



HAL
open science

Simulation depuis l'échelle atomique pour le durcissement des composants électroniques et optoélectroniques (HDR)

Nicolas Richard

► **To cite this version:**

Nicolas Richard. Simulation depuis l'échelle atomique pour le durcissement des composants électroniques et optoélectroniques (HDR). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2014. tel-01178623

HAL Id: tel-01178623

<https://theses.hal.science/tel-01178623>

Submitted on 20 Jul 2015

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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant
l'Université Paul Sabatier de Toulouse

Simulation depuis l'échelle atomique pour le durcissement des composants