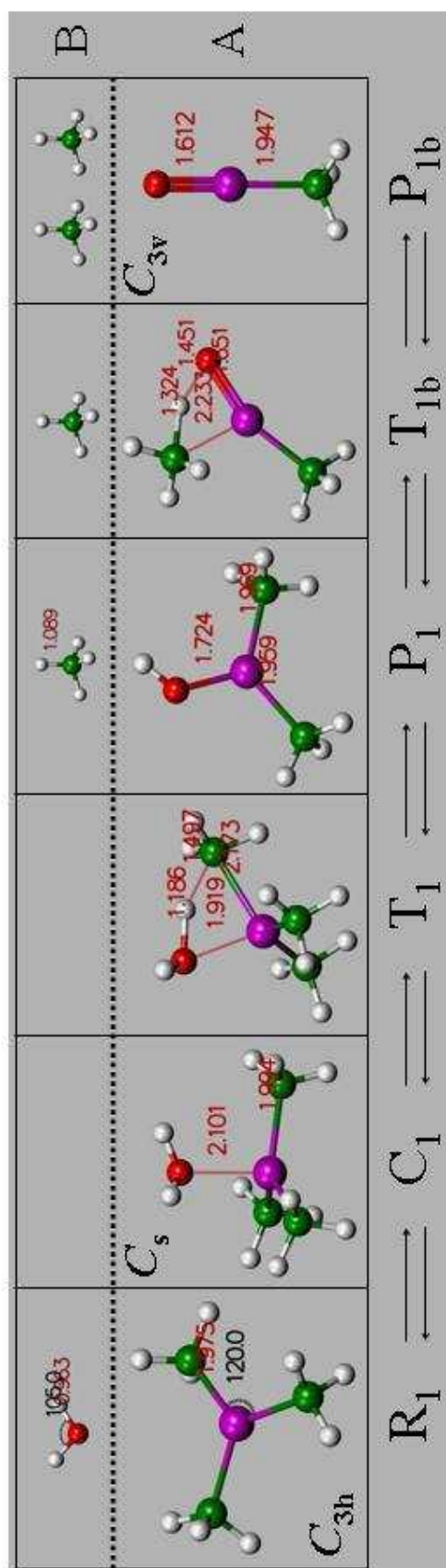


Figure IV-2 : Espèces impliquées dans la première étape (Equation IV-1, I) des réactions d'hydrolyse de TMA. (A) conformations structurales des espèces. (B) résidus : entrée (H_2O) /sortie (CH_4).

IV.2.1.2 La deuxième étape d'hydrolyse de TMA

Dans un deuxième temps nous allons suivre l'évolution du produit de la première hydrolyse $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, P_1 dans la Figure IV-2 ou R_2 dans la Figure IV-3, lors d'une interaction avec une deuxième molécule H_2O . Le complexe formé C_2 traverse ensuite un état de transition, T_2 , jusqu'à la formation de P_2 , et la séparation du deuxième produit CH_4 résiduel. Cette réaction élémentaire est aussi fortement exothermique, $\Delta E_2 = -1.52$ eV.

L'arrivée de H_2O augmente de nouveau la longueur des liaisons Al-C de 0.008 à 0.015 Å. Cette fois, par contre, la liaison Al-O est plus courte de 0.05 Å par rapport au complexe C_1 , et le groupe HOH forme une liaison hydrogène avec le brin -OH. L'analyse NBO nous confirme la présence d'une liaison covalente Al-C (une discussion plus détaillée sur la nature des interactions dans les complexes est présentée dans [166]).

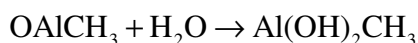
La géométrie de transition vers le produit P_2 est caractérisée par les distances critiques $d(\text{O}-\text{H})=1.199$ Å et $d(\text{C}-\text{H})=1.486$ Å. La barrière de potentiel pour former P_2 est plus élevée, $E_a = 0.83$ eV, par rapport à la première hydrolyse. Cela est en accord avec le renforcement des liaisons Al-C, qui se traduit par une réduction en longueur d'environ 0.02 Å en passant de C_1 à C_2 . Il y a aussi un facteur intéressant à remarquer dans cette réaction élémentaire. Il s'agit de la transition T_{22} : en effet dans le complexe C_1 le transfert de proton entre HOH et le ligand $-\text{OH}^{\text{m}44}$ s'effectue avec une consommation énergétique assez faible, 0.3 eV.

La structure finale est indiscernable de la symétrie à l'origine. Si on juge que la barrière de T_2 est d'environ trois fois plus élevée que celle de T_{22} , on peut s'attendre à un va et vient fréquent du proton de H_2O à OH, avant que l'état de transition T_2 ne soit franchi. Donc ce passage par T_{22} peut être considéré comme un piège qui va ralentir la seconde hydrolyse.

Comme pour le cas de P_1 , nous avons aussi étudié l'éventualité que le produit final P_2 évolue avec une deuxième évacuation de CH_4 , due à l'interaction entre le seul groupe CH_3 resté dans la molécule, et un de deux brins OH. La transition par T_{2b} est très difficile, car la barrière énergétique est très élevée, 3.0 eV, et que la stabilisation du système par la séparation de CH_4 est relativement faible (-0.57 eV). Même si le système dans cet état P_{2b} est plus stable par rapport à R_1 avec $\Delta E_{2b} = -0.68$ eV, la probabilité d'appariation de l'espèce $\text{OAl}(\text{OH})$ sera très marginale dans les conditions standard de l'ALD.

On remarque aussi que l'interaction entre les deux brins OH peut conduire à la formation du P_{1b} , discuté dans la première étape de l'hydrolyse. Néanmoins cette espèce est très instable, donnant lieu à une réaction extrêmement endothermique +3.52 eV. Dans le sens inverse, la réaction

⁴⁴ Dans la littérature (le domaine de la chimie) ce type de réaction est connu sous le nom de « hydrogen atom abstraction ». En particulier, la réaction $\text{HO} + \text{HOH} \rightarrow \text{HOH} + \text{OH}$ a été très étudiée, à la fois théoriquement et expérimentalement. La barrière énergétique pour cette réaction, calculée très précisément par Uchimaru et. al. (T. Uchimaru, AK. Chandra, S.Tsuzuki, M. Sugie, A. Sekiya, *J. Comp. Chem.* **24**, 1538 (2003)), est estimée à 7.8 kcal/mol (0.34 eV), donc assez proche de la valeur obtenue dans nos calculs. Néanmoins, il faut tenir compte du fait que les deux réactions ne sont pas tout à fait similaires, les ligands -OH dans les complexes que nous étudions ici, ne sont pas des radicaux ; alors que -OH, lors qu'il est libre, est un radical (doublet).



est très exothermique, ce qui implique une durée de vie très courte pour l'espèce OAlCH_3 .

IV.2.1.3 La troisième étape d'hydrolyse de TMA

La troisième étape d'hydrolyse concerne la réaction de $\text{Al(OH)}_2\text{CH}_3$, P_2/R_3 dans les Figure IV-4, avec une molécule H_2O . Le complexe ainsi formé $\text{AlCH}_3(\text{OH})_2(\text{OH}_2)$ a deux conformations stables : C_3 et C'_3 dans la . Les deux diffèrent par l'orientation du groupe HOH par rapport aux brins $-\text{CH}_3$ et $-\text{OH}$: C_3 est plus stable, il présente deux liaisons hydrogène avec les deux brins $-\text{OH}$, alors que dans C'_3 le groupe HOH est orienté vers le groupe CH_3 et forme en conséquence une seule liaison hydrogène, ce qui le rend moins stable (de 0.08 eV) par rapport à la première conformation.

Ensuite la conformation la moins stable est susceptible de traverser une barrière de potentiel, T_3 , de 0.91 eV, qui stabilise définitivement le système, tout en formant le produit final Al(OH)_3 et en libérant le dernier groupe méthyle via un résidu CH_4 . Le système est ainsi stabilisé de -1.387 eV par rapport au début de la troisième étape, et de $\Delta E_3 = -4.50$ eV par rapport au repère d'origine ($\text{TMA} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$). Globalement on voit que la réaction complète d'hydrolyse est très exothermique ce qui peut entraîner des effets thermiques sur les réactions en surface, difficiles à apprécier à ce stade d'étude.

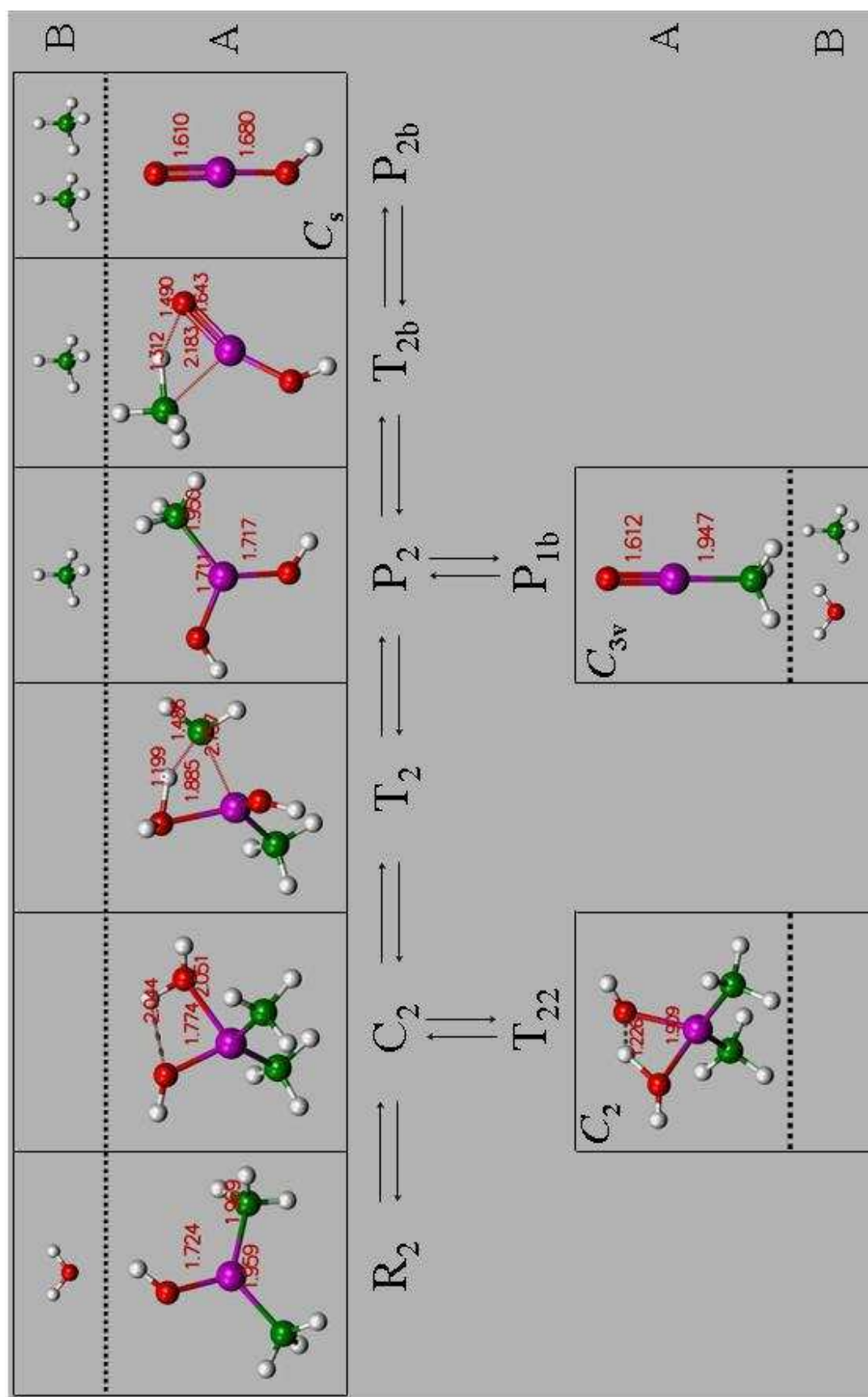


Figure IV-3: Espèces impliquées dans la deuxième étape (Equation IV-1, II) des réactions d'hydrolyse de TMA. (A) conformations structurales des espèces. (B) résidus : entrée (H_2O) / sortie (CH_4).

En effet il y a une probabilité non-négligeable que le système, une fois arrivé dans une des deux conformations, C_3 ou C'_3 , reste piégés et bascule entre les deux conformations pour une durée assez longue (par rapport à un cycle ALD). Il y a deux principales raisons qui nous amènent à cette conclusion.

La première concerne le nombre élevé de chemins entre les deux états : nous en avons trouvé cinq (voir le zoom sur la Figure IV-5) et nous ne pouvons pas garantir avec certitude qu'il n'y en a pas d'autres :

- le plus économique est par un mouvement de torsion d'un seul brin -OH du même groupe (inversion), qui exige de surmonter une barrière de 0.12 eV.
- ensuite, par la rotation interne du groupe HOH ensemble, dont la barrière est de 0.15 eV.
- le troisième concerne deux boucles, une pour chaque conformation : $C_3 \rightarrow T_{33} \rightarrow C_3$ et $C'_3 \rightarrow T'_{33} \rightarrow C'_3$. Au premier abord, les deux chemins réactionnels paraissent bizarres. Pour mieux comprendre ce type de chemin, il faut se reporter à la Figure IV-6. Nous avons numéroté ici les atomes directement impliqués dans la réaction $C_3 \rightarrow T_{33} \rightarrow C_3$. Les oxygènes « 2 » et « 3 » échangent le proton « 1 » et l'état final est quantiquement indiscernable par rapport à l'origine.
- le dernier est un chemin composé $C_3 \rightarrow T_{33} \rightarrow T'_{33} \rightarrow C'_3$ qui engage le franchissement de plusieurs barrières. La barrière T_3 du côté C_3 , est de 0.4 eV, et la barrière T'_{33} du côté C'_3 , est de 0.3 eV (voir zoom de la Figure IV-5). Les deux états de transition, T_{33} et T'_{33} , sont eux aussi connectés par des mouvements anharmoniques des brins -OH extérieurs, de type inversion⁴⁵, et les barrières de potentiel⁴⁶ de ces inversions sont de 0.056 eV ($T_{33} \rightarrow T'_{33}$) et 0.079 eV ($T'_{33} \rightarrow T_{33}$). Néanmoins, ce chemin de réaction est moins probable que les premiers: i) il est composé de trois réactions élémentaires, dont la probabilité d'enchaînement est faible ; ii) les barrières impliquées, T_{33} et T'_{33} , sont au minimum 2.5 fois et, respectivement, 4 fois plus élevées par rapport aux barrières de rotation-inversion qui font le passage direct entre C_3 et C'_3 .

La deuxième raison, est que cette multitude d'états sont liés entre eux par des barrières de transition en général faibles. Les plus importantes d'entre elles, T_{33} et T'_{33} , sont en moyenne 3 et 4 fois plus faibles, respectivement, que les barrières exigées pour s'échapper du piège. L'ensemble de ces deux conditions fait qu'il est très probable que le système dépense son énergie pour jongler à l'intérieur du piège plutôt que d'y échapper. Par conséquent, nous estimons une durée de vie significative pour ce piège.

⁴⁵ L'inversion se produit par rapport au plan $[O^1AlO^2]$, où O^1 et O^2 sont les oxygènes des groupes $OH \cdots H-OH$ qui échangent le proton entre eux. Les brins extérieurs peuvent osciller d'un côté et de l'autre du plan.

⁴⁶ Du point de vue mathématique, les états correspondant à ces barrières se distinguent des états de transitions dans la théorie des réactions, par le fait qu'ils sont points d'inflexion de second ordre (deux courbures négatives du potentiel).

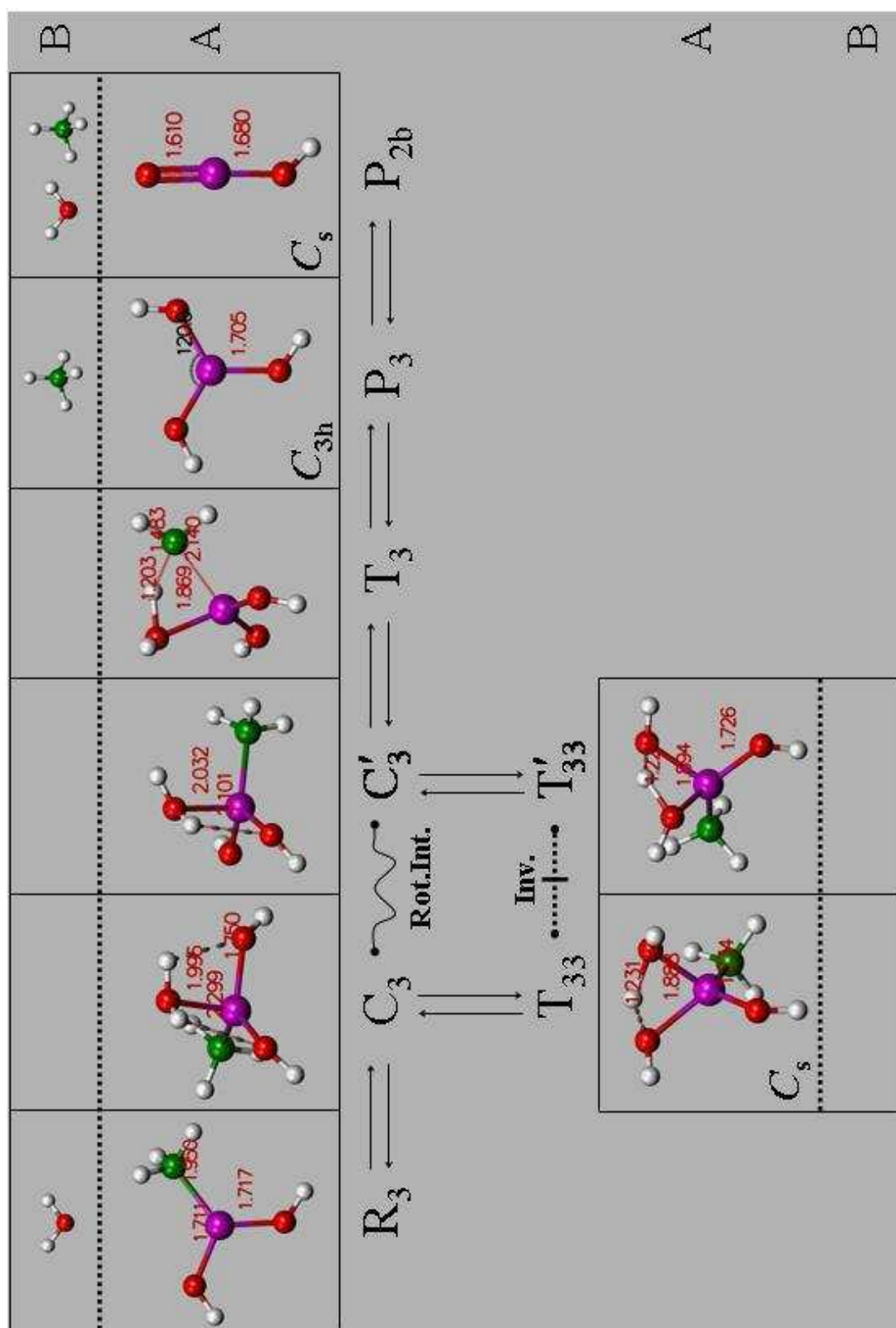


Figure IV-4 : Espèces impliquées dans la troisième étape (Equation IV-1, III) des réactions d'hydrolyse de TMA. (A) conformations structurales des espèces. (B) résidus : entré (H_2O) /sortie (CH_4).

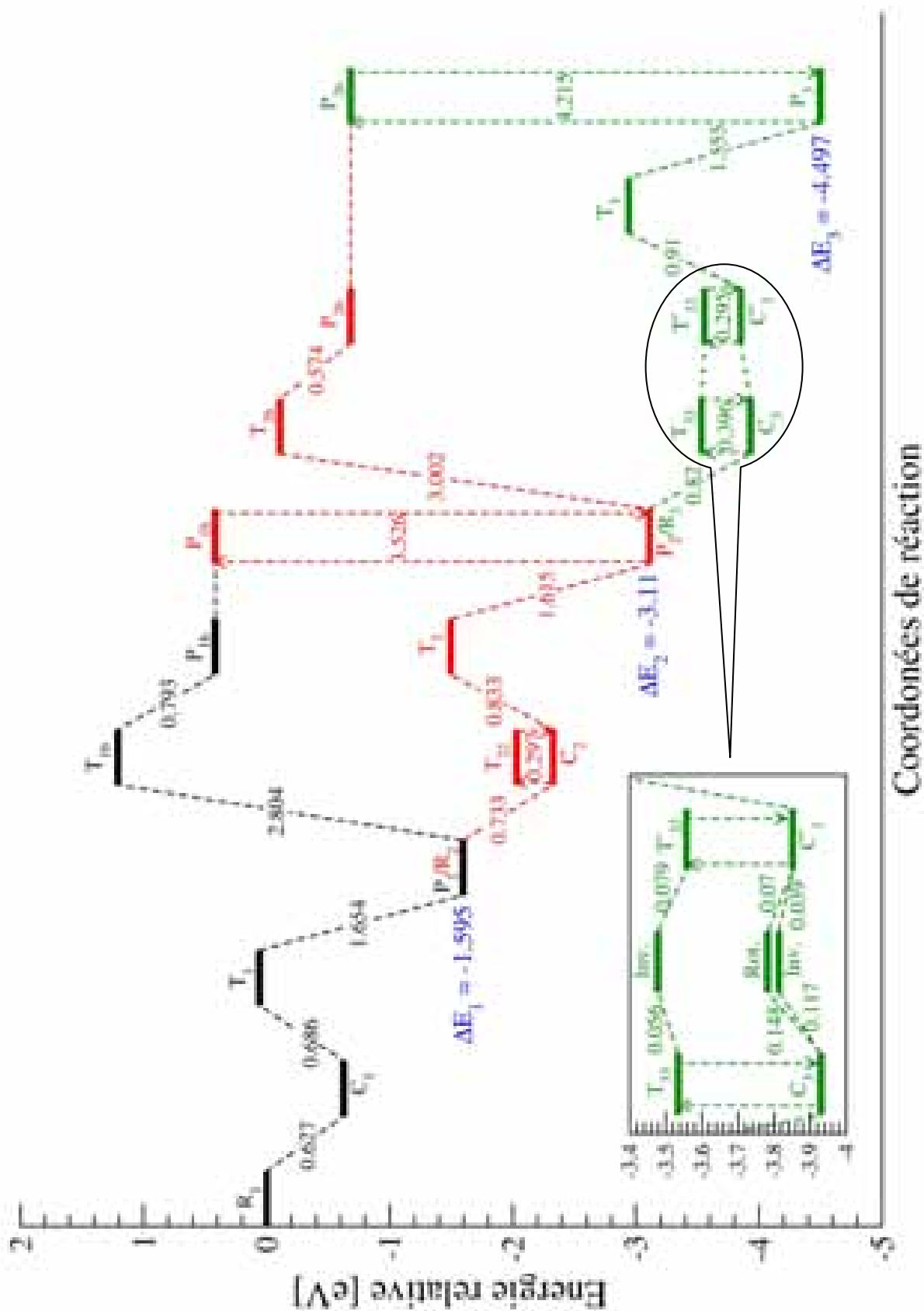


Figure IV-5: Diagramme énergétique de l'hydrolyse de TMA dans le cadre du mécanisme de réaction en trois étapes (I en noir, II en rouge, III en verte), décrites par les Equations IV-1. Le diagramme montre aussi les continuations possibles dans chacune des trois étapes vers les produits secondaires, voir le texte pour les détails.

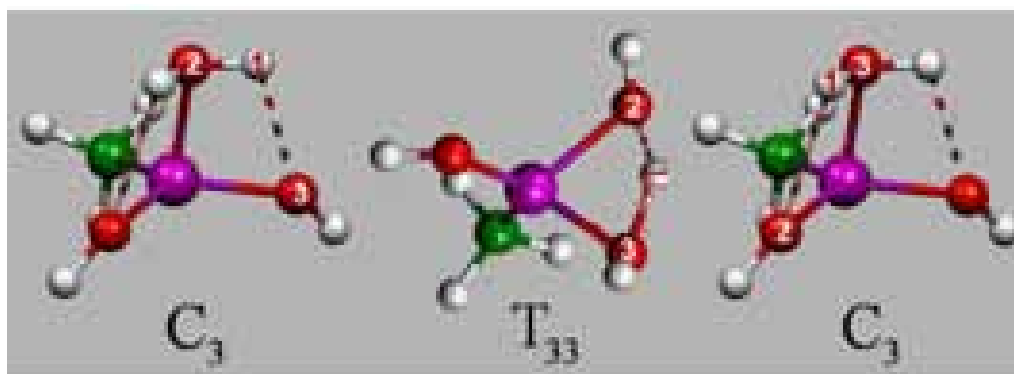


Figure IV-6 : Détails géométriques du chemin réactionnel $C_3 \rightarrow T_{33} \rightarrow C_3$.

Une analyse très détaillée des profils de la surface du potentiel de tous les mouvements anharmoniques des complexes C_i , $i = 1 \dots 3$, sera présentée dans [166]).

Pour finir nous allons remarquer que la réaction entre les brins OH de produit final, $Al(OH)_3$, avec libération de H_2O est un processus en principe possible, mais très improbable : la passage de $P_{2b} \rightarrow P_3$ est une réaction directe sans barrière et extrêmement exothermique, ce qui fait que la réaction inverse exige une énergie d'au moins 4.21 eV pour se produire. On peut donc conclure que l'espèce $OAlOH$, tout comme c'était le cas pour $OAlCH_3$, a une durée de vie pratiquement négligeable.

IV.2.1.4 Discussion sur les résultats de l'hydrolyse de TMA

On peut conclure que la réaction d'hydrolyse de TMA est très exothermique. Son bilan énergétique est composé de trois étapes comme indiqué dans la Figure IV-7. Nous avons aussi déterminé les corrections apportées en tenant compte de l'énergie des vibrations à 0 Kelvin qui sont incluses dans la Figure IV-7.

Pourtant la probabilité qu'une molécule TMA arrive à la surface complètement hydroxylé, $Al(OH)_3$ dans un temps comparable à un cycle ALD, est assez faible. Cela est dû à plusieurs facteurs, que nous allons expliciter dans la suite.

Le plus important est probablement la présence des pièges, créés par l'échange de proton dans les deux dernières étapes d'hydrolyse. En particulier, le piège dans la dernière étape, semble encore plus difficile à échapper que celui de la seconde étape. Car il contient deux types d'échange possibles, et à cela on ajoute les chemins multiples de connexion à la fois entre les conformations les plus stables, C_3 et C'_3 , et entre les états des transitions piège, T_{33} et T'_{33} .

Ensuite ce sont les barrières de transition principales (par cela nous entendons celles qui font effectivement le remplacement des ligands $-CH_3$ par $-OH$), qui sont assez élevées (0.6 à 0.9 eV), en augmentation à chacune des étapes d'hydrolyse.

Enfin, le contexte de notre étude, c'est à dire lorsque la pression de l'eau (résiduelle) dans la chambre de réaction est très faible, (< 1 mPa) l'énergie dégagée suite à l'hydrolyse de TMA ne conduira pas à des changements importants au niveau des réactions en surface. Cette énergie sera partagée entre les produits réactives à la surface, $Al(OH)_x(CH_3)_{3-x}$, et les résidus inertes de méthane, CH_4 .

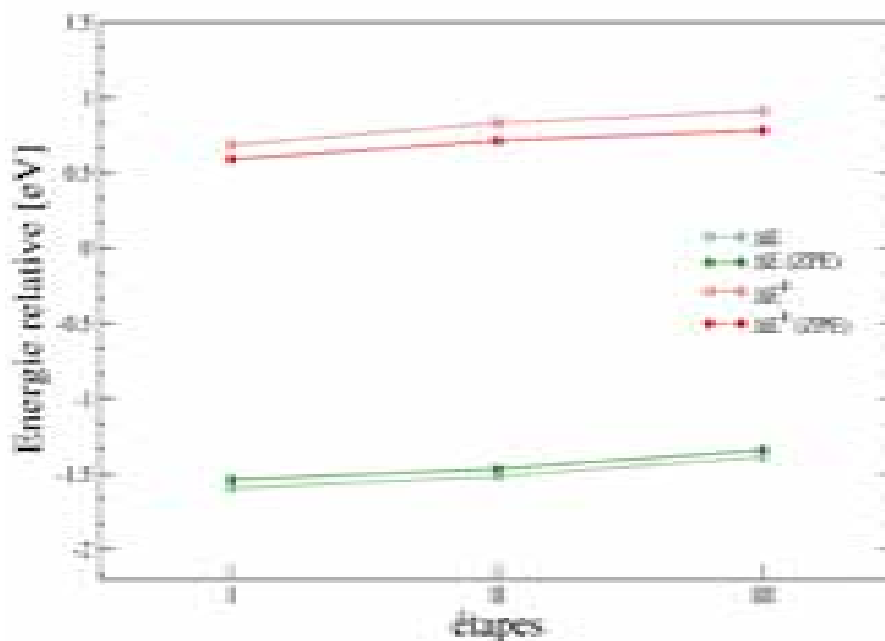


Figure IV-7 : Bilan énergétique de l'hydrolyse de TMA. Les valeurs correspondent aux énergies de réaction (en vert) et leurs barrières énergétiques principales (en rouge) dans chacune des trios étapes de l'hydrolyse. Les valeurs sont données avec (modèles blancs) et sans les corrections de l'énergie de vibrations à 0 Kelvin (ZVPE) (modèles remplis).

Il y a aussi une faible probabilité que cette énergie soit redistribuée dans les vapeurs pendant les quelques secondes du cycle ALD, car les pressions (concentrations) sont assez faibles (environ 1 Torr pour TMA et moins de 1 mPa pour l'eau [165]) ce qui implique des probabilités très réduites pour les collisions entre les espèces présentes dans la phase gazeuse. En principe le partage de l'énergie dégagée entre les produits $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{CH}_3)_{3-x}$ et CH_4 se fait selon le principe de l'équipartition sur tous les degrés de liberté dont l'énergie a une forme quadratique en Δx , y compris la translation, la rotation, et les degrés de liberté internes : vibrations harmoniques, mais pas les anharmoniques⁴⁷ : rotations internes gênées, inversions etc.

En jugeant exclusivement par rapport aux mécanismes de réaction avec l'eau IV-1 et IV-2, on peut prévoir qu'une partie très limitée de précurseurs arriva totalement hydrolysée à la surface, dans des états vibrationnels (et de rotation/inversion internes) excités, avec des énergies cinétiques supérieures à la moyenne dictée par les paramètres thermodynamiques (pressions partielles et température) d'ALD.

En effet il y a une probabilité significative pour que les interactions de TMA avec l'eau résiduelle ne finissent pas au cours d'un semicycle ALD. Autrement dit, pendant le semicycle de TMA, l'eau résiduelle peut se fixer sur les molécules de TMA, en arrivant à la surface sous la forme de complexes C_i plutôt que sous la forme de produits P_i déjà formés. La séparation complète de CH_4 peut avoir lieu bien plus tard, pendant le deuxième semicycle ALD (hydrolyse en surface) ou encore dans les cycles ultérieurs. Mais quelle que soit la nature des précurseurs arrivant sur la surface, C_i ou bien P_i , $i = 1$ à 3, la formation de nouvelles couches

⁴⁷ Pourtant, pour le gaz de TMA monomérique, aux températures spécifiques pour ALD (300 °C), nous avons montré dans le chapitre III que les barrières de rotation sont très faibles par rapport à $k_B T$. Par conséquent, le traitement des rotations internes des méthyles à l'instar des rotations libres est acceptable. Dans ce cas, le théorème de l'équipartition de l'énergie reste valable pour tous les degrés de liberté.

d'oxyde d'aluminium sera accrue par la présence des brins hydroxyles déjà formés dans le semicycle de TMA, ou potentiellement formé suite à l'arrivée sous forme de complexes C_i .

On peut aussi souligner que la réactivité à la surface de précurseurs dégradés sera modifiée. Lorsque la pression de l'eau résiduelle est préservée dans la chambre de réactions entre le cycle d'injection de H_2O et TMA, le taux de la croissance dans la phase initiale du dépôt est légèrement augmenté. Ce phénomène a été interprété comme une superposition du procédé CVD classique sur le dépôt contrôlé par ALD [165,167,168]. Cette technique de « pre-hydrolysatation » peut aussi fournir une constance dans la vitesse de la croissance, car l'eau résiduelle contribue en quelque sorte à engendrer un tampon (réservoir) de brins -OH.

Il faut néanmoins considérer les conséquences négatives. Dans leurs expériences, Ott. et al. [165] ont obtenu empiriquement une valeur critique maximale pour la pression partielle de l'eau résiduelle, de 0.5 mPa. Une réponse exacte à ce problème ne peut pas être donnée sans la connaissance profonde de la cinétique des réactions dans la phase gazeuse (n'excluant pas l'importance des aspects réactionnels liés à la surface). Cela exige les calculs précis quantiques des propriétés thermodynamiques par le biais des fonctions de partition. Comme nous l'avons vu, les espèces étudiées sont des molécules très flexibles qui contiennent des rotations internes des groupes méthyle et eau. Dans la section 1.2.4 du chapitre II, nous avons souligné que, dans le cadre d'une analyse harmonique, elles correspondent aux valeurs de vibration bien plus petites que celles qui émanent d'autres degrés de liberté internes, telles que les élongations ou les flexions. Pour cette raison, les rotations internes apportent d'habitude une contribution majeure à l'entropie totale du mouvement moléculaire interne.

Des erreurs significatives peuvent apparaître si l'approximation harmonique est utilisée dans le calcul de la fonction de partition en particulier pour les basses fréquences qui représentent des rotations internes (ou d'inversions) gênées. Même si les premiers travaux ont été réalisés dans les années 30 et 40 [169], le sujet reste aujourd'hui très actuel et très difficile à traiter. En ce sens, des efforts considérables ont été consacrés au cours de la dernière décennie pour le développement de méthodes d'évaluation de l'entropie conformationnelle des macromolécules [170,171,172,173,174]. Considérant nos objectifs généraux, notre volonté n'est pas de poursuivre plus avant cette problématique.

Néanmoins, même à ce stade des études, nous pouvons faire quelques remarques d'ordre qualitative sur les effets négatifs possibles découlant d'une augmentation supplémentaire de la pression partielle de l'eau résiduelle dans la chambre de réactions. Il faut savoir que, en principe, les réactions avec l'eau peuvent continuer, car $Al(OH)_3$ reste toujours un système non-saturé à 100% (un fort acide). Il existe des espèces encore plus stables, comme par exemple $Al(OH)_3OH_2$, qui est un complexe formé suite à l'interaction du $Al(OH)_3$ avec H_2O , et dont l'exothermicité s'élève à $\Delta E = -1.06$ eV (avec la correction ZVPE).

La formation de ce dernier complexe n'est pas très favorable pour le dépôt, car il constitue un système pratiquement inerte et ne réagira pas facilement avec les sites réactives $\parallel-OH(s)$ ⁴⁸ sur la surface. Il faut noter que, dans l'hypothèse de conditions de pression élevée, il y a aussi la possibilité que les produits complètement hydrolysés $Al(OH)_3$ réagissent avec les

⁴⁸ Nous allons différencier les espèces sur la surface de celles de la phase gazeuse (g) par un « \parallel » et/ou (s), telles que les terminaisons actives $\parallel-OH$ ou inertes $\parallel-H$ sur un substrat SiO_2

terminaisons $\parallel\text{-H(s)}$ et $\parallel\text{-OH(s)}$ de la surface en produisant des $\text{Al(OH)}_3\text{OH}_2$ ⁴⁹ et, par conséquent, la disparition de sites actifs. Dans ce cas, les effets d'exothermicité de l'hydrolyse ne sont plus négligeables et avec des conséquences négatives sur la cinétique de formation des complexes sur la surface, voire même la désorption massive des sites réactifs ou des complexes déjà formés suite aux collisions très fortes avec les molécules de la phase gazeuse.

IV.2.2 Les résultats pour ZrCl_4 et HfCl_4

Dans la première partie du chapitre, nous avons vu que les caractéristiques structurales et vibrationnelles des deux chlorures ZrCl_4 et HfCl_4 sont très semblables. On s'attend à ce que leurs caractéristiques chimiques dans les réactions avec H_2O aient aussi beaucoup de points communs. Dans cette section nous allons étudier parallèlement la réaction d'hydrolyse des deux précurseurs.

La description des diagrammes de structures géométriques et celles énergétiques

Sur la Figure IV-8 et la Figure IV-9 nous montrons les espèces qui font partie d'une première étape de l'hydrolyse de chacun des deux chlorures. Nous avons gardé les mêmes règles décrites dans la section antérieure pour le cas de TMA : Les conformations structurales des espèces sont indiquées par rapport au réactif H_2O et au produit résiduel, HCl . Les lignes de séparation signifient l'absence d'interaction. En particulier la ligne pointillée marque l'absence d'interaction avec H_2O et avec HCl . Les valeurs des paramètres structuraux les plus significatifs sont donnés pour chaque espèce. On indique aussi leur groupe de symétrie s'il est différent de C_1 . La coordination des structures correspond aux formes naturelles de Lewis déterminées par l'analyse NBO (voir chapitre II pour les détails).

La Figure IV-10 et la Figure IV-11 montrent les diagrammes des états électroniques fondamentaux pendant l'évolution des réactions dont les enchainements sont décrits dans la Figure IV-8 et Figure IV-9, respectivement. Les corrections de *zéro* ne sont pas incluses ici. Les valeurs de référence correspondent aux états du système total en absence d'interaction, $\text{MCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, où M est un de deux métaux transitionnels, Zr ou Hf.

IV.2.2.1 La première étape d'hydrolyse de ZrCl_4 et HfCl_4

Nous commençons par l'interaction entre H_2O et MCl_4 qui forme les complexes C_1 suite à une réaction assez exothermique dont la stabilisation est de $\Delta E = -0.63$ eV pour Zr et $\Delta E = -0.67$ eV pour Hf. Les complexes C_1 se caractérisent par une forte mobilité au niveau du groupe HOH. Pourtant les espèces n'ont qu'une seule conformation stable. La mobilité correspond au passage de HOH du voisinage d'un brin $-\text{Cl}$ à l'autre, par de mouvements composés d'inversions et rotations. Pour plus de détails et contenant aussi une étude de la surface potentielle aux torsions du système, le lecteur pourra se reporter à la référence [166]. En effet le passage s'effectue entre des états indiscernables séparés par des barrières énergétiques de 0.07 eV pour Zr et légèrement plus élevées, de 0.09 eV, pour Hf. La formation des produits finaux se fait en passant des états de transitions T_1 avec des énergies d'activation assez élevées : 0.98 eV pour Zr et 0.94 eV pour Hf. L'approche du groupe HOH d'un ligand $-\text{Cl}$ est caractérisée dans l'état de transition T_1 par les paramètres critiques

⁴⁹ L'énergie de la réaction $\text{Al(OH)}_3(\text{g}) + \parallel\text{-OH(s)} + \parallel\text{-H(s)} \rightarrow \text{Al(OH)}_3\text{OH}_2$ est estimée (B3LYP/TZVP) endothermique de +3.66 eV. Néanmoins, en regardant le bilan énergétique total, par rapport à l'origine, ces complexes sont plus stables (de -0.9 eV), et dans des conditions de pression élevée de vapeur d'eau, de telles interactions ne sont pas exclues.

suivants : $d(\text{O-H}) = 1.36 \text{ \AA}$, $d(\text{H-Cl}) = 1.451 \text{ \AA}$, $d(\text{Zr-Cl}) = 2.063 \text{ \AA}$ pour Zr ;
 $d(\text{O-H}) = 1.364 \text{ \AA}$, $d(\text{H-Cl}) = 1.45 \text{ \AA}$, $d(\text{Hf-Cl}) = 2.056 \text{ \AA}$ pour Hf.

La formation effective des produits finaux, P_1 dans la Figure IV-8 et la Figure IV-9, ne se réalise pas directement comme dans le cas de TMA, mais par l'intermédiaire de complexes H_1 et H_2 . En effet, dans un premier temps, le résidu HCl ne se sépare pas totalement, mais il forme des liaisons hydrogène avec le produit émergé, MCl_3OH . La stabilisation des systèmes dans les états H_1 après être passés par les états de transition T_1 , est relativement faible : -0.29 eV pour Zr et -0.25 eV pour Hf, comparée aux énergies d'activation exigées conséquentes. Ainsi, les réactions $R_1 \rightarrow H_1$ sont endothermiques : $\Delta E_{H_1} = +0.06 \text{ eV}$ pour Zr et $+0.03 \text{ eV}$ pour Hf.

H_1 et H_2 sont des conformations distinctes, préliminaires au détachement complet du HCl. Dans ces états HCl est toujours lié au système par des liaisons hydrogène. Nous avons montré les deux conformations dans la Figure IV-8 (Zr) et dans la Figure IV-9 (Hf) : H_1 , où la liaison hydrogène est créée par le H du HCl, $\text{Cl-H}\cdots\text{OH}$, et H_2 où la liaison hydrogène est créée par le H du nouveau ligand -OH formé, $\text{HCl}\cdots\text{H-O}$. Le passage de H_1 à H_2 s'effectue assez aisément, car les énergies d'activation sont très faibles, 0.01 eV à la fois pour Zr et pour Hf. Les réactions inverses par contre, sont faiblement endothermiques avec de énergies d'activation de 0.058 eV pour Zr et 0.066 eV pour Hf.

En effet les espèces dans les états H_1 et H_2 sont très flexibles, car elles présentent des mouvements fortement anharmoniques, telles que la rotation du groupe $\text{Cl-H}\cdots\text{OH}$ autour de l'axe MO dans le cas de H_1 , ou bien du groupe $\text{HCl}\cdots\text{H-O}$ dans le cas de H_2 . Dans tous les cas, ces mouvements de rotations sont couplés à de faibles mouvements de libration des axes de rotation correspondants (voir Figure IV-8 et Figure IV-9). Le potentiel de torsion est de périodicité 3 (soit 120°) et tous les conformères (symétrie C_s) sont indiscernables. Nous avons déterminé la barrière énergétique à la rotation très faible, de 0.004 eV pour H_1 . Cette valeur est calculée à la fois pour Zr et pour Hf. En ce qui concerne H_2 nos estimations donnent une valeur inférieure à 0.004 eV . En conséquence, on peut considérer les deux espèces très flexibles avec des mouvements de rotation interne pratiquement libre : dans les conditions standards du procédé ALD, nous estimons que les espèces occupent des niveaux de rotations internes assez élevés.

La séparation définitive de HCl exige des énergies dans l'intervalle $[+0.06, +0.12] \text{ eV}$ dans les deux cas. Globalement, les réactions d'hydrolyse de ZrCl_4 et HfCl_4 sont endothermiques, avec une consommation énergétique de : $\Delta E = +0.12 \text{ eV}$ et $+0.09 \text{ eV}$, respectivement.

Il faut néanmoins souligner une légère différence entre les réactions d'hydrolyse de deux chlorures. On remarque une disponibilité légèrement plus accentuée de HfCl_4 pour réagir avec H_2O . En premier lieu, c'est la stabilité du complexe C_1 qui est de -0.67 eV au dessous de l'origine pour Hf, en comparaison avec -0.63 eV pour Zr. Ensuite, ce sont les barrières d'activation pour la séparation du HCl, qui sont aussi en faveur de Hf : 0.94 eV par rapport à 0.98 eV pour Zr. Les complexes H_1 et H_2 sont aussi plus stables dans le cas de Hf. H_2 est en effet plus stable de -0.025 eV par rapport à l'origine, donc la réaction $R_1 \rightarrow H_2$ est faiblement exothermique. Finalement le détachement du HCl à partir de l'état H_2 est lui aussi plus facile dans le cas de Hf, même si la différence entre le deux est très faible : 0.115 eV par rapport à 0.0118 eV pour Zr.

Nous ne donnons pas les détails des étapes deux, trois et quatre de l'hydrolyse des précurseurs (voir les équations IV-2). Le comportement énergétique général des réactions est analogue à la première étape, c'est-à-dire que (voir discussions de Figure IV-12) chacune des réactions est caractérisée par une forte endothermicité.

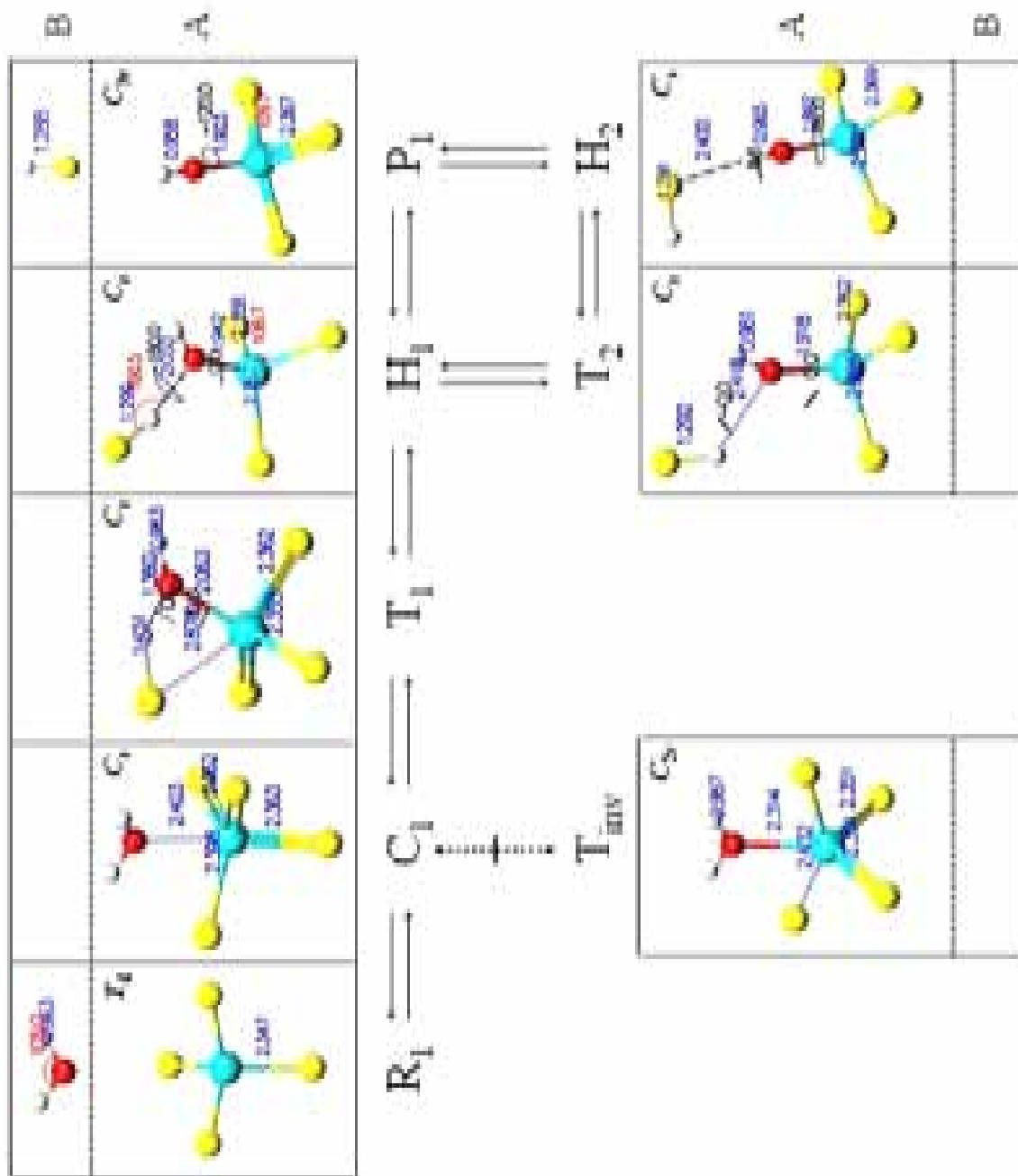


Figure IV-8 : Espèces impliquées dans la première étape (Equation IV-2, I) d'hydrolyse de $ZrCl_4$. (A) conformations structurales des espèces. (B) résidus : entrée (H_2O) /sortie (HCl).

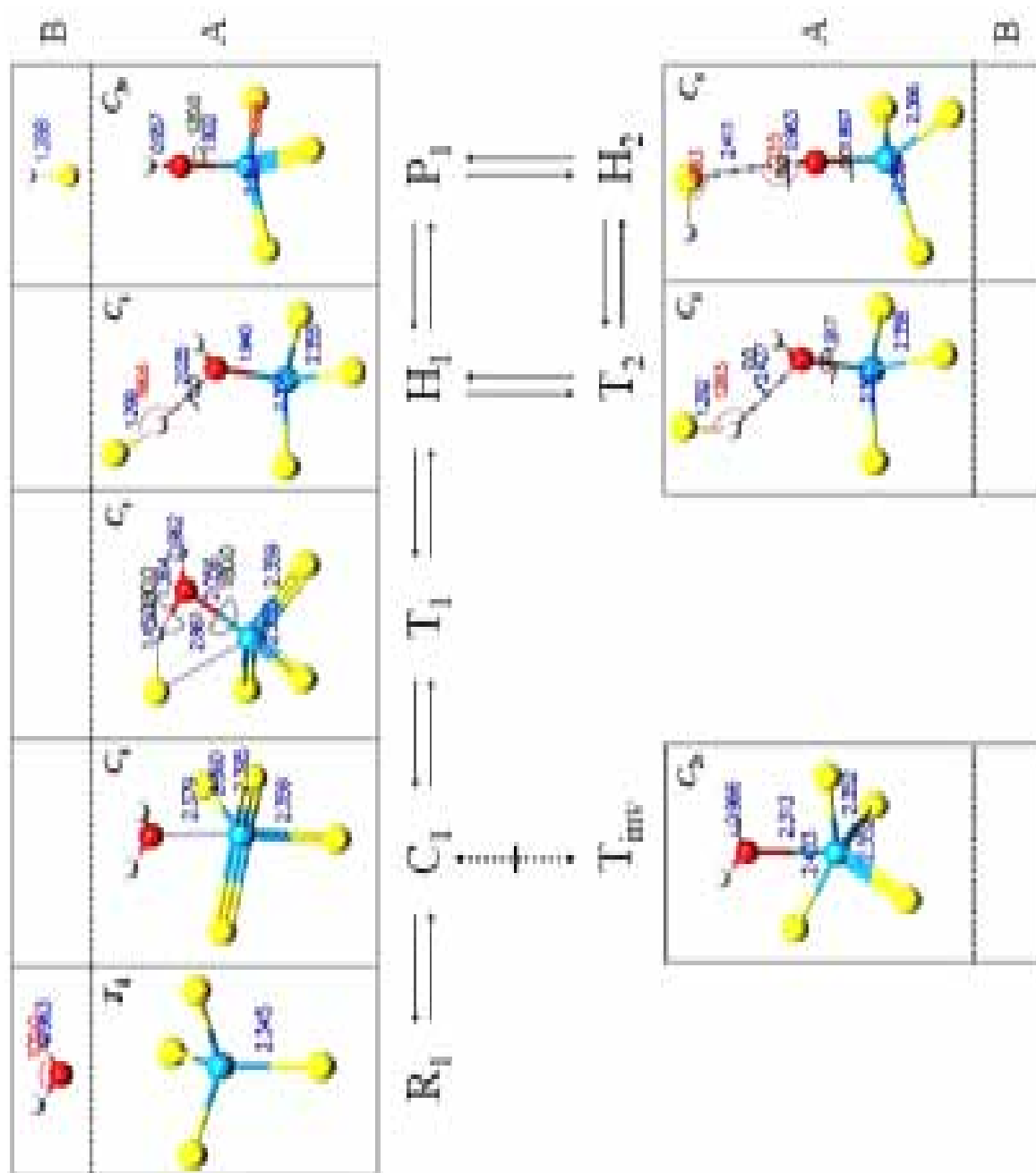


Figure IV-9 : Espèces impliquées dans la première étape (Equation IV-1, I) d'hydrolyse de HfCl₄. (A) conformations structurales des espèces. (B) résidus : entrée (H₂O) /sortie (HCl).

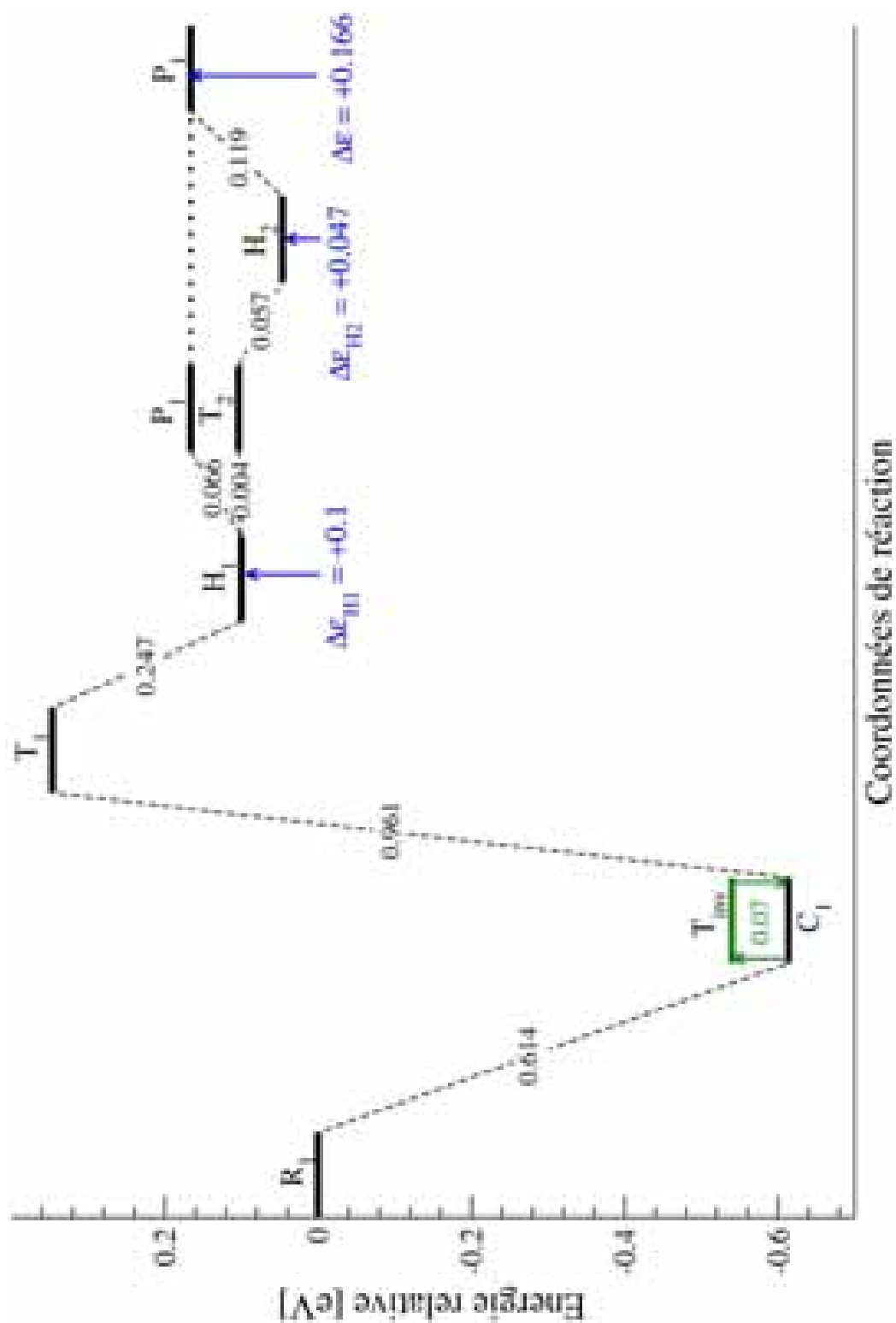


Figure IV-10 : Diagramme énergétique de la première étape d'hydrolyse de $ZrCl_4$ - espèces Figure IV-8.

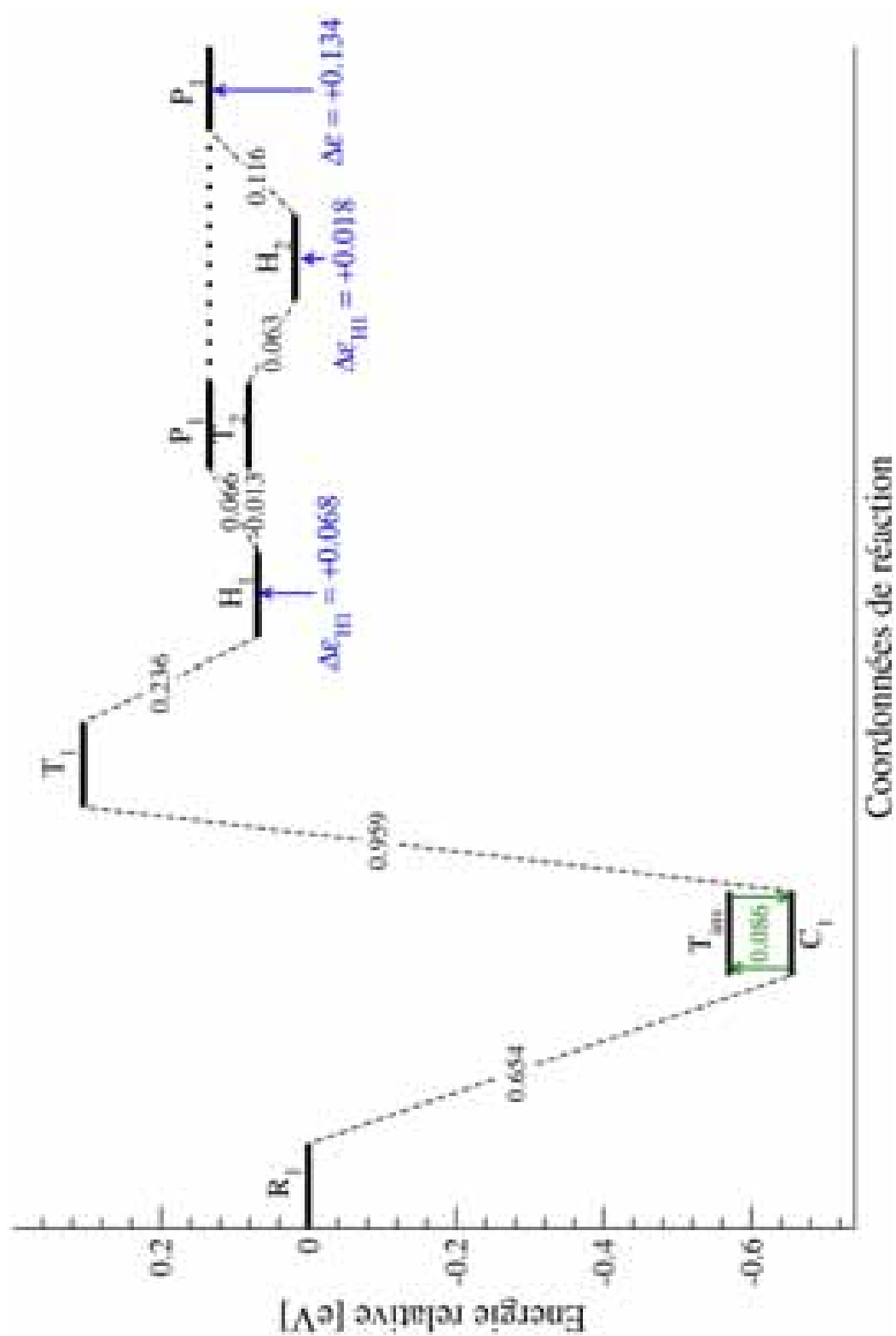


Figure IV-11: Diagramme énergétique de la première étape d'hydrolyse de HfCl₄ - espèces Figure IV-9.

IV.2.3 Discussion sur les résultats de l'hydrolyse de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$

Sur la Figure IV-12 nous avons regroupé les structures des produits de la réaction d'hydrolyse (composée de quatre étapes) de deux chlorures. Nous avons représenté les espèces par des modèles de Lewis selon les prédictions d'analyse standard NBO. Néanmoins, l'analyse montre que la délocalisation (ou correction) de la distribution électronique par rapport aux modèles de Lewis est assez élevée ($\sim 1.0 e^-$ ou 1 % du nombre total d'électrons). Ceci signifie que de telles représentations ne sont pas les plus appropriées pour décrire de façon unique la structure de liaisons dans les systèmes étudiés. Une meilleure visualisation est de représenter chacune des espèces comme un ensemble des résonances, chaque résonance étant un modèle de Lewis.

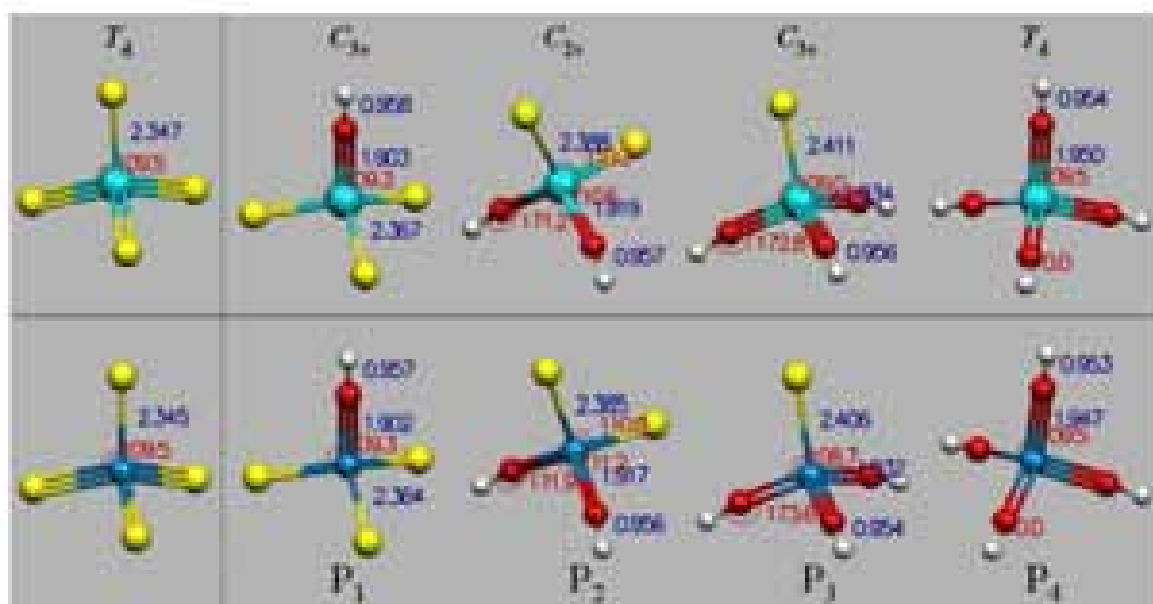


Figure IV-12 : Produits de réaction dans l'hydrolyse de $ZrCl_4$ (première ligne) et $HfCl_4$ (deuxième ligne)⁵⁰. A noter que des simples modèles Lewis ne constituent pas les meilleures représentations pour les structures de liaisons des systèmes en question (voir le texte pour les détails). Ici nous montrons les structures des liaisons (ou résonances dans le langage NBO) les plus proches d'un possible modèle Lewis.

Sur la Figure IV-13 nous avons résumé l'énergétique de l'hydrolyse des deux chlorures de Zr et Hf. Sans doute les résultats sont défavorables aux réactions décrites par le modèle des équations IV-2. Nous pouvons conclure que dans des conditions standard ALD, les réactions des deux précurseurs avec l'eau résiduelle dans l'atmosphère du réacteur ALD sont quasiment interdites et ne peuvent pas influencer le taux de la croissance dans l'étape initiale du dépôt par ALD.

Il faut rappeler néanmoins, que les modèles de mécanisme de réaction d'hydrolyse proposés dans cette étude sont valables dans des conditions thermodynamiques assez particuliers, et

⁵⁰ Les « hyper-liaisons » à 4 électrons sur 3 centres, comme décrit par Pimentel et Rundle (G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **19**, 446 (1951); R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **17**, 67 (1941)) en termes de MOs 3-centriques, ou par Coulson (C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1442 (1964)) en termes de résonance covalente-ionique - modèles de liaisons A-B :C vs. A: B-C), ne concerne pas ces systèmes. La recherche standard du programme NBO a trouvé des résonances avec des délocalisations électroniques trop élevées ($> 4e^-$) pour être acceptées comme des structures de liaisons caractéristiques aux systèmes. Pour des discussions plus récentes concernant les « hyper-liaisons » voir : Noury, S.; Silvi, B.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.*, **41**, 2164 (2002). Dobado, J. A.; Martinez-Garcia, H.; Molina, J. M.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3156 (1999).

que nous ne pouvons pas, par conséquent, les considérer comme de conclusions définitives valables pour la réaction générale des précurseurs étudiés avec l'eau. En effet, pour des concentrations élevées d'eau, qui ouvrent la possibilité que l'interaction des précurseurs avec plusieurs molécules d'eau simultanément soient assez probables, la situation peut changer radicalement, dans le sens que les remplacements des ligands -Cl par ceux -OH deviennent rentables pour l'ensemble du système.

Nous ajoutons aussi que les produits finaux, $M(OH)_4$, $M = Zr$ ou Hf , ou P_4 dans la Figure IV-12, sont encore réactifs avec l'eau de la même manière que $Al(OH)_3$ a été discuté dans la section 2.2 : pour le cas de Zr, le produit final $Zr(OH)_4HOH$ est plus stable, de 0.46 eV (avec la correction ZVPE) par rapport au $Zr(OH)_4 + H_2O$.

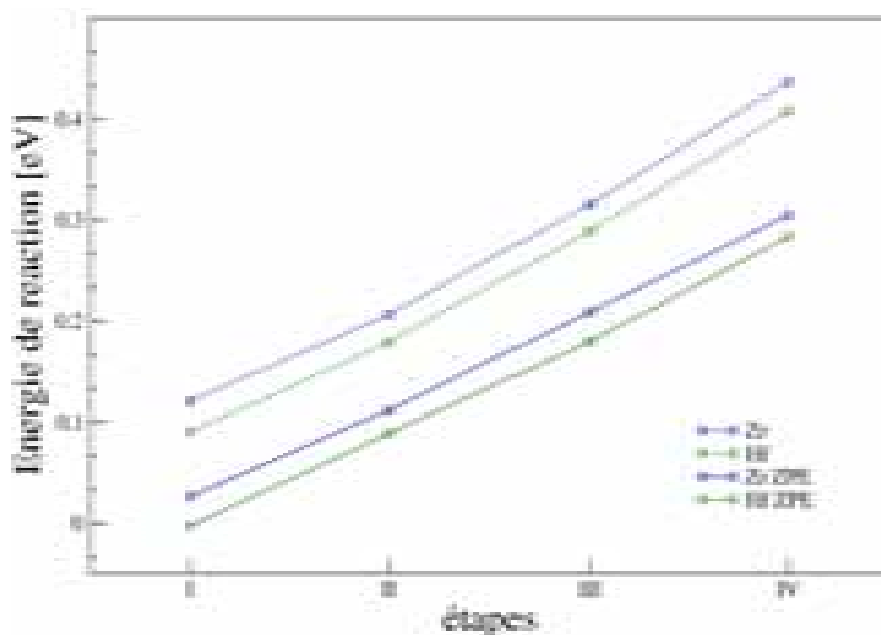


Figure IV-13 : Bilan énergétique d'hydrolyse de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, voir les équations IV-2.

IV.3 Conclusions

L'hydrolyse de TMA est un processus globalement très exothermique avec un gain énergétique total de 4.5 eV. On observe une légère diminution de l'exothermicité (de -1.59 à -1.38 eV) à chaque étape de l'hydrolyse. Ceci est la conséquence directe du renforcement des liaisons Al-C dans ce système. Ce renforcement se reflète directement dans les longueurs des liaisons Al-C qui diminuent de 1.975 à 1.95 Å, et indirectement dans l'augmentation des barrières du potentiel, de 0.69 à 0.91 eV. On peut dire que l'interaction avec l'eau renforce la cohésion du système à chaque remplacement de brins méthyles par des brins hydroxyles. Le produit final est très stable dans des conditions de faible concentration de l'eau dans la chambre de réactions. Les barrières de potentiel principales sont assez élevées, et elles augmentent progressivement avec la succession des étapes de 0.63 à 0.9 eV. Dans les conditions de températures (300-500 °C) du dépôt par ALD, cela implique que les complexes ainsi formés peuvent arriver à la surface avant que la séparation de CH_4 soit réalisée.

Nous avons remarqué la complexité des mouvements anharmoniques dans les complexes, qui implique un traitement particulièrement difficile pour inclure des corrections thermiques dans les propriétés thermodynamiques. Ces informations fourniront le cadre pour une étude

rigoureuse de la cinétique de ces réactions, dans le but de donner accès au contrôle parfait des réactions d'hydrolyse dans la phase gazeuse avec la possibilité d'amélioration du taux de dépôt dans la phase initiale.

Le comportement des chlorures $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ est radicalement différent. Leur réactivité face à l'eau dans la phase gazeuse est caractérisée par une forte endothermicité. De plus l'instabilité des produits est accentuée au fur et à mesure que les ligands $-Cl$ sont remplacés par les $-OH$: de +0.1 à 0.4 eV pour Zr et de 0.03 à 0.25 eV pour Hf. S'il faut les comparer, c'est le $HfCl_4$ qui se révèle le plus facile à réagir avec l'eau, mais les différences au niveau énergétique sont faibles, d'environ 0.03 eV. Nous avons remarqué une interaction assez complexe entre ces deux systèmes et l'eau. Les produits finaux formés ont de structures de liaisons complexes, qui ne peuvent pas être reproduites par de simples modèles de Lewis. Une représentation à l'aide des résonances multiples est plus appropriée dans ce cas.

Chapitre V

V Etude des réactions des complexes incorporés en surface avec l'eau

V.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de nos résultats concernant la phase initiale du dépôt ALD. Nous allons plus exactement nous intéresser aux interactions des molécules (précurseurs) d'eau de la phase gazeuse avec des complexes moléculaires formés sur le substrat SiO_2 après un cycle ALD de TMA (dans le cas de l'oxyde d'Aluminium) ou Zr/HfCl_4 (dans les cas des oxydes de Zirconium/Hafnium).

Les interactions gaz-surface recouvrent de multiples aspects liés aux difficultés actuelles du dépôt par ALD. Les mécanismes de réaction que nous allons étudier recouvrent une partie du spectre possible (ou au moins imaginé jusqu'à présent) d'interactions de l'eau avec la surface SiO_2 . Nous allons ainsi consacrer cette étude à certains mécanismes d'addition des ligands -OH en remplacement des $-\text{CH}_3$, dans le cas d'oxyde d'aluminium, ou des -Cl, dans le cas des oxydes de Zirconium ou de Hafnium. D'autres types de réactions de chlorination (par l'addition de ZrCl_4 ou HfCl_4) ou de méthylation (par l'addition de TMA) seront passés en revue ou invoqués comme des travaux complémentaires que nous avons effectués et publiés par ailleurs.

Dans la première partie du chapitre, nous allons décrire la construction des modèles de surface utilisés ainsi que les autres détails techniques liés à l'optimisation des structures géométriques. Ensuite nous ferons une description des complexes en surface. Les sections suivantes présentent les résultats des études concernant les mécanismes réactionnels appropriés aux deux principaux régimes de dépôt. Dans un premier temps, nous allons aborder des mécanismes réactionnels similaires à ceux étudiés dans le chapitre précédent (IV), appropriés aux conditions d'ALD que nous appelons « limite ». Dans la partie finale, nous discuterons nos résultats préliminaires concernant quelques nouveaux mécanismes de réactions avec l'eau, appropriés aux conditions plus habituelles, impliquant, en particulier, des effets de coopérativité des molécules d'eau.

V.2 Modèles de surface

La plupart des études concluent aujourd'hui sur la nécessité de garder une couche tampon de SiO_2 très fine, de quelques dixièmes de nanomètres seulement, entre le silicium et la couche de diélectrique « high-k ». Les premiers essais ont même montré qu'il est presque impossible d'éviter l'apparition d'une couche intermédiaire de SiO_2 après le recuit. Ainsi, l'effort a été orienté vers le contrôle de la « re-croissance » dans une gamme d'épaisseurs qui rend encore intéressant l'ajout de la couche « high-k » [175]. Néanmoins, des essais très récents utilisant une nouvelle gamme de précurseurs organométalliques ont montré qu'il est possible d'éviter

totalemment l'apparition de la couche intermédiaire de SiO₂ [176]. Dans cette thèse nous avons opté pour la modélisation d'une surface SiO₂/Si(001)-2x1, dont la taille recouvre un seul dimère Si-[O]-Si⁵¹.

Avant de commencer la présentation effective de la construction de nos modèles de surface, quelques précisions liées aux différences de principe entre l'optimisation des systèmes de petite taille (comme ceux décrivant les interactions avec l'eau dans la phase gazeuse du chapitre IV), et ceux de taille moyenne (ou grande), comme ceux qui font l'objet de ce chapitre, sont nécessaires. Si dans le premier cas on peut être confiant dans une résolution complète⁵² des états stationnaires associés aux chemins réactionnels envisagés, cela reste une tâche pratiquement impossible pour l'étude des réactions en surface où la taille des systèmes rend le nombre de minima locaux très grand pour une recherche exhaustive. Le problème d'optimisation globale est donc très difficile (voir la discussion générale dans le chapitre II section 4), qui heureusement ne constitue pas une exigence dans une telle étude. En effet, nous proposons ici des modèles d'agregats qui contiennent des contraintes géométriques, imposées de manière pertinente et bien corroborées par la réalité physique et chimique de tels systèmes. Pourtant la complexité du problème d'optimisation reste très élevée pour une résolution complète.

Construction des modèles de surface

L'agregat de base (« a » sur la Figure V-1) contient quatre plans atomiques, dont trois, les plus profonds, ont les atomes fixés dans les positions tétraédriques du Si en volume. Les liaisons pendantes ont été saturées avec des atomes d'Hydrogène, positionné dans les directions tétraédriques aux distances Si-H fixées à 1.48 Å. Ces trois plans atomiques, ainsi que tous les atomes d'Hydrogène ajoutés pour saturer les liaisons pendantes ne sont pas optimisés dans nos calculs. Nous avons opté pour ce type de contraintes afin d'éviter des relaxations non-réalistes des structures. Les détails géométriques sont présentés dans la Figure V-1, a. Ici nous avons indiqué tous les atomes fixés par « F ». Ensuite, nous avons introduit des atomes d'Oxygène, en plusieurs étapes, de façon à oxyder complètement la surface dans la zone d'optimisation (voir Figure V-1, a→d). L'agregat obtenu, Si₉O₅H₁₂ (d sur la figure Figure V-1), présente une structure électronique de type biradical (voir la Figure V-3), qui est assez difficilement traitable au niveau DFT. Pour éviter toute difficulté liée à ce type de systèmes (voir discussions du chapitre II section 2.4.3) nous avons passivé complètement le modèle « d ». Le resultat peut être vu comme le produit de la decomposition (en ||H + ||OH) d'une molécule H₂O à cette surface (processus équivalent en principe au recuit en vapeur d'eau de la surface). L'agregat finalement obtenu, Si₉O₆H₁₃ (« e » sur la Figure V-1) est de type peroxyde [177,178]. Ses détails géométriques sont présentés sur la Figure V-2.

Tous nos calculs concernant les réactions en surface ont été effectués avec le package TURBOMOLE⁵³, versions 5.6 et 5.71 et le programme QM-Pot [179] acquis par l'amabilité de M. Sierka⁵⁴, sur une machine parallèle scalaire au Centre de Calcul Midi-Pyrénées⁵⁵. Pour

⁵¹ Dans nos notations les crochets signifient la présence éventuelle d'un atome/groupe intermédiaire.

⁵² Complète pas dans le sens absolu, mais dans le cadre des mécanismes de réactions proposés pour l'étude, comme par exemple c'était le cas des réactions successives (enchainées) avec l'eau, décrites par les équations IV-1(I-III) et IV-2(I-IV).

⁵³ Le code a été initialement développé par le professeur Ahlrichs (A. Schäfer; H. Horn; R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **97**(4), 2571-2577, (1992)) de l'université Karlsruhe. Pour la documentation la plus récente voir la version électronique sur le site web <http://www.cosmologic.de/QuantumChemistry/tb-documentation.html>.

⁵⁴ Les options du logiciel QM-Pot ont été complètement implémentées dans le module STATPT du package TURBOMOLE à partir de la version 5.7.

⁵⁵ <http://www.calmip.cict.fr>

toutes les optimisations géométriques nous avons utilisé les gradients analytiques et les dérivées secondes analytiques et approchées par les méthodes d'Ahlrichs, BFGS ou Powell (voir détails dans le chapitre II, section 4.5).

En particulier pour la recherche des états de transition, nous avons en général choisi QM-Pot avec l'algorithme d'optimisation géométrique TRIM [180] et la méthode de Powell d'approximation de la Hessienne. Les techniques d'optimisation adoptées dans cette étude, même si elles sont plus difficiles à utiliser⁵⁶, ont l'avantage de fournir des informations détaillées sur la surface de potentiel dans les régions des états de transition qui nous intéressent.

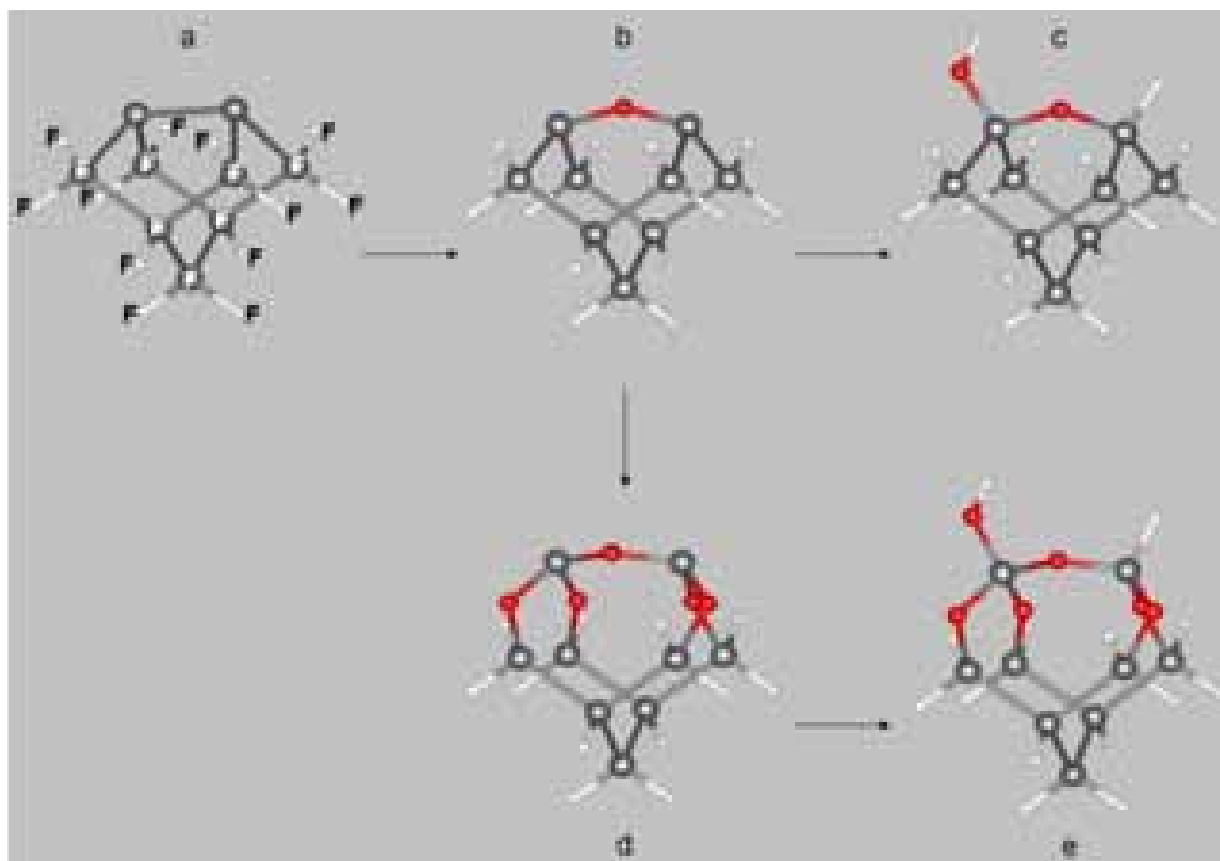


Figure V-1 : Construction du modèle de surface $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ à l'aide de l'agrégat $\text{Si}_9\text{O}_6\text{H}_{10}$ (structure « e » sur la figure). Nous avons indiqué par « F » dans la structure initiale, « a » sur la figure, les atomes qui sont fixés pendant les optimisations géométriques.

⁵⁶ Ces techniques, comme nous l'avons discuté en détails dans le Chapitre II, favorisent la recherche des plus proches minima locaux. Dans ce cas, un rôle essentiel est évidemment joué par l'expérience et l'intuition chimique de l'utilisateur lors d'une représentation appropriée du problème (par exemple, choix des coordonnées ou des paramètres à optimiser), et d'une restriction appropriée de l'espace de recherche de minima.

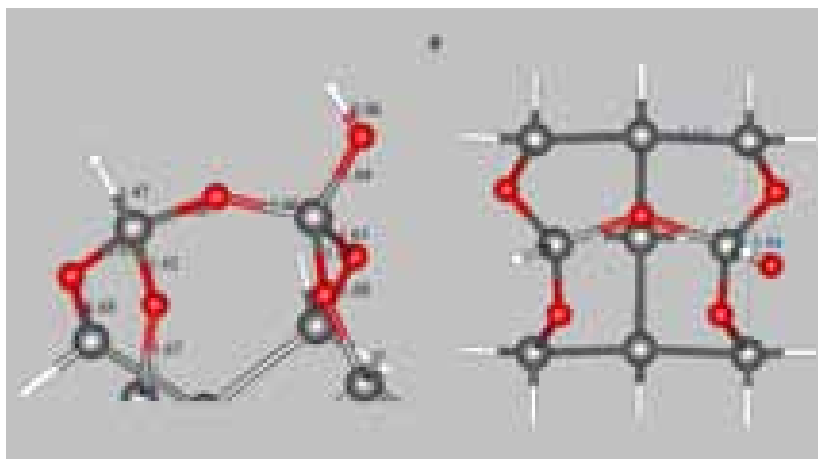


Figure V-2 : Caractéristiques géométriques de notre modèle de surface $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$ (« e » sur la Figure V-1).

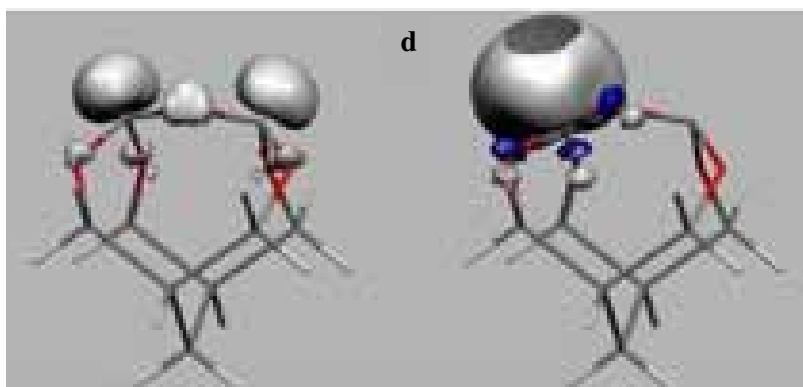


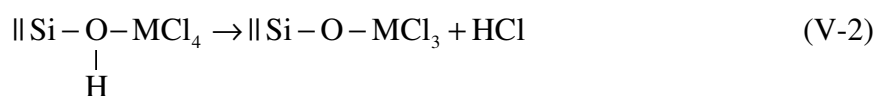
Figure V-3 : Structure électronique de type biradical pour le système « d » sur la Figure V-1 : (gauche) la distribution de l'isodensité de spin $|\alpha-\beta| = 0.05 e^-$, calculée au niveau B3LYP/LANL2DZ ; (droite) une des deux orbitales NBO(Si) « lone-pair » accueillant les deux électrons dépareillés. Au niveau DFT B3LYP/TZVP, la structure électronique la plus stable correspond au triplet ($S = 3$).

V.3 Complexes en surfaces

La taille du modèle de surface que nous avons choisi restreint l'étude aux mécanismes de réactions de l'eau avec des complexes chimisorbés par une seule liaison à la surface, [Si-O]-M , $M = \text{Al, Zr, Hf}$. Nous avons représenté dans la Figure V-4, pour Al à gauche, et Zr ou Hf à droite, les complexes dans leur phase initiale, juste après l'incorporation et le détachement des premiers ligands par CH_4 dans le cas de cycles ALD-TMA et par HCl dans le cas de cycles ALD- ZrCl_4 ou -HCl_4 , suite aux réactions :



et



respectivement, où $M = \text{Zr, Hf}$. Nous avons utilisé les notations « || » pour désigner le substrat, « || M » est un atome faisant partie intégrante du substrat, « ||-P » est un atome ou

particule lié chimiquement au substrat, tel que les groupes hydroxyles, II-OH , ou les terminaisons hydrogène, II-H .

Nous avons utilisé des réactions de type V-2 au niveau B3LYP/TZVP [181]. Des complexes liés par deux liaisons $[\text{II-Si-O-M}]$ à la surface exigent un modèle de surface plus étendu (au moins à deux dimères), et ne seront pas discutés dans cette thèse.

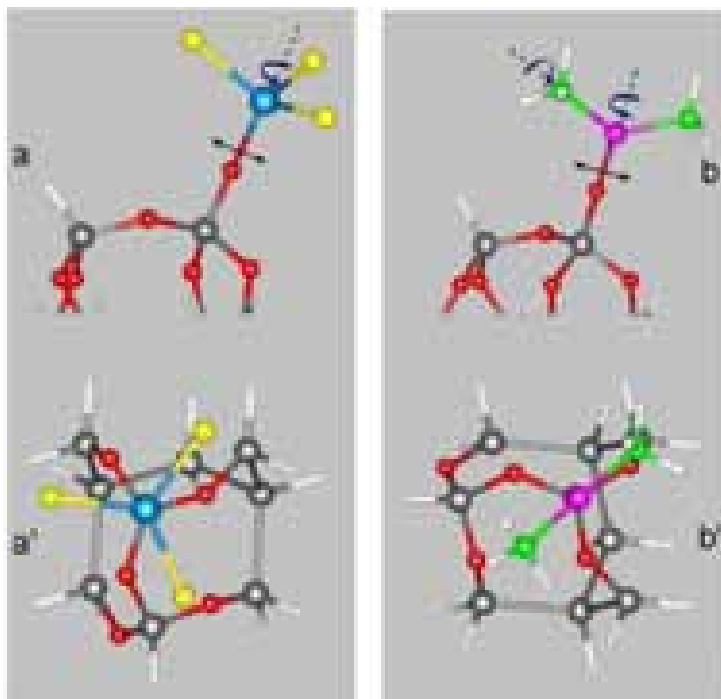
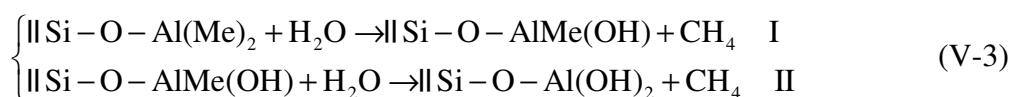
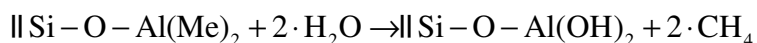


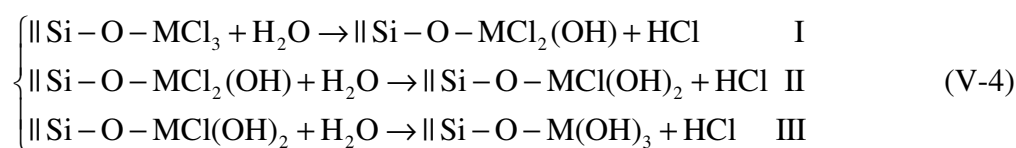
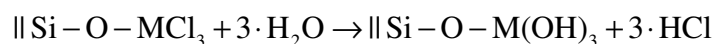
Figure V-4 : Complexes en surface utilisés comme points de départ dans notre étude: (à gauche) II-ZrCl_3 vue suivant deux angles différents (b) vue de côté (b') de dessus ; (à droite) $\text{II-Al}(\text{CH}_3)_3$ vue suivant deux angles différents (a) vue de côté (a') vue de dessus. Les structures correspondant au cas de Hafnium sont quasiment identiques. Sur les figures « a » et « b », les plans inférieurs de la surface, contenant les atomes fixés pendant l'optimisation, sont occultés pour rendre plus claire la visualisation des zones optimisées. Les mouvements anharmoniques sont indiqués avec des flèches : *circulaires(en bleu)* pour les rotations internes ; et *droites (en noir)* pour les inversions. Les axes par rapport auxquels se produisent les différents mouvements anharmoniques sont aussi indiqués par des *lignes pointillées* (en noir).

V.4 Conditions limite d'ALD

Les mécanismes réactionnels auxquels nous nous sommes intéressés dans un premier temps sont regroupés dans les équations suivantes :



où $\text{Me} = \text{CH}_3$ et, respectivement



où M = Zr, Hf. Ces mécanismes sont similaires à ceux étudiés dans les sections consacrées à la phase gazeuse, où chacune des étapes (deux pour Al et trois pour Zr ou Hf) correspond à l'interaction avec une seule molécule d'eau, consommée par la suite par échange de ligand.

Ces mécanismes sont plus appropriés pour décrire des situations où la concentration de molécules d'eau arrivées dans le voisinage des complexes est trop faible pour considérer les interactions simultanées avec plusieurs molécules, mais aussi des zones sur la surface moins peuplées en groupes OH, et par conséquent des zones où les complexes formés sont isolés, sans interaction directe entre eux. Dans ces conditions on peut négliger à la fois les effets de la *coopérativité des molécules H₂O sur la surface* ainsi que les interactions entre complexes voisins. C'est ce que nous avons appelé la *coopérativité des complexes (ALD) en surface*. Des études concernant des mécanismes similaires, et pour les trois oxydes ainsi que pour TiO₂, mais en utilisant des modèles de surface, de type agrégat, assez réduits [182,183], ou de tailles similaires aux nôtres [184,185] ont été effectuées par d'autres groupes.

Nous allons focaliser nos discussions, pour tous les trois oxydes concernés, sur la description des principales différences apportées par la présence du substrat solide, en comparaison avec les réactions dans la phase gazeuse. Le schéma général des processus chimiques est similaire à celui de la phase gazeuse correspondante, que nous avons décrit en détail dans le chapitre précédent.

V.4.1 Les résultats concernant l'oxyde d'Aluminium

L'hydrolyse du précurseur de l'oxyde d'Aluminium se passe en deux étapes à cause des deux groupements méthyle du $\parallel\text{-Al}(\text{CH}_3)_2$. Les résultats de nos calculs se rapportant à ce mécanisme (Eqs. V-3, I-II) sont regroupés dans :

- la Figure V-4 (étape 1) et Figure V-5 (étape 2) où sont présentés les détails structuraux des complexes et l'enchaînement des réactions
- la Figure V-6, qui contient le diagramme énergétique de la réaction globale, comportant les deux étapes.

Une première remarque s'impose dans la comparaison des étapes 2 et 3 de la phase gazeuse avec les étapes 1 et 2, respectivement, du mécanisme similaire de réaction en surface.

En surface la chimisorption de H₂O est renforcée (d'environ 0.2 eV) par les multiples possibilités que la molécule possède de former des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des ponts siloxane ([...]Si-O-Si[...]) les plus proches. Ces opportunités manquaient quasiment dans l'étape 2 de la phase gazeuse, où la formation de liaisons hydrogène était moins faible. En effet, dans la Figure IV-3 les séquences atomiques responsables de la formation de ces liaisons dans l'espece C₂, OH^{eau}-O^{ligand}, sont bien plus coudées, ce qui fait que les transferts de charges de « lone-pair » (O^{ligand}) vers l'orbitale

antiliante(OH^{eau}) ne sont pas optimales. Il en résulte un affaiblissement de la liaison avec une diminution de l'angle $\alpha(\text{OH}^{\text{eau}}\text{O}^{\text{ligand}})$.

La différence entre les énergies de chimisorption dans la phase gazeuse et en surface correspond à l'intensité d'une liaison hydrogène. Si on remarque une différence d'énergie de 0.21 eV entre l'état C₁ et sa transition (noté Tr1 sur les figures V-5 et V-7) à la rotation interne du groupe HOH. Donc, en surface, la mobilité de la molécule à la rotation est significativement réduite dans l'état C₁.

Des remarques similaires sont aussi valables pour la comparaison entre les étapes 2 (en surface) et 3 (en phase gazeuse). En effet, on retrouve par exemple, en surface, l'état C_{2c} quasiment équivalent, à la fois structuralement et énergétiquement, à l'état C₃' de la phase gazeuse (voir Figure IV-5 et Figure V-6 pour comparaison). Les deux autres états de chimisorption en surface sont plus stables et n'ont pas d'équivalent dans la phase gazeuse. Une fois de plus, l'environnement solide favorise des liaisons hydrogène plus fortes et stabilise encore mieux le système. Une conséquence directe est l'affaiblissement significatif de la mobilité du côté rotations internes du groupe HOH. En revanche, les rotations internes des ligands elles semblent moins affectées. La mobilité initiale du complexe, au niveau de la rotation autour de l'axe O^{surf}Al^{compl}, couplée avec un mouvement de balancement de l'axe O^{surf}Al^{compl} (type inversion) autour d'un axe perpendiculaire sur la direction Si^{surf}O^{surf} (voir la Figure V-4), disparaît ou s'affaiblit significativement après l'adsorption de H₂O, toujours à cause de la formation des liaisons hydrogène fortes avec les ponts siloxane voisins. Pourtant le système retrouve de la flexibilité après chaque détachement de CH₄.

Part ailleurs, à cause de la présence des chemins multiples qui relient les différents conformères, on peut s'attendre à ce qu'une partie significative de l'énergie soit consommée par un passage de va et vient entre ces états, en ralentissant la formation des produits finaux et le dégagement du CH₄. Ces effets seront plus critiques en surface que dans la phase gazeuse. Ainsi, le « ralentissement » induit devrait être compris en termes de corrections nécessaires aux calculs des cinétiques où l'on néglige ces phénomènes.

Dans l'ensemble, les réactions, dans chacune des étapes en surface, restent (comme c'était le cas pour la phase gazeuse) fortement exothermiques. Cependant les principales barrières énergétiques sont relativement élevées, autour de 1 eV. Nous pouvons donc conclure que dans les conditions limites décrites en haut et pour une température de vapeur peu élevée, le cycle H₂O dans la phase initiale du dépôt se caractériserait plutôt de la manière suivante : une vitesse d'hydroxylation assez lente au début, qui continue à s'intensifier au fur et à mesure que l'énergie dégagée à chaque départ de CH₄ contribue, à son tour, et de façon enchaînée, à l'accomplissement de la re-hydroxylation de la surface.

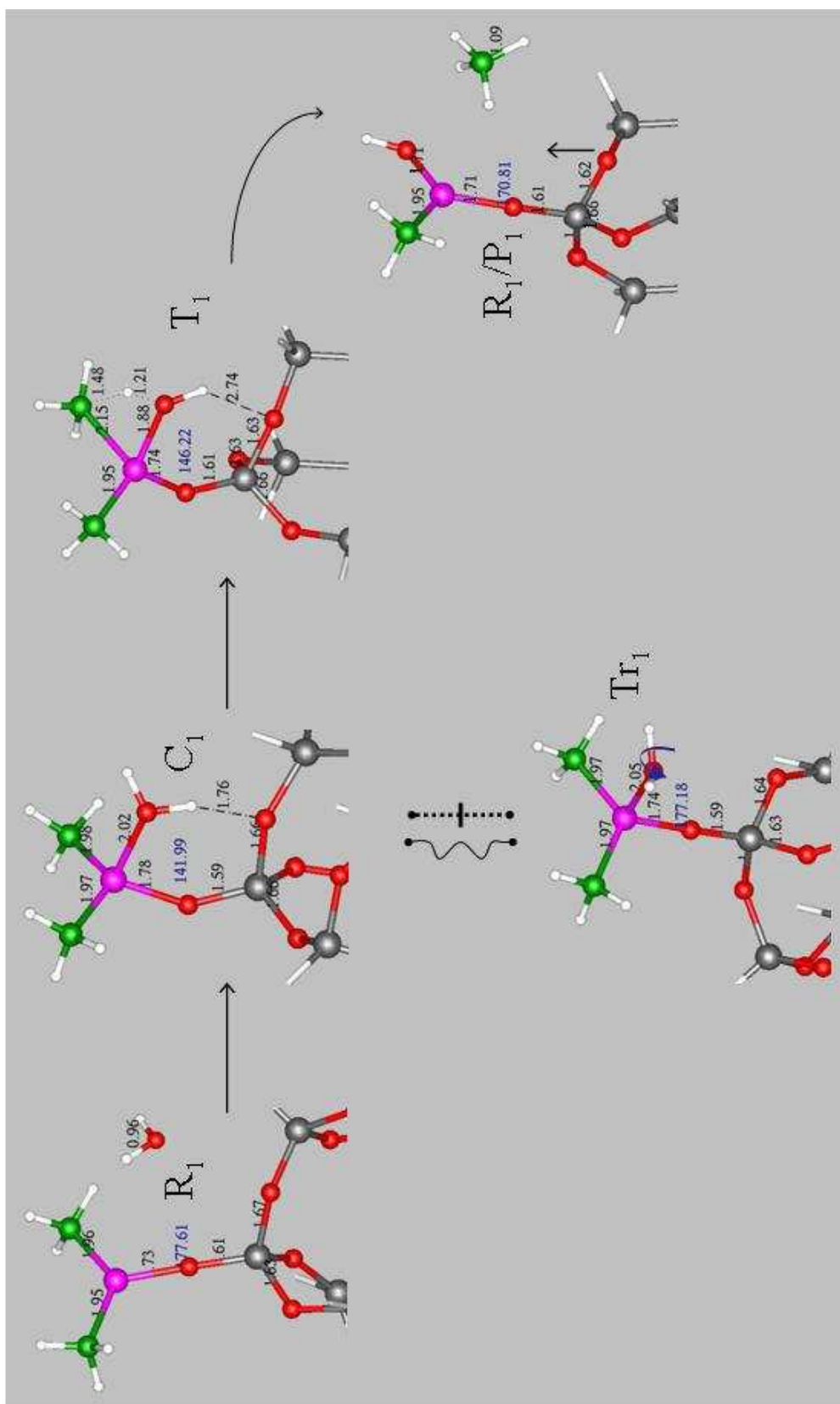
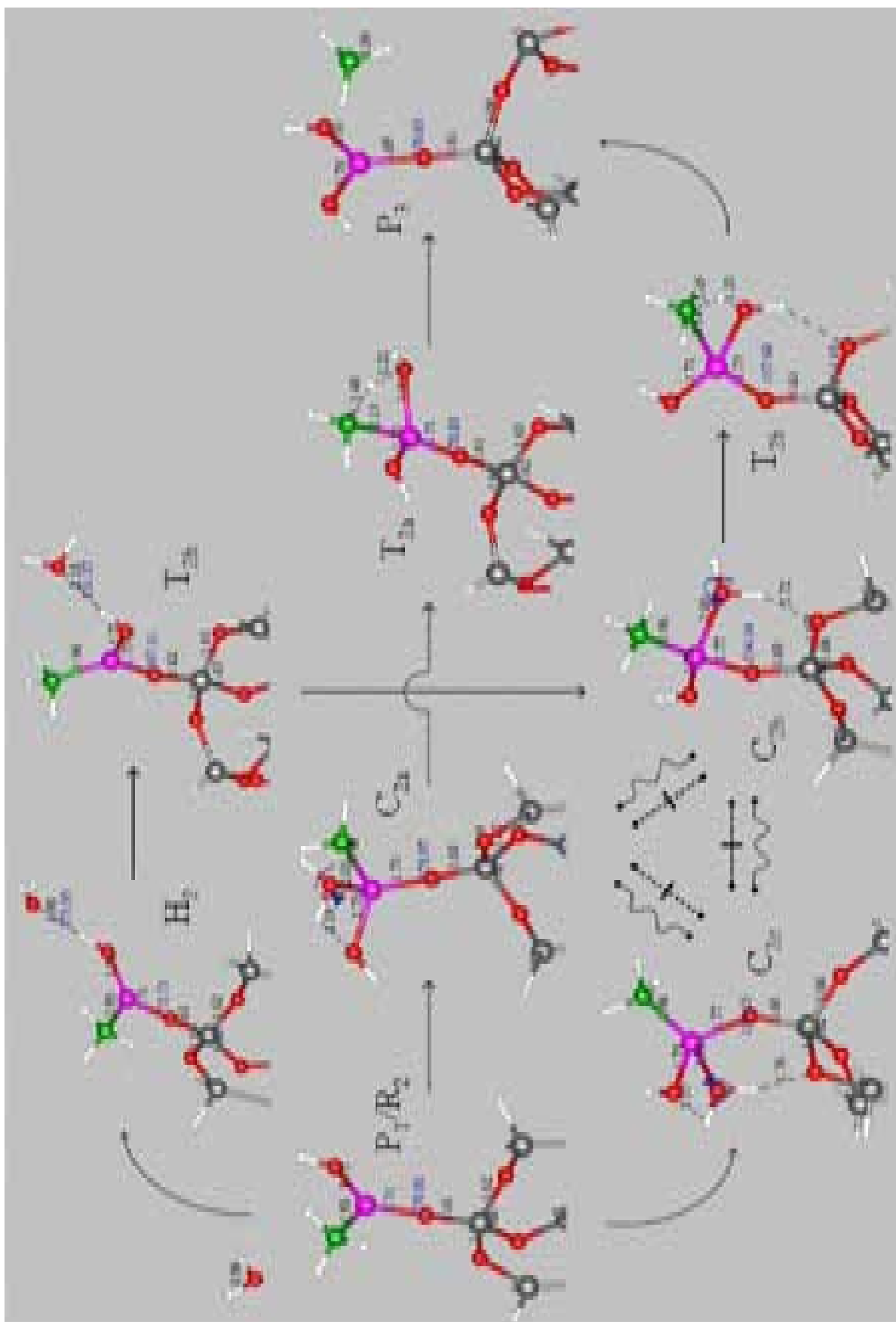


Figure V-5 : Détails structuraux et enchaînement des espèces incorporées d'hydroxyméthyles d'Aluminium impliquées dans la première étape d'hydrolyse. Les plans inférieurs des agrégats, concernant les atomes fixés pendant l'optimisation, sont coupés pour rendre plus claire la visualisation des zones optimisées.



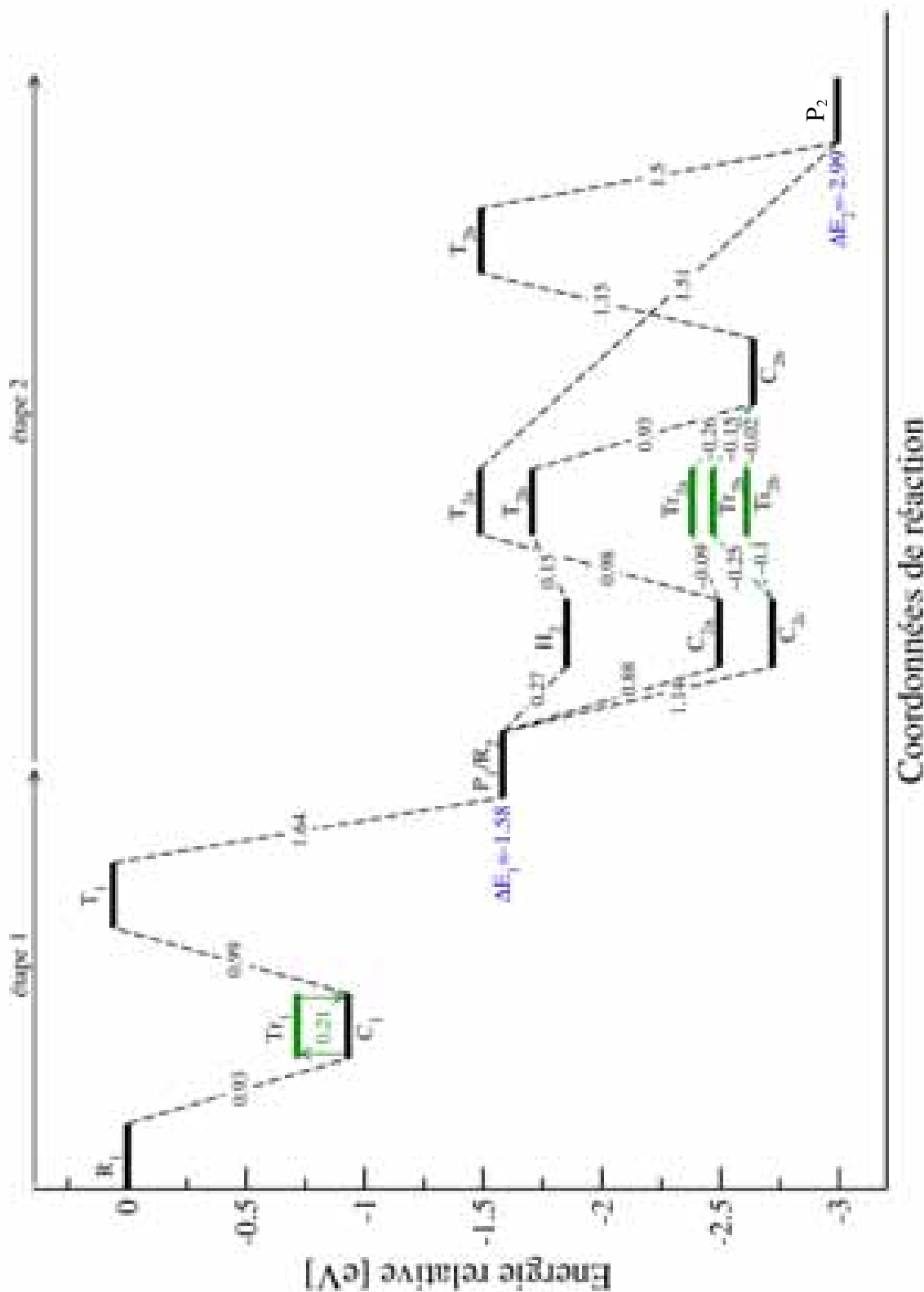


Figure V-7 : Diagramme énergétique du mécanisme en deux étapes (conditions ALD limite) de la réaction complète d'hydrolyse des complexes incorporés de diméthyles d'Aluminium. En vert, nous avons indiqué les états de transition aux mouvements fortement anharmoniques. Ces mouvements internes constituent des pièges potentiels à induire du ralentissement dans la formation des produits finaux.

V.4.2 Les résultats concernant les oxydes de Zirconium et Hafnium

De la même manière que pour l'oxyde d'Aluminium, nous avons regroupé nos résultats concernant l'oxyde de Zirconium dans quatre diagrammes :

- les paramètres structuraux et l'enchaînement du mécanisme des réactions en trois étapes (Eqs. V-4 I,II,III) sont détaillés sur la Figure V-8 (étape 1), Figure V-9 (étape 2), Figure V-10 (étape 3) ;
- les chemins énergétiques de l'hydrolyse, dans les trois étapes réunies, est présenté sur la Figure V-11.

Pour l'oxyde de Hafnium, avec les résultats très proches de celui de Zirconium, nous n'avons pas présenté les résultats sous la forme ci-dessous, mais avons plutôt procédé à une discussion par comparaison.

Le caractère endothermique est généralement valable pour toutes les réactions calculées. On remarque aussi la diminution, étape par étape, du gain énergétique suite à l'adsorption de H₂O, ce qui montre que le niveau d'oxydation du noyau métallique (Zr ou Hf) et la réactivité par chimisorption évoluent de façon antagoniste. Cependant, la hauteur des principales barrières énergétiques de transition (T_i , $i = 1, 2, 3$) vers les produits finaux (P_i , $i = 1, 2, 3$) tend à diminuer légèrement. Ces remarques sont totalement inversées par rapport au cas de l'Aluminium, discuté dans la section précédente. Enfin, la force d'accrochage du résidu HCl à la surface s'intensifie elle aussi étape par étape, ceci étant induit par l'endurcissement électrostatique provoqué par l'accumulation progressive de charges négatives sur les atomes d'oxygène des ligands OH. Par conséquent, HCl devient de moins en moins stable par rapport à sa décomposition en $-Cl + -OH$ sur le complexe (la réaction inverse d'hydrolyse).

Les résultats concernant les complexes à base de Hafnium, sont très similaires : les états C_{xi} sont légèrement plus stables, la différence étant au-dessus de 0.04 eV, alors que les principales barrières énergétiques (T_i , $i = 1, 2, 3$) sont en général moins élevées que pour le Zirconium, de 0.02 eV au maximum. Au niveau géométrique, les paramètres structuraux des états d'équilibre sont identiques à 0.01 Å près, ce qui rend les deux cas pratiquement indiscernables. C'est pour cette raison que nous n'avons pas représenté les diagrammes pour Hafnium. Dans le cas des états de transition, les différences sont un peu plus importantes.

En ce qui concerne la flexibilité, on remarque deux types de mouvements anharmoniques. D'un côté, les mouvements internes aux complexes, qui se restreignent seulement aux groupes HOHs, et de l'autre côté, la flexibilité engendrée par les mouvements de l'ensemble du complexe (voir Figure V-4 droite). De manière similaire que pour les composés similaires dans la phase gazeuse, en comparaison avec le cas des hydroxyméthyles d'Aluminium, les mouvements fortement anharmoniques des groupes HOH sont moins gênés. L'explication réside dans la nature des interactions hyperconjugatives, plus faibles, entre les orbitales LP de l'Oxygène de HOH est les orbitales antiliante des hydroxychlorures. Ce qui fait la différence par rapport à la phase gazeuse, et que dans les composés incorporés les groupes HOH peuvent aussi former des liaisons hydrogène fortes avec la surface, de type $\parallel \text{complexe-OH}^{\text{ligand}}-\text{O}^{\text{siloxane}} \parallel$ (voir les structures hydroxyméthyles d'Aluminium : C_1 sur la Figure V-4, et C_{2b} ou C_{2c} sur la Figure V-5 ; voir aussi les structures hydroxychlorures : C_{ic} , $i = 1, 2, 3$ sur les Figures V-8, V-9 et V-10, respectivement). Dans ce cas, les barrières énergétiques aux rotations et/ou inversions de groupe HOH sont plus influencées par ce dernier type de liaisons hydrogène (dont les intensités varient de 0.2 à 0.35 eV), et qui, à leur

tour, dépendent moins de la nature du complexe. Une conséquence directe est que l'énergie de mobilité des ligands -OHH est très similaire pour les trois systèmes étudiés (y compris dans le cas de Hafnium qui n'est pas montré ici).

En ce qui concerne la mobilité de l'ensemble, il y a deux principaux types de mouvements des hydroxychlorures (incorporés) de Zirconium et Hafnium, similaires à ceux discutés pour les hydroxyméthyles (incorporés) d'Aluminium : la rotation autour de l'axe $O^{\text{surface}}M^{\text{complexe}}$, couplée avec un mouvement de balancement de l'axe $O^{\text{surface}}M^{\text{complexe}}$ (type inversion) autour d'un axe perpendiculaire sur la direction $Si^{\text{surface}}O^{\text{surface}}$ (voir la Figure V-4 droite), $M = \text{Zr, Hf}$. La mobilité est caractéristique des états P_x ou R_x/E_x , comme pour le cas de hydroxyméthyles d'Aluminium.

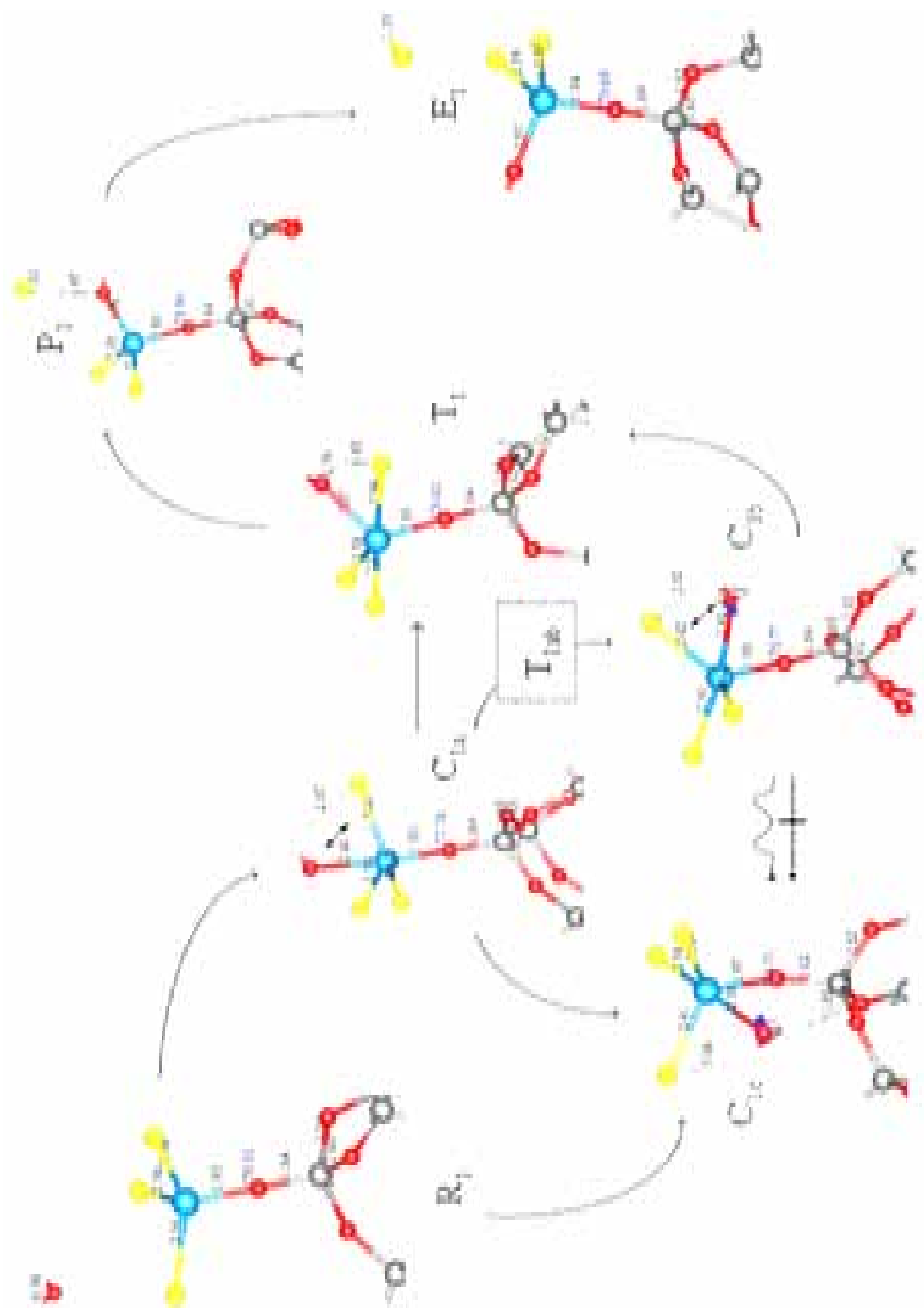


Figure V-8 : Détails structuraux et enchaînement des espèces incorporées d'hydroxychlorures de Zirconium impliquées dans la première étape d'hydrolyse. Les plans inférieurs des agrégats, concernant les atomes fixés pendant l'optimisation, sont coupés pour rendre plus claire la visualisation des zones optimisées.

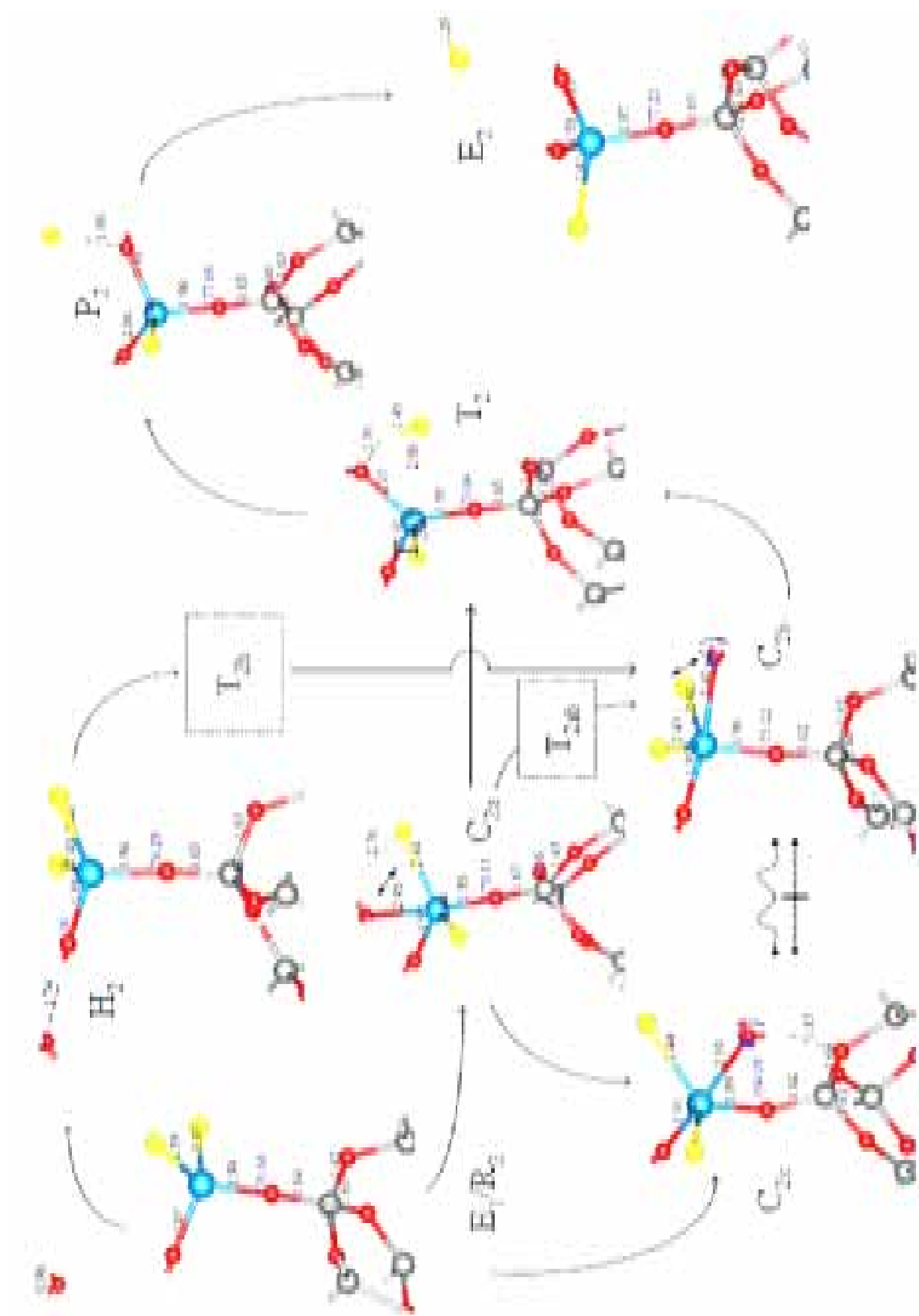


Figure V-9 : Détails structuraux et enchaînement des espèces incorporées d'hydroxychlorures de Zirconium impliquées dans la deuxième étape d'hydrolyse. Les plans inférieurs des agrégats, concernant les atomes fixés pendant l'optimisation, sont coupés pour rendre plus claire la visualisation des zones optimisées.

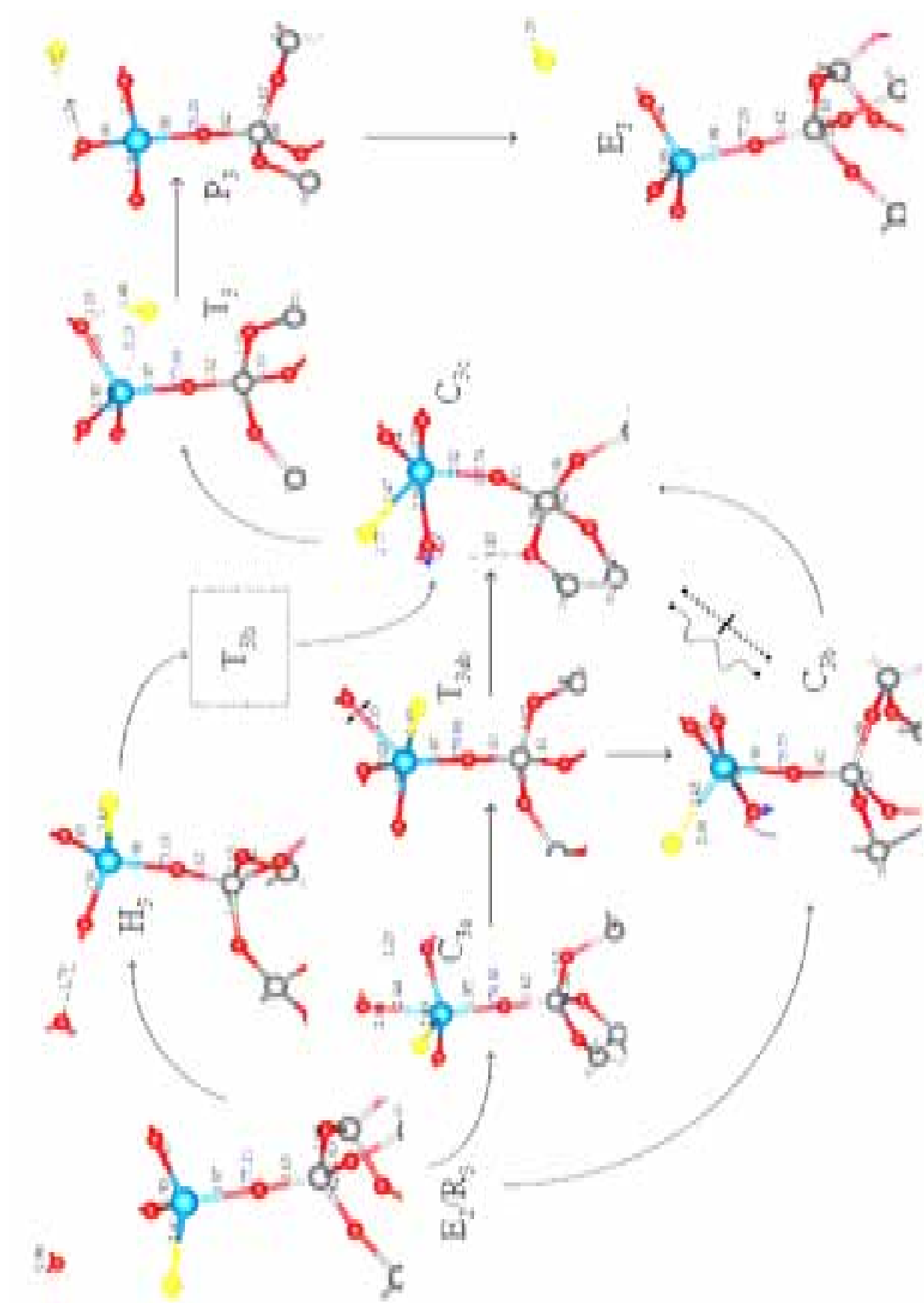


Figure V-10 : Détails structuraux et enchaînement des espèces incorporées d'hydroxychlorures de Zirconium impliquées dans la troisième étape d'hydrolyse. Les plans inférieurs des agrégats, concernant les atomes fixés pendant l'optimisation, sont coupés pour rendre plus claire la visualisation des zones optimisées.

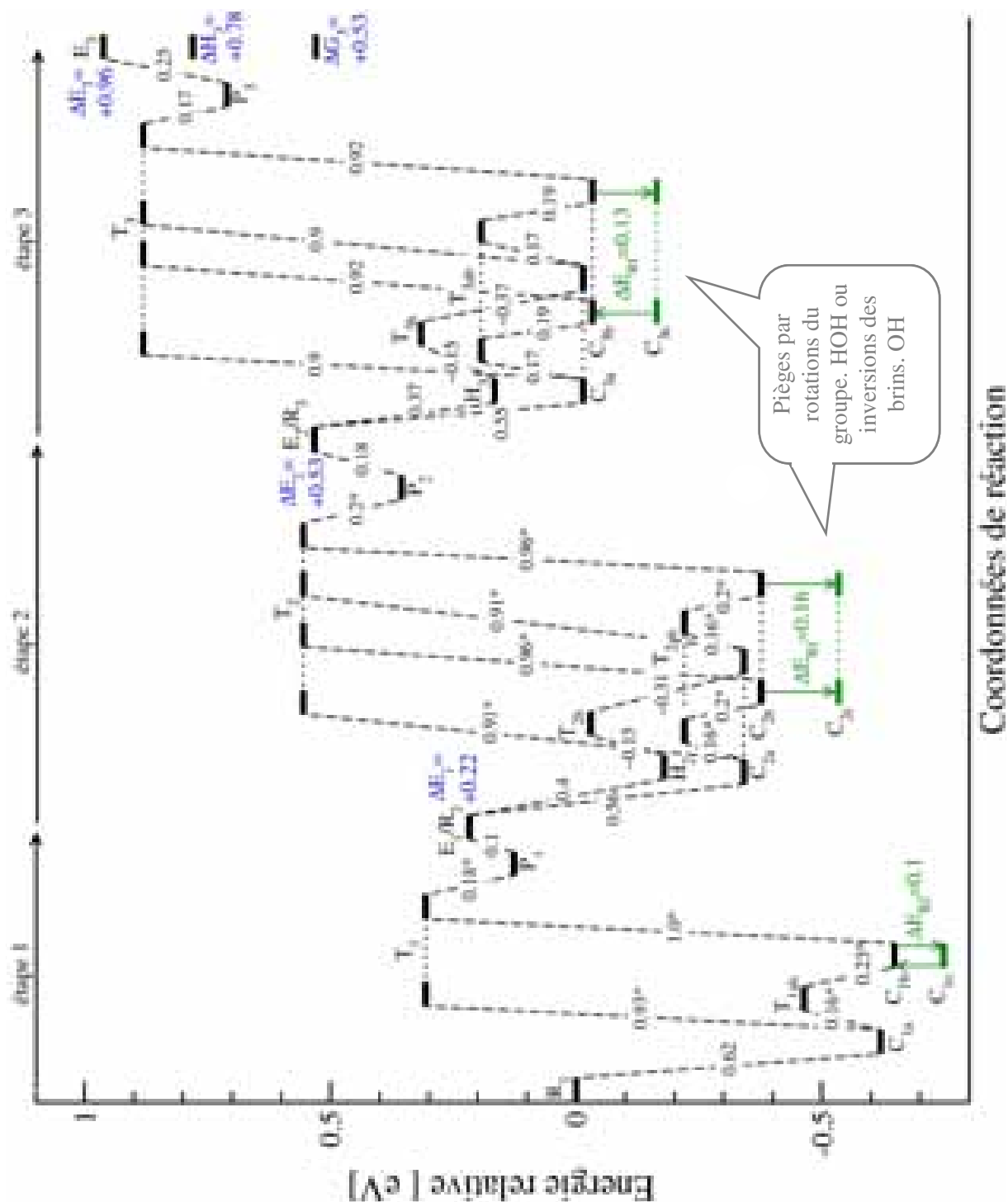


Figure V-11 : Diagramme énergétique du mécanisme en deux étapes (conditions ALD limite) de la réaction complète d'hydrolyse des complexes incorporés de trichlorures de Zirconium. En vert nous avons indiqué les états de transition aux mouvements fortement anharmoniques. Ces mouvements internes constituent des pièges potentiels à induire du ralentissement dans la formation des produits finaux. Les valeurs suivies d'un « * » sont des calculs approximés, que nous estimons près au maximum ± 0.05 eV des valeurs exactes.

V.5 Conditions habituelles d'ALD : Effets de coopérativité des molécules d'eau

Dans cette section nous présentons et analysons les résultats concernant quelques modèles d'interactions à plusieurs molécules d'eau avec : le complexe diméthyle d'Aluminium, $\text{II-Al}(\text{CH}_3)_3$, dans la première partie; et le complexe trichlorure de Hafnium, II-HfCl_3 , dans la deuxième partie.

Comme nous avons souligné en haut, les conditions habituelles d'ALD exigent la modélisation de certains effets négligés jusqu'ici. Ils concernent au moins deux aspects : la coopérativité de molécules de H_2O en interagissant simultanément avec les complexes en surface et la coopérativité des complexes eux-mêmes. A notre connaissance, ces deux phénomènes sont peu compris car ils n'ont pas encore été étudiés de façon explicite, ni expérimentalement, ni au niveau de la modélisation DFT. Le deuxième type de coopérativité est encore plus complexe et exige, pour un traitement exhaustif, des modèles de surface plus étendus que ceux employés dans cette thèse. Pourtant, nous allons démontrer dans la suite que des informations très intéressantes sont disponibles à partir de nos modèles de calculs.

V.5.1 Les résultats concernant l'oxyde d'Aluminium

Nous commençons avec le cas d'Aluminium, dont les résultats concernant ces complexes diméthyles sont réunis dans la :

- Figure V-12 qui montre les détails structuraux des deux modèles (notés B et C sur les figures) d'interactions
- Figure V-13 qui représente le diagramme énergétique de réactions correspondantes, où nous avons ajouté pour comparaison une partie du chemin de la 1^{ère} étape du modèle d'hydrolyse approprié aux conditions limite, discuté dans la section V.4.1.

Dans un premier temps, nous avons étudié les interactions simultanées de $\text{II-Al}(\text{CH}_3)_3$ avec quatre molécules d'eau, modèle B sur la Figure V-12. Une des quatre molécules H_2O forme une liaison chimique assez forte⁵⁷, mais très polarisée vers l'Oxygène de H_2O , en engageant une paire d'électrons « lone-pair » (LP) dans l'orbitale non saturée du complexe, et en achevant, dans le langage à la chimiste, la règle de huit.

C'est justement la nature chimique d'Aluminium qui rend le complexe, à partir de cette dernière liaison, saturé du point de vue chimique, et donc pratiquement incapable d'acquérir des nouvelles liaisons, quelle que soit la nature de son voisinage. Nous avons ajouté, pour démonstration, une cinquième molécule H_2O en interaction directe avec le complexe, voir le modèle C sur la Figure V-12. L'analyse de décomposition énergétique NBO révèle que ce dernier accrochement exothermique (en total -0.17 eV) de H_2O repose en partie sur de faibles interactions hyperconjugatives entre les orbitales LP de H_2O et ceux antiliants du complexe $\text{II-Al}(\text{CH}_3)_3$, et aussi sur une liaison hydrogène (d'intensité faible-moyenne) formée avec l'Oxygène du pont Si-O-Hf, voir la Figure V-12 : modèle C. Ces interactions sont de nature plutôt physique (par des déformations multipolaires), que chimique (par de vrais transferts de charge entre H_2O et le complexe), ce qui est en accord avec la qualification de saturation chimique évoquée en haut.

⁵⁷ Nous rappelons aussi la discussion faite dans la section 2.1.4 du chapitre IV.

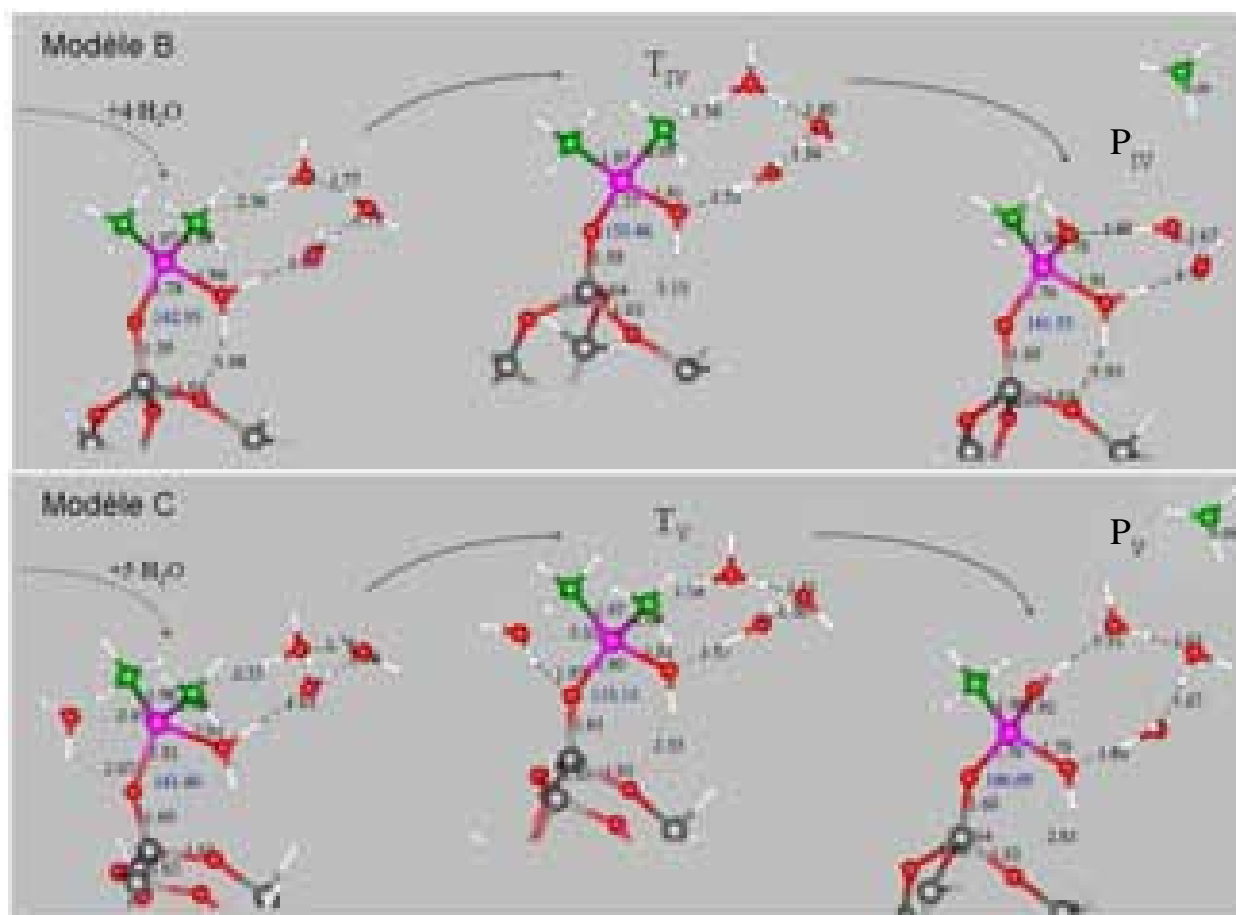


Figure V-12 : Détails structuraux des effets de coopérativité des molécules H_2O , dans l'interaction avec les complexes incorporés de diméthyles d'Aluminium : en haut (modèle B) avec quatre molécules H_2O ; en bas (modèles C) avec cinq molécules H_2O . On remarque la formation d'un ligand $-OH$ à la place d'un ligand $-CH_3$ par échange des protons à travers la chaîne des molécules d'eau.

La conclusion ci-dessus reste aussi valable si le complexe initial en surface est $\parallel-AlMe$, souvent invoqué comme un modèle plus légitime [186,187] dans des conditions de forte concentration de $-OH$ sur le substrat SiO_2 . En effet $\parallel-AlMe_2$ peut réagir par la suite avec un ligand OH voisin, ce qui conduit à la formation d'un complexe $\parallel=AlMe$, lié à la surface par deux liaisons $\parallel Si-O-Al[...]$, qui forment, par exemple, un pont entre deux dimère voisins de la surface. La saturation chimique du complexe se produit de façon similaire : on peut y acquérir encore une seule liaison par adsorption d'une molécule de H_2O .

Outre les détails sur la nature des liaisons, cette remarque a des conséquences fondamentales pour la compréhension des réactions en surface. En effet, la coopérativité des complexes formés à la surface suite au cycle d'eau, et dans des conditions de haute pression et/ou longue durée des pulses de vapeur d'eau, autrement dit des conditions favorables à une forte concentration de molécules d'eau dans le voisinage des complexes, semble inhibé pour le cas de l'oxyde d'Aluminium. C'est probablement une des raisons principales pour laquelle les processus chimiques $AlMe_x/H_2O$ sont aujourd'hui considérés comme idéaux pour le dépôt par ALD [188]. En effet ces processus se poursuivent (apparemment) en conformité avec l'image (encore trop simpliste) qu'on a sur ces mécanismes réactionnels. A cela il s'ajoute, bien sûr, le fait que le résidu méthane, très inerte, ne réagit pas encore avec la surface, contrairement aux autres discuté par la suite, voir le cas du HCl .

Une autre remarque intéressante concerne le mécanisme proprement dit de remplacement de $-\text{CH}_3$ par $-\text{OH}$, qui est qualitativement différent dans les modèles B et C de celui du modèle A. Dans le cadre des modèles B et C, il s'agit d'un échange à relais des protons à travers la chaîne des molécules d'eau : de la première liée chimiquement au complexe, jusqu'à la dernière qui interagit directement avec un des ligands $-\text{CH}_3$. Cette dernière molécule forme dans l'état de transition l'ion OH_3^+ , et ensuite passe un dernier proton au ligand $-\text{CH}_3$. Une fois le méthane formé, il se détache avec une très faible dépense énergétique, ce qui laisse place à la dernière molécule d'eau pour former une liaison avec le complexe, en le saturant chimiquement. Ce scénario est probablement le plus caractéristique pour le cycle d'hydrolyse de la surface.

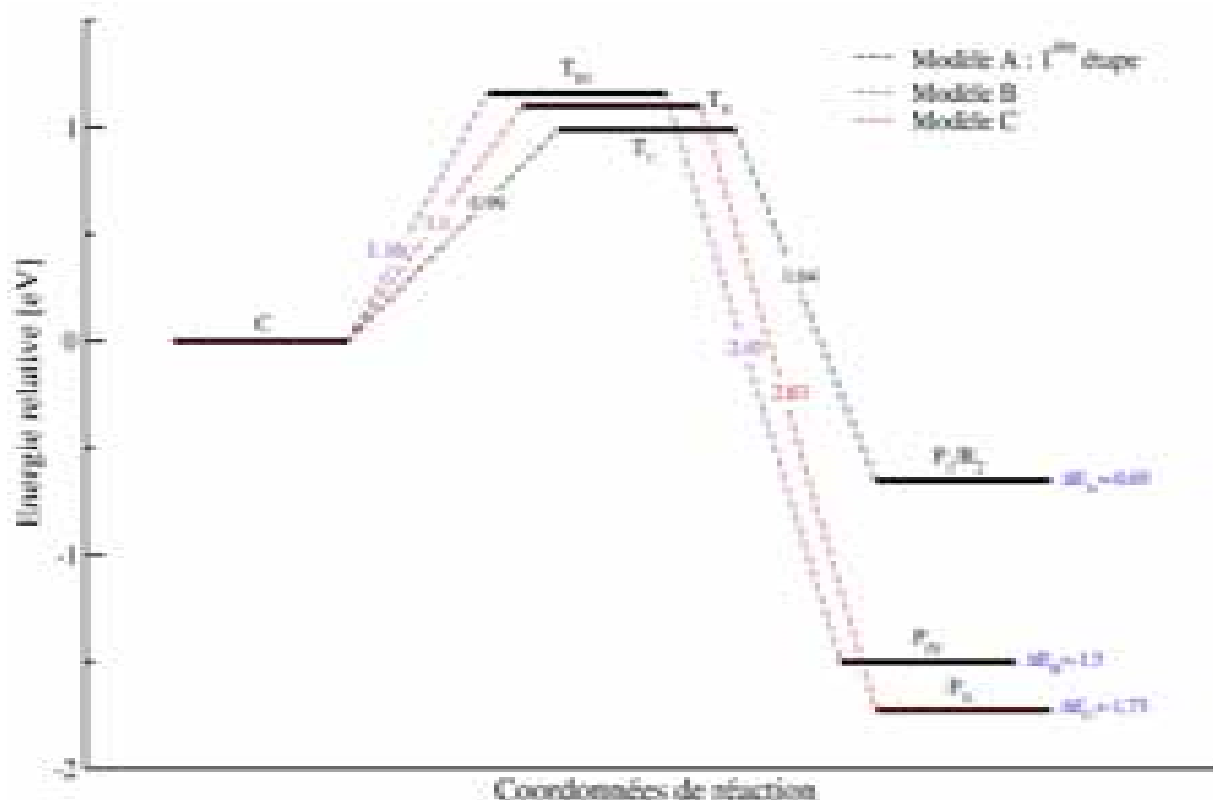


Figure V-13 : Variations dans l'énergétique de la réaction d'hydrolyse de complexes incorporés de diméthyles d'Aluminium. (en noir) modèle de mécanisme A (conditions ALD limite), étape 1 ; (en bleu) modèle de mécanisme B ; (en rouge) modèle de mécanisme C ; (en rouge). Les deux derniers modèles correspondent aux conditions habituelles d'ALD. Voir le texte et la Figure V-12 pour plus de détails. L'origine du diagramme est choisie, commune pour tous les modèles A, B et C, pour les états de chemisoption de l'eau.

Cependant l'énergétique dans les modèles B et C n'est pas très différente de celle du modèle A –voir la Figure V-13. On remarque une légère augmentation des barrières énergétiques (jusqu'à 15%) qui semble se stabiliser par suite d'une diminution asymptotique avec l'augmentation de la concentration d'eau. Une étude plus ample est exigée pour avoir des informations plus précises sur ce point. D'autre part, l'exothermicité s'accroît avec le renforcement de l'environnement en molécules d'eau : en effet le produit final est différent, le complexe a acquis une molécule supplémentaire de H_2O à la fin, et réaction est exothermique de ≈ -1.0 eV. La différence énergétique entre les états finaux dans les deux modèles B et C, P_{1V} et P_{2V} dans les Figures V-12 et V-13 s'explique par la formation d'une quatrième liaison hydrogène suite à l'incorporation de la cinquième molécule H_2O dans la chaîne de l'eau (processus exothermique d'environ -0.2 eV par molécule).

V.5.2 Les résultats concernant l'oxyde de Hafnium

La nature chimique des métaux de transition Hafnium et Zirconium leur confère la capacité de former au-delà de 6 liaisons chimiques (souvent 8 dans les composés $M\text{SiO}_4$ ou $M_m\text{Cl}_n\text{O}_p$), grâce à une saturation chimique beaucoup plus lente en comparaison avec l'Aluminium. Nous avons testé la capacité de formation de liaisons chimiques entre les molécules de H_2O et les complexes de trichlorures de Hafnium, HfCl_3 . Les structures représentant jusqu'à quatre molécules d'eau adsorbées sont montrées dans la Figure V-14. Par exemple, dans la structure C_{IV} le noyau métallique Hf est entouré de huit liaisons : trois avec Cl, une avec la surface et quatre avec les molécules d'eau. Au fur et à mesure qu'on ajoute des molécules d'eau les liaisons dans les complexes s'affaiblissent, en particulier ceux concernant les ligands $-\text{Cl}$ en même temps qu'elles deviennent plus polarisées vers Cl, fait reflété dans l'élongation des liaisons. A partir de ce dernier état C_{IV} nous avons cherché les états de transition vers le détachement du plus affaiblis des ligands $-\text{Cl}$. Les structures correspondantes aux points de transition et au produit final sont montrées sur la même Figure V-14, alors que l'énergétique de cette dernière étape est représentée sur la Figure V-16 : modèle B.

Les différences par rapport au modèle A, appropriées aux conditions limite d'ALD, sont dramatiques. On passe d'une réaction fortement endothermique (A) à une réaction légèrement exothermique (B). De plus, l'état final dans notre modèle B n'est plus un état dans lequel HCl se forme en se détachant à une liaison hydrogène près, mais un modèle dans lequel Cl^- se détache tout en restant lié par trois liaisons hydrogène avec les plus proches molécules H_2O . Ce comportement de Cl est très connu dans les solutions ou cristaux ioniques, ceci étant caractéristique de sa nature chimique. Dès que l'environnement lui permet, il préfère une restructuration électronique plus symétrique, en engageant dans des liaisons (hydrogène ou ioniques) plusieurs orbitales LP parmi les trois qu'il possède. Il y a au moins deux scénarios possibles pour continuer le modèle de réaction B. On peut imaginer que le Cl^- soit évacué avec les molécules d'eau trainant autour du complexe, et cela peut provoquer une réaction extrêmement exothermique du genre : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$. Une autre possibilité sera la suivante : Cl^- diffuse par la suite (éventuellement pendant la période de purge) en sautant plusieurs noyaux métalliques (Hf ou Zr) avant d'être coincé par des liaisons ioniques assez fortes. Ce dernier scénario constitue, en effet, un des modèles possibles de contamination par Cl de films Hf/ZrO₂ ALD.

En outre, au niveau de la modélisation, notre modèle B peut servir d'une première approche pour étudier les effets de coopérativité entre les complexes. Déjà, les informations apportées nous confirment l'importance que ces interactions présentent dans la formation de films Hf/ZrO₂ par ALD, contrairement au cas d'oxyde d'Aluminium.

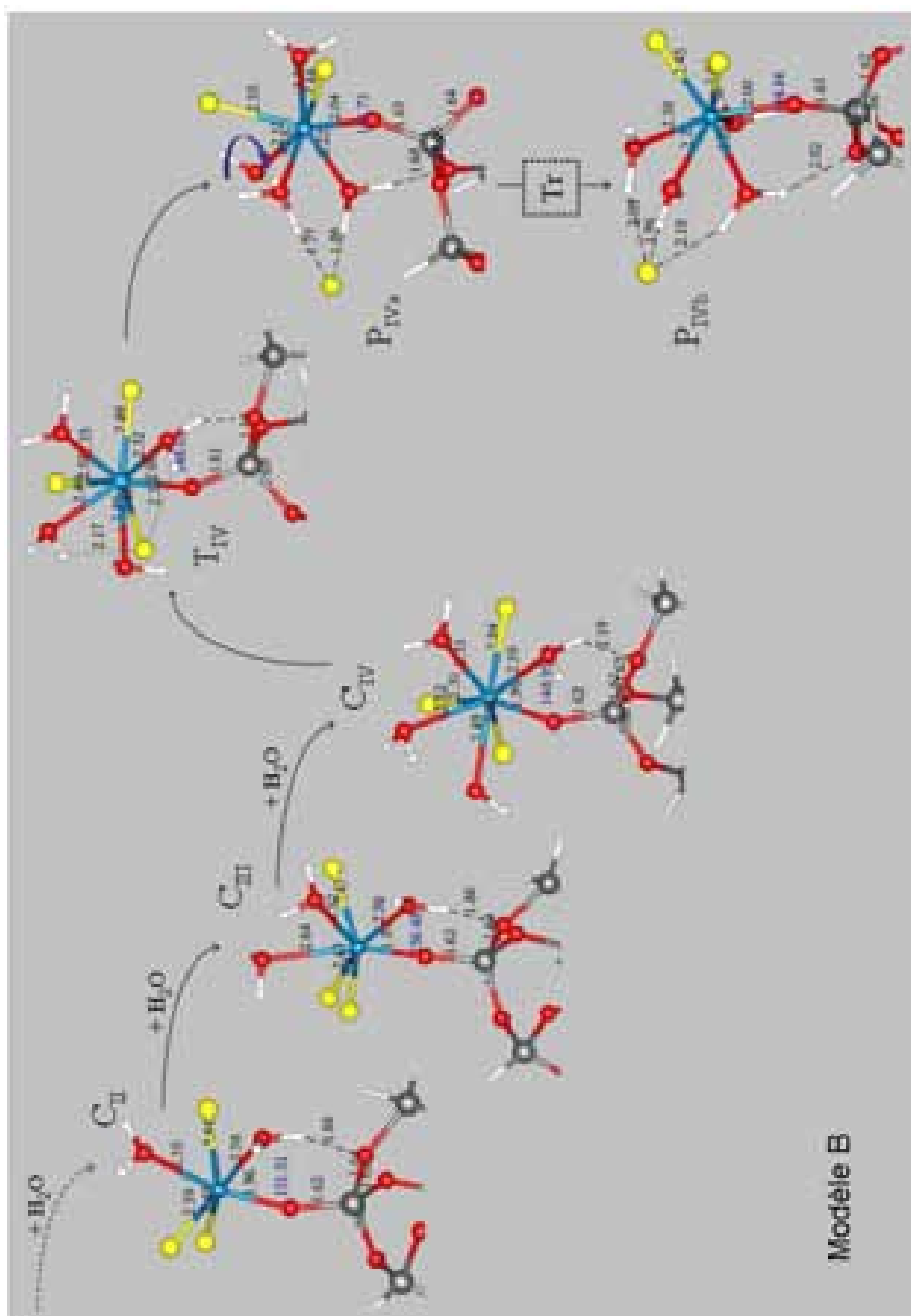


Figure V-14 : Détails structuraux des effets de coopérativité des molécules H₂O dans l'interaction avec les complexes incorporés d'hydroxychlorures de Hafnium. Les interactions (modèle B) concernent jusqu'à quatre molécules H₂O, toutes liées chimiquement aux complexes (voir le texte pour de détails).

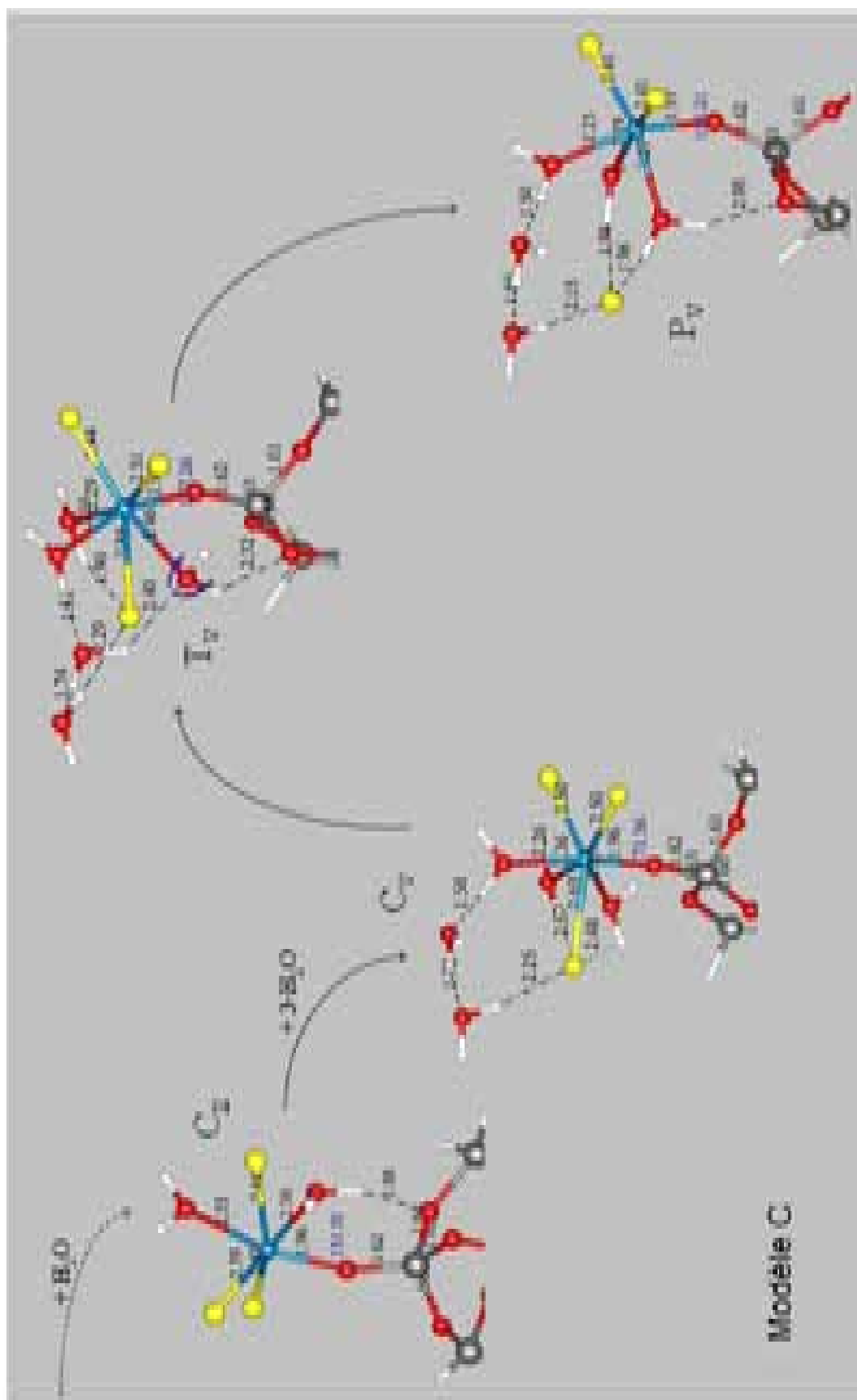


Figure V-15 : Détails structuraux des effets de coopérativité des molécules H₂O dans l'interaction avec les complexes incorporés d'hydroxychlorures de Hafnium. Les interactions (modèle C) concernent jusqu'à cinq molécules H₂O, liées chimiquement ou par des liaisons hydrogène aux complexes (voir le texte pour de détails).

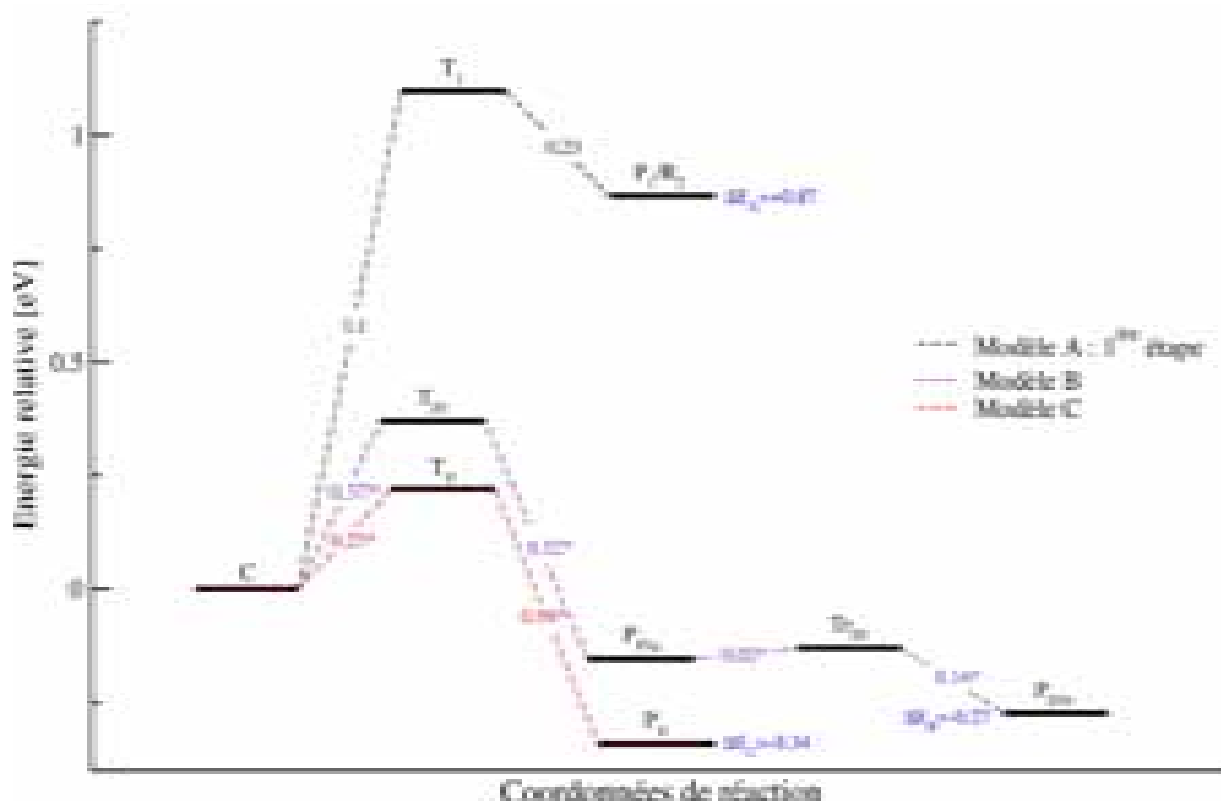


Figure V-16 : Variations dans l'énergétique de la réaction d'hydrolyse de complexes incorporés de trichlorures de Hafnium. (en noir) modèle de mécanisme A (conditions ALD limite), étape 1 ; (en bleu) modèle de mécanisme B ; (en rouge) modèle de mécanisme C ; (en rouge). Les deux derniers modèles correspondent aux conditions habituelles d'ALD. Voir le texte et les figures V-14 et V-15 pour plus de détails. L'origine du diagramme est choisie, commune pour tous les modèles A, B et C, pour les états de chemisorption de l'eau. Les valeurs suivies d'un « * » sont des calculs approximatifs, que nous estimons près au maximum ± 0.05 eV pour T_{IV} et T_V , est ± 0.01 eV pour T_{IV} , des valeurs exactes.

En effet, on peut modéliser à la limite l'interaction $M...[H]O-M$ entre deux complexes voisins avec un ligand $-OH_2$, c'est à dire $M...[H]O-H$. Vue de cette manière, notre modèle B n'est pas conçu pour répondre uniquement aux interactions avec l'eau dans la période de purge, mais aussi pour la phase de chlorination. La formation de cristaux de forme aplatie et de taille variable en fonction de l'oxyde [189] a déjà été observé durant cette phase. Si les interactions avec les molécules de H_2O sont possibles à plusieurs reprises, cela montre que l'interaction entre les complexes voisins est bien active et constitue à notre avis, une des principales raisons de la formation des nanocristaux. Pour autant les différences observés au niveau de la taille moyenne des cristaux de deux oxydes (et aussi en comparaison avec l'oxyde de Titanium) ne peuvent pas être expliqués de cette manière. Des études plus amples au niveau de la modélisation, sont exigées pour répondre à ce problème, considéré actuellement comme le souci le plus critique pour la maîtrise de la croissance ALD de ces films.

Un deuxième modèle de réaction (C) est présenté dans la Figure V-15. Il concerne une situation plus caractéristique des cycles d'hydroxylation, où la quantité de H_2O dans le voisinage du complexe est élevée. Ce modèle représente aussi une situation où la coopérativité entre les complexes est moins présente, comme une zone ou une surface moins peuplée en groupes hydroxyle. Dans ce cas, les caractéristiques structurales et énergétiques sont très similaires avec celles du modèle B déjà discutées. Nous insistons seulement sur le fait que l'état final peut être stabilisé davantage par la présence de l'eau, ou bien un complexe voisin, comme conséquence directe de la stabilité accrue du complexe ionique $Cl^- \cdots (X_n)^+$

lorsque l'environnement est plus symétrisé et/ou lorsque le nombre de *voisins* n (molécules d'eau ou d'autres complexes superficiels du substrat) augmente.

V.6 Conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre certains mécanismes de réaction entre les complexes incorporés en surface et l'eau. Les systèmes ont concerné les complexes (hydroxy)méthyles d'Aluminium et (hydroxy)chlorures de Zirconium et Hafnium, dans diverses conditions de dépôt par ALD.

Dans un premier temps nous avons présenté le choix et la construction des modèles de surface, ainsi que les détails structuraux de complexes concernés.

Nous avons défini les *conditions limite* d'ALD, celles qui ne nécessitent pas le traitement des effets de coopérativité, à la fois au niveau des molécules de vapeur d'eau, qu'au niveau des complexes en surface. Les mécanismes réactionnels correspondants, similaires avec ceux de la phase gazeuse présentée dans le chapitre précédent ont été étudiés pour les trois oxydes. Les résultats ont confirmé l'exothermicité forte (d'environ -0.6 eV) des réactions de H₂O avec les hydroxyméthyles d'Aluminium, alors que les complexes d'hydroxychlorures de Zirconium et de Hafnium se sont révélés bien moins favorables à l'hydrolyse dans ces conditions (endothermicité d'environ +0.9 eV). La flexibilité par mouvements fortement anharmoniques des groupes HOH est accrue dans ces complexes par rapport au cas d'Aluminium. Cependant ces mouvements anharmoniques sont en général plus gênés dans les complexes en surface, à cause des nombreuses possibilités de formation de liaisons hydrogène avec les oxygènes des ponts siloxane du voisinage.

Dans la dernière partie, nous avons présenté nos résultats préliminaires sur des mécanismes réactionnels des mêmes complexes en surface, cette fois-ci dans des *conditions habituelles* pour le dépôt par ALD. Les mécanismes proposés sont plus complexes et engagent des interactions simultanées avec plusieurs molécules de H₂O. Il n'y a pas de changement radical au niveau de l'énergétique de l'hydrolyse dans le cas d'Aluminium, en dépit du fait que le mécanisme lui-même est différent par rapport au modèle des conditions limite. La nature chimique d'Aluminium, rapidement saturable, semble empêcher la réactivité entre les complexes en surface.

En ce qui concerne les deux autres matériaux, les conclusions sont bien différentes. Les deux types d'effets de coopérativité influencent considérablement la réactivité de la surface, et transforme l'hydrolyse de fortement endothermique ($\sim +0,9$ eV) à sensiblement exothermique ($\sim -0,3$ eV). De plus, les modèles de mécanismes réactionnels que nous avons proposés peuvent être considérés comme des mécanismes possibles de la contamination en Cl des films des oxydes concernés.

Conclusions générales et perspectives

Le dépôt de la couche de diélectrique en remplacement du SiO_2 reste un défi majeur pour l'industrie électronique dans les prochaines années. Après l'invention de la technique du dépôt par couche atomique ALD, parallèlement avec son perfectionnement continu, de nombreuses études expérimentales ont été effectuées dans ce sens. En outre, dans la dernière décennie, les simulations numériques à base de calcul quantique, ab initio ou semi-empiriques, ont commencé à apporter les compléments d'informations nécessaires à l'élaboration de cette nouvelle technologie. Pourtant, dans l'étape actuelle du savoir faire, la compréhension profonde au niveau atomique des mécanismes de réaction qui généreront, couche par couche, du nouvel oxyde de grille sera essentielle pour la poursuite et l'achèvement de ce défi.

Dans ce manuscrit nous avons, dans un premier temps, passé en revue les principaux problèmes et défis liés à la miniaturisation des circuits intégrés. Nous avons discuté l'alternative du remplacement de SiO_2 , en tant qu'oxyde de grille dans les applications CMOS ou DRAM, par des oxydes à permittivités plus élevées, ainsi que les principaux critères de choix pour les futurs diélectriques. Al_2O_3 , HfO_2 et ZrO_2 ont démontré une compatibilité thermodynamique remarquable avec le substrat Si et sont considérés aujourd'hui parmi les plus intéressants candidats pour remplacer SiO_2 . La technique de dépôt par ALD, à laquelle nous avons consacré une section pour détailler les principes, les caractéristiques et les avantages par rapport aux techniques classiques, a été souvent employée pour tester les trois oxydes. Al_2O_3 reste l'oxyde de référence pour ALD, car il se prête bien aux modèles de base de cette technique. Pourtant Al_2O_3 reste une alternative à moyen terme étant donnée sa permittivité plus légèrement élevée par rapport à SiO_2 . Les deux autres, plus intéressants de ce point de vue, sont malheureusement plus difficiles à manipuler au niveau technologique pour la conformité du dépôt, notamment dans la phase initiale.

La principale difficulté reste la formation de nanocristaux d'oxyde dès la phase initiale du dépôt, ce qui induit des courants de fuite à travers l'oxyde le long des joints de grains entre les nanocristaux. Ce problème, assez complexe, a été peu étudié et les mécanismes proposés n'ont pas été étudiés de manière explicite par le calcul ab initio. Cependant, les réactions des précurseurs ALD avec l'eau constituent un très bon départ pour la compréhension de la formation de ces oxydes. Dans cette thèse nous avons abordé ce sujet complexe de façon moins conventionnelle, en essayant de répondre à plusieurs problèmes et conditions spécifiques de croissance (température dans la chambre de réactions, concentration de vapeurs de précurseurs gazeuses, température et préparation de la surface du substrat, réactions dans la phase gazeuse et réactions en surfaces).

Dans la partie méthodologique, nous avons détaillé les principes des méthodes ab initio et DFT. Dans ce cadre nous avons focalisé notre discussion sur le traitement de la corrélation électronique et son application correcte selon les systèmes à étudier. Nous avons aussi consacré une section aux méthodes et aux algorithmes numériques de l'optimisation des structures moléculaires, où nous avons inséré quelques astuces cumulées avec l'expérience, notamment pour la recherche des états de transitions dans les réactions chimiques.

Notre travail propre a commencé par une ample étude méthodologique, en utilisant comme systèmes moléculaires les molécules utilisées comme précurseurs pour la formation des trois oxydes candidats : Al_2O_3 , ZrCl_2 et HfO_2 . Nous avons testé la précision de la fonctionnelle de la densité hybride B3LYP, par comparaison, à la fois avec des méthodes plus précises de type post Hartree-Fock (CCSD(T) ou QCISD(T)) et des différentes bases de fonctions, et avec des données expérimentales existantes. Les calculs ont été effectués sur les propriétés statiques, dans les états fondamentaux, ainsi que sur les propriétés dynamiques, des spectres vibrationnels de ces états. Cela nous a amené à valider le modèle de calcul B3LYP/TZVP très fiable pour la prédiction de toutes les propriétés étudiées. En particulier, nous sommes intéressés de manière explicite aux surfaces de potentiel dans l'espace des mouvements internes fortement anharmoniques des groupes méthyle du TMA, ce qui constitue une première pour les systèmes en question. Aussi, nous avons proposé deux méthodes pour calculer les facteurs d'échelle des modes normaux pour différentes fonctions thermodynamiques et pour différents régimes de température. Nos résultats, et en particulier les observations que nous avons faites concernant la nécessité du traitement des mouvements fortement anharmoniques pour TMA, serviront comme données très précises et complètes pour l'étude des cinétiques ou/et la prédiction précise des propriétés thermodynamiques des systèmes.

Ensuite nous avons présenté notre étude des réactions de H_2O avec les trois systèmes moléculaires dans la phase gazeuse. Des mécanismes d'hydrolyse en trois étapes pour TMA, et quatre étapes pour ZrCl_4 et HfCl_4 ont été proposés et les résultats ont été discutés dans leurs aspects les plus détaillés. Ces mécanismes correspondent aux conditions de très faible concentration d'eau, c'est-à-dire l'eau résiduelle dans l'enceinte. En particulier, nous avons remarqué et discuté les mouvements fortement anharmoniques dans les complexes formés. Nous avons conclu à l'exothermicité des réactions de TMA avec H_2O , alors que les réactions correspondantes pour les deux tétrachlorures, ZrCl_4 et HfCl_4 , se sont révélées être endothermiques. Nous avons aussi discuté les conséquences possibles de l'exothermicité des réactions de TMA avec H_2O sur la réactivité en surface. Cela ouvre des perspectives pour étudier l'éventuelle modulation de la vitesse de croissance du film dans sa phase initiale.

Par la suite nous avons présenté l'étude des mécanismes similaires, cette fois-ci entre les précurseurs formés à la surface ($\text{SiO}_2/\text{Si}(001)-2\times 1$) dans la phase initiale du dépôt par chimisorption/recombinaison. Dans un premier temps nous avons fait quelques remarques importantes de point de vue méthodologique sur le choix et la construction des modèles d'agrégats de la surface. Concernant la partie des résultats, nous avons focalisé notre discussion sur les principales différences et similitudes par rapport aux résultats de l'hydrolyse dans la phase gazeuse. Nous avons à nouveau conclu à la forte réactivité de H_2O avec les complexes hydroxyméthyliques d'aluminium. En ce qui concerne les complexes hydroxychlorures de Zirconium et Hafnium, à part le fait que leur chimie en surface est très similaire, le caractère endothermique des réactions étudiées a été aussi confirmé. Nous avons discuté ces résultats par rapport aux conditions très spécifiques de dépôt, c'est-à-dire faible concentrations de sites actifs OH, et faible concentration de vapeur d'eau.

Dans la dernière partie de notre thèse, nous avons présenté et discuté nos résultats préliminaires sur des mécanismes plus complexes de la réaction de l'eau avec les complexes ALD en surface. Ces mécanismes, ainsi que les complexes en résultant, sont plus appropriés pour les conditions habituelles de dépôt, où les concentrations des sites OH sont élevées - ce qui induit des interactions considérables entre les complexes superficiels voisins - ou bien des pulses à haute pression de vapeurs d'eau. Nous avons modélisé de telles conditions par le

traitement explicite des effets des interactions coopératives des molécules d'eau dans le voisinage des complexes. Nous avons présenté ici les cas d'Aluminium et de Hafnium. Les résultats ont révélé des mécanismes non encore envisagés, à notre connaissance, et ont démontré la nécessité de remise en question des modèles classiques de réactions en ALD, au moins pour HfO_2 (et implicitement pour ZrO_2 , étant donné leur chimie très similaire). Même si notre étude est dans une phase initiale, et il existe certainement d'autres aspects à découvrir, nous pensons avoir capturé un des aspects essentiels des réactions avec l'eau, et en particulier du cycle d'hydrolyse.

Enfin, nous avons proposé pour étude un mécanisme réactionnel responsable de la contamination par Cl dans les films de ZrO_2 et HfO_2 .

Nos résultats constituent une étape très importante dans la compréhension de la croissance par ALD de ces films. Cependant, la conjonction des contraintes thermodynamiques de non-équilibre, de la structure non linéaire des équations d'évolution des processus physicochimiques macroscopiques et de la nature de l'état initial (très modulable), rend la complexité des dynamiques évolutives des systèmes envisagés inconcevablement traitable par des études de modélisation uniquement à échelle atomique. Ainsi, la modélisation du dépôt par ALD des trois oxydes doit être inscrite dans une stratégie à multi-échelle, capable de structurer et interconnecter de façon cohérente les résultats des simulations numériques à différentes échelles. Dans ce contexte, dans un premier temps, les résultats *ab initio* obtenus dans ce travail serviront pour paramétrer un logiciel de simulations Monte Carlo Cinétiques, dont une première version, incorporant des mécanismes appropriés aux conditions limite ALD, est déjà disponible au LAAS-CNRS. Des travaux sont actuellement en cours pour l'amélioration de ce logiciel.

Bibliographie

- [1] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999).
- [2] M. L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve and E.L. Garfunkel , *Applied physics review. Journal of Applied Physics* **90**, p. 2057 (2001).
- [3] L. C. Feldman, in: E. Y. J. Chabal (Ed.), *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*, Springer, Berlin, p. 1 (2001).
- [4] G. D. Wilk and D. A. Muller, *App. Phys. Lett.* **83**, 3984 (2003).
- [5] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J.M.Anthony, *App. Phys. Rev.* **89**, 5243 (2001).
- [6] M. Copel, M. Gribelyuk and E. Gusev, *App. Phys. Lett.* **76**, 436 (2000).
- [7] H. Y. Yu et. al., *App. Phys. Lett.* **8**, 3618 (2002).
- [8] P.S. Lysaght et. al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **303**, 4 (2002).
- [9] Suntola, T. and Antson, J. *U.S. Pat.* **4**, 058, **430** (1977).
- [10] T.Suntola, J. Antson, and A. Pakkala, *SID 80 Digest* **11**,109 (1980).
- [11] T. Suntola, *Thin Solid Films* **216**, 84 (1992).
- [12] M. Ritala and M. Leskelä, In: Nalwa, H. S., Ed., *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, Chap. 2, Academic Press, San Diego (2001).
- [13] D. A. Muller *et al.*, *Nature (London)* **399**, 758 (1999).
- [14] J. B. Neaton, D. A. Muller, and N. W. Ashcroft , *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1298–1301 (2000).
- [15] S. Tang, R. Wallace, A. Seabaugh, and D. King-Smith, *Applied Surface Science* **135**, 137 (1998).
- [16] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, K. Terakura, *Phys. Rev. B* **63**, 115314 (2001).
- [17] K. Cho, G. Jun, I. Choi, and R. Dutton "First Principles Study of High-k Dielectric-Silicon Interfaces", *Proceedings of the 3rd International Conference on Microelectronics and Interfaces*, pp. 123-6 (2002).
- [18] C. Chaneliere, J. Autran, R. Devine, and B. Balland, *Materials Science & Engineering* **R22**, 269 (1998).

- [19] G. Alers, D. Werder, Y. Chabal, H. Lu, E. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, R. Urdahl, *Applied Physics Letters*, **73**, 1517 (1998).
- [20] S. Campbell, D. Gilmer, X. Wang, M. Hsich, H. Kim, W. Gladfelter, J. Yan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **44**, 104 (1997).
- [21] S. Campbell, R. Smith, N. Hoilien, B. He, and W. Gladfelter, "Group IVB metal oxides: TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ as high permittivity gate insulators", *Proceedings of MRS Workshop on High-k Gate Dielectrics*, pp. 9, New Orleans, (June 2000).
- [22] Leskela Markku, Ritala Mikko, *Thin Solid Films*, **409**, 138-139 (2002).
- [23] Sneh Ofer, Phelps Robert et.al., *Thin Solid Films* **402** 248-252 (2001).
- [24] S.M George, A.W. Ott, *J. Phys. Chem.* **100**. 13121-13122 (1996).
- [25] B.H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W.-J. Qi and J.C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1927 (2000).
- [26] G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2000).
- [27] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt and C. D'Emic, *Microelectron. Eng.*, **59**, 341 (2001).
- [28] C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine and B. Balland, *Mater. Sci. Eng.*, **R22**, 269. (1998).
- [29] Fletcher, R. "Practical methods of optimization", 2nd Ed. Tiptree, Essex, United Kingdom: John Wiley & Sons. (1987).
- [30] Leach, A. R. "Molecular Modelling. Principles and Applications", 2nd edition Ed. Essex, England: Pearson Education. 2001.
- [31] Schlick, T. "Molecular modeling and simulation. An Interdisciplinary Guide". New York: Springer. 2002.
- [32] McQuarrie, D. A. "Statistical Mechanics", Sausalito, California: University Science Books. (2000).
- [33] L Pauling, E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics. With Applications to Chemistry", New York: Dover. (1985)
- [34] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928); D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 111 (1928); D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 426 (1928).
- [35] V. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126 (1930).
- [36] W. Pauli, *Z. Physik.* **31**, 765 (1925).
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929) ; J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 509 (1930).
- [38] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [39] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. Scheleyer, J. A. Pople, "Ab initio Molecular Orbital Theory", Wiley, New York (1986).

- [40] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975) – concerne la première application de MCQ, le système étudié était H_3^+ .
- [41] A. Luchow, J.B. Anderson “Monte Carlo methods in electronic structures for large systems” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 501-526, (2000) – ici on trouve une revue des plus récentes achements de calculs MCQ.
- [42] S. F. Boys and F. Bernaldi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [43] R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- [44] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125 (1950).
- [45] J. A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
- [46] L. Brillouin, *Actualities Sci. Ind.* **71**, 159 (1934).
- [47] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* **8**, 61 (1974).
- [48] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [49] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [50] K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579 (1990).
- [51] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [52] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [53] G. D. Purvis, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- [54] K. Raghavachari, J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 12960 (1996).
- [55] R.J. Bartlett *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [56] R. J. Bartlett, and J. F. Stanton, “Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial, in *Reviews in Computational Chemistry*”, Vol. V (Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.) VCH, New York, pp. 65–169 (1994).
- [57] M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **100**, 13213 (1996).
- [58] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [59] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem.* **10**, 1 (1976).
- [60] F Jensen, “Introduction to Computational Chemistry” West Sussex, England: John Wiley & Sons (1999).
- [61] Pour de détails concernant la partition de la corrélation électronique en corrélation dynamique et non-dynamique etc. voir les références : O. Sinanoğlu. *Adv. Chem. Phys.* **6**, 358 (1964); S. Wilson, “Electron Correlation in Molecules”, Clarendon Press, Oxford (1984); S.G. Wang and W.H.E. Schwarz. *J. Chem. Phys.* **105**, 4641 (1996).

- [62] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **105**, 5082–5090 (1996).
- [63] B. Forsberg, Z. HE, Y. HE and D. Cremer, *Intl. J. Quantum Chem.* **76**, 306 (2000).
- [64] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [65] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A200**, 542 (1950).
- [66] R. McWeeny, *Nature* **166**, 21 (1950).
- [67] E. Clementi, *IBM J. Res. and Dev.* **9**, 2 (1965).
- [68] Pacific Northwest National Laboratories 2000: www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html
- [69] Le manuel online de programme Gaussian03: http://www.gaussian.com/g_ur/m_basis_sets.htm
- [70] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [71] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993). R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992). T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989). K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [72] Helgaker T and Taylor PR, “Gaussian basis sets and molecular integrals *Modern Electronic Structure Theory*” vol 2, ed D R Yarkony (Singapore: World Scientific) section 5.4, pp 725–856 (1995).
- [73] T.H. Dunning, Jr., *J.Chem.Phys.* **90**, 1007-1023 (1989).
- [74] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294-301 (1983).
- [75] J.E. Del Bene, *J. Comput. Chem.* **10**, 603-615 (1989).
- [76] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265-3269 (1984).
- [77] M. Dolg et al., *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- [78] D Andrae et al., *Theor. Chim. Acta* **78**, 247 (1991).
- [79] L. H Thomas , *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [80] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [81] P. A Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [82] J. C. Slater, *Phys Rev.* **81**, 385 (1951).
- [83] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [84] Parr, R. G; Yang, W, *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* ; Oxford University Press (1994)
- [85] Dreizler, R. M; Gross, E. K. U, *Density Functional Theory* ; Springer, Berlin (1990).

- [86] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [87] E. H Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- [88] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [89] Parr, R. G; Yang, W, “The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press (1994).
- [90] Becke, A. D, “In Modern Electronic Structure Theory”, Vol. II, Editor : D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore (1995).
- [91] P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [92] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [93] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [94] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [95] J. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [96] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); *Phys. Rev. B* **38**, 7406 (1986).
- [97] J. P. Perdew, “Electronic Structure of Solids '91”, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin 1991).
- [98] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [99] J. P. Perdew, S. K. and A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [100] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).
- [101] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** 5648 (1993).
- [102] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** 1372 (1993).
- [103] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Sigh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [104] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [105] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [106] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem* **55**, 427-455 (2004).
- [107] J. Gräfenstein and Dieter Cremer, *Mol. Phys.* **103**, 279 (2005).
- [108] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov, and D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 360 (2002).
- [109] Wilson, E. B., Jr.; Decius, J. D.; Cross, P. C. “*Molecular Vibrations*”, Dover Publications: Mineola, New York (1980).

- [110] Lister, D. G.; Macdonald, J. N.; Owen, N. L. "Internal Rotation and Inversion"; Academic Press: New York (1978).
- [111] D. J. Wales, *Science* **293**, 2067-2070, (2001).
- [112] Voir détails dans le manuel ou la documentation électronique à l'adresse <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>
- [113] J. Simons, P. Jorgensen, H. Taylor, J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983); A. Bannerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).
- [114] P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **3**, 556 (1982).
- [115] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31-34 (1984).
- [116] J. Baker and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **105**, 11100 (1996).
- [117] P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **107**, 375 (1997).
- [118] P. Pulay, G. Fogarasi, X. Zhou, and P. W. Taylor, *Vibr. Spectrosc.* **1**, 159 (1990).
- [119] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
- [120] J. Baker, A. Kessi, and B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **105**, 192 (1996).
- [121] J. Baker, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1079 (1998).
- [122] P. E. Maslen, *J. Chem. Phys.* **122**, 014104 (2005).
- [123] P. Pulay, G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.* **96**, 2856 (1992).
- [124] J. M. Bofill, *J. Comput. Chem.* **15**(1), 1-11 (1994).
- [125] J. Simons and J. Nichols, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **24**, 263 (1990).
- [126] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [127] J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, and J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983) ; C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **75**, 2800 (1981) ; Bannerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).
- [128] J. B. Foresman and AE Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Published by Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 15106 USA (1996).
- [129] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37**, 785 (1988).
- [130] M. Colle, J. Gmeiner, W. Milius et al., *Advanced Functional Materials*, **13** (2), 108-112 (2003).
- [131] Q. S. Li, W. H. Fang, *Chemical Physics Letters*, **367**, 637-644 (2003).
- [132] Amati M.; Lelj F, *Chemical Physics Letters*, **363**, 451-457 (2002).
- [133] Han YK, Lee SU, *Chemical Physics Letters*, **366**, 9-16 (2002).

-
- [134] Pullumbi, P.; Bouteiller, Y., *Chemistry and Physics Letters*, **234**, 107 (1995).
- [135] Pullumbi, P.; Bouteiller, Y.; Perchard, JP. *Journal of Chemistry and Physics*, **102**, 5719, (1995).
- [136] Alikhani, ME.; Hannachi, Y.; Manceron, L.; Bouteiller, Y., *Journal of Chemistry and Physics*, **103**, 10128. (1995).
- [137] Berces A.; Ziegler, T., *Pop. Curr. Chem.*, **182**, 42 (1996).
- [138] Almennigen, A et al., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1937 (1971).
- [139] G.A.Atiya et al., *Spectrochimica Acta*, **47A**, No. 3/4, 467 (1991).
- [140] Hong, GY.; Cao, XY; Wang, DX, *Chinese Journal of Chemistry*, **16**, 209 (1998).
- [141] Shimanouchi, T., "Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated" Volume II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 3, 993-1102 (1972).
- [142] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987) ; G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **90**, 3700 (1989); J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [143] K. Raghavachari and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **20**, 167 (1981) ; R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 4654 (1980) ; J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **11**, 149 (1977).
- [144] A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).; A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994); K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, **97**, 119-124 (1997).
- [145] Dolg M, *Modified version of the program MCHF77* ; Froese-Fischer C., *Comput. Phys. Commun.* **14**, 145 (1978).
- [146] Wood JH, Boring, AM, *Phys. Rev. B*, **18**, 2701 (1978).
- [147] Andrae, D.; Haeussermann, U; Dolg, M; Stoll, H; Press, H, *Theor. Chim. Acta*, , **77**, 123 (1990) ; Küchle W, Dolg M, Stoll H, Preub H, *Mol. Phys.* **74**, 1245 (1991) ; Kaupp M, Schleyer PvR, *J. Chem. Phys.* **94**, 1360, (1991).
- [148] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980) ; R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980) ; A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970) ; P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **66**, 4377 (1977)
- [149] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.;

Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[150] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989). Pour plus d'information et la documentation des dernières versions voir le site web : <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>

[151] L'IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) : www.idris.fr

[152] M. Prager et. al., *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 1833-1845 (2002).

[153] Wang D.X. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 95 (1996) ; Wang D.X., Qian X.M., Shi Y.Z, Zheng S.J., *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 502 (1977).

[154] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990) ; C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989)

[155] Y. He, J. Grafenstein, E. Kraka and D. Cremer, *Mol. Phys.* **98**, 1639-1658 (2000).

[156] J.C. Slater, JB Mann, TM Wilson, JH Wood, *Physical Review*, **184**, 672 (1969).

[157] J.M. Wittbrodt and HB Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6574 (1996).

[158] J. D. Goddard and G. Orlova, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7705 (1999).

[159] L. Jeloica et. al. "Benchmark calculations for structural and dynamical properties of ALD precursor molecules", *en preparation*.

[160] Dkhissi A, Adamowicz L. and Maes G., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2112 (2000).

[161] S. Kvisle and E. Rytter, *Spectrochim. Acta.* **40A**, 939 (1984).

[162] P. B. Davies, N. A. Martin, M.D. Numes, D.A. Pape and D.K. Russell, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 1576 (1990).

[163] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).

[164] D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).

[165] A.W.Ott, et al., *Thin Solid Fims* , **292**, pp. 135 (1997).

[166] L. Jeloica et. al "New insights into the TMA, ZrCl₄ and HfCl₄ interactions with water: Applications to controlling medium- and high-k oxides atomic layer deposition.", *en preparation*.

[167] O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, and T. E. Seidel, *Thin Solid Films*, **402**, 248 (2002).

[168] J. W. Elam, M. D. Groner, and S. M. George, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2981 (2002).

- [169] J.E. Kilpatrick, K. S. Pitzer and R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 (1947); KS Pitzer, *J. Chem. Phys.* **14**, 239 (1946); Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.*, **12**, 310-314 (1944); Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.*, **10**, 428-440 (1942).
- [170] P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **108**, 7560 (1998).
- [171] V. Hnizdo, A. Fedorowicz, H. Singh, E. Demchuk, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1172-1183 (2003).
- [172] V. Van Speybroeck, et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10939-10950 (2000); *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7713-7723 (2001); V. Van Speybroeck, D. Van Neck and M. Waroquier, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8945-8950, (2002).
- [173] P. Vansteenkiste, V. Van Speybroeck, G. B. Marin and M. Waroquier, *J. Phys. Chem. A.*, **107**, 3139-3145 (2003).
- [174] G. Katzer and A. F. Sax, *J. Phys. Chem. A.*, **106**, 7204-7215 (2002); *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 473-479 (2003).
- [175] E. P. Gusev et. al., *Microelectron. Eng.* **59**, 341 2001
- [176] M. M. Frank and Y. J. Chabal, *App. Phys. Lett.* **82**, 4758 (2003).
- [177] M. Weldon, B. B. Stefanov, K. Raghavachari, Y.I. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2851 (1997).
- [178] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 503 (1991):.
- [179] M. Sierka and J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **112**, 6983 (2000).
- [180] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 503 (1991).
- [181] L. Jeloica, A. Estève, M. R. Djafari, D. Estève, *App. Phys. Lett.* **83**, 542 (2003).
- [182] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3304 (2002); Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 304 (2002).
- [183] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* **117**, 1931 (2002).
- [184] V.V. Brodskii, E. A. Rykova, A. A. Bagatur'yants, A.A Korkin, *Comp. Mat. Sci.* **24**, 278 (2002).
- [185] M. D. Hall and K. Raghavachari, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4058 (2004).
- [186] H. Siimon and J Aarik, *J. Phys. Phys. D* **30**, 1725 (1997).
- [187] R. L. Puurunen, *Chem. Vap. Deposition* **9**, 249 (2003).
- [188] R. L. Puurunen, *Appl. Phys. Rev.* **97**, 121301 (2005).
- [189] R. L. Puurunen, *Chem. Vap. Deposition* **11**, 79 (2005).

Résumé : L'objectif de ce travail est d'apporter un éclairage nouveau à la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la croissance des trois oxydes : d'Aluminium, de Zirconium et de Hafnium. Ces matériaux sont considérés des candidats très prometteurs pour remplacer la silice en tant qu'oxyde de grille dans les futurs composants CMOS.

La précision et la fiabilité de la méthode DFT associée à la fonctionnelle B3LYP, ont été testées à l'aide des résultats expérimentaux et des méthodes ab initio les plus précises telles que CCSD(T) et CISD(T), en utilisant différents ensembles de fonctions de bases. Nos résultats montrent que la méthode hybride DFT peut prédire de façon précise les propriétés structurales et vibrationnelles de la famille d'organométalliques ($Al_xC_yH_zO_t$) et des systèmes moléculaires à base de métaux de transition ($Zr/Hf_xCl_yO_zH_t$). Les premières études systématiques des surfaces d'énergie potentielle de TMA ont été présentées et les caractéristiques des rotors constitués des groupes méthyles ont été rapportées avec une grande précision.

Des mécanismes réactionnels, à plusieurs étapes, entre les molécules précurseurs de chacun des trois oxydes et les molécules d'eau résiduelle dans la phase gazeuse du réacteur ALD, ont été étudiées en détail. Les mouvements internes fortement anharmoniques des espèces moléculaires présentes tout au long du processus d'hydrolyse ont été déterminés. Les effets qualitatifs sur les cinétiques des réactions ont été discutés également. La forte exothermicité de la réaction TMA/H₂O a été démontrée, alors que les réactions avec les tétrachlorures de Zirconium et Hafnium ont montré un caractère plutôt endothermique.

Nous avons aussi étudié les mécanismes réactionnels de la vapeur d'eau avec des espèces moléculaires chimisorbées en surface. Les réactions interviennent dans les premiers cycles d'ALD sur un substrat de Si(001)-2x1 légèrement oxydé. Les mécanismes que nous proposons sont qualitativement proches des mécanismes d'hydrolyse discutés dans la phase gazeuse : confirmation de la forte réactivité exothermique avec les hydroxyméthyles d'Aluminium, endothermicité des réactions avec hydroxychlorures de Zirconium et Hafnium. Les composés avec le Zirconium et le Hafnium ont des comportements similaires.

Enfin, les effets de coopérativité, à la fois au niveau des molécules de vapeur d'eau, qu'au niveau des complexes en surface, sur les réactions ont été mis en évidence et discutés. Ils montrent des comportements tout à fait intéressants dans le cas des hydroxychlorures de Zirconium et Hafnium. Par contre, ces effets sont de moindre importance dans le cas de l'oxyde d'aluminium, qui est considéré actuellement comme le matériau le plus compatible avec la technologie actuelle de croissance par ALD.

Mots clés : dépôt par couches atomiques, diélectrique de grille, oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium, oxyde de hafnium, échelle atomique, modélisation des mécanismes réactionnels, agrégats moléculaires, propriétés statiques, propriétés dynamiques, calculs ab initio.

Abstract: This work attempts to bring a new light on the understanding of some critical aspects of the physicochemical processes that control Alumina, Zirconia and Hafnia ALD growth, yet not sufficiently understood. These materials are addressed as potentially promising candidates to replace gate dielectric SiO₂ in the near future electronic applications.

Most accurate ab initio correlated methods, like couple-cluster CCSD(T) and CISD(T), with different basis sets functions, as well as the available experimental data have been used for testing by a systematic study the accuracy and the reliability of DFT B3LYP functional. Our results have claimed this hybrid-DFT method to be chosen in predicting of high accurate structural and vibrational properties throughout the family of organometallic-like ($Al_xC_yH_zO_t$) and transition metal-based ($Zr/Hf_xCl_yO_zH_t$) molecular systems. First systematic study of torsional potential surfaces of TMA has been performed and the related features of the hindered rotors of the methyl groups revealed with high accuracy.

Many-step reaction mechanisms of ALD gas phase precursors of each of the three oxides with residual water, or regime of low pressure H₂O-ALD pulses, have been studied in detail. Strong anharmonic internal movements of molecular species throughout the hydrolysis reactions have been observed and qualitatively discussed in relation with their possible effects on the reactions' kinetics. TMA/H₂O reactions have been validated as strongly exothermic, while Hafnium and Zirconium tetrachlorides have founded to react endothermically with single H₂O molecule.

We have also studied in detail reaction mechanisms of the related on-surface ALD-complexes with water vapors. Our theoretical investigations address to the initial stage of ALD growth, more specifically on SiO₂/Si(001)-2x1 like surfaces. The proposed many-step mechanisms, similar to those discussed for the gas phase, confirmed again the strong reactivity of H₂O molecule with on-surface Aluminum hydroxymethylides, and responds strong endothermically as for the hydroxylation of Zirconium and Hafnium on-surface hydroxychlorides. The last two proved a very similar surface chemistry.

Finally the cooperative effects of H₂O molecules have been considered in our models of reactions, and have revealed dramatic influences on the reactivity Zirconium- and Hafnium hydroxychlorides surfaces. Our results proved the importance of both cooperative interactions of on-surface complexes and H₂O molecules in the case of the Zirconia and Hafnia-ALD growth, while for Aluminum oxide, presently considered ideal for ALD growth, these effects seem of secondary importance.

Keywords: atomic layer deposition, gate dielectric, aluminum oxide, zirconium oxide, hafnium oxide, atomic scale, reaction mechanisms modeling, molecular clusters, static properties, dynamic properties, ab initio calculation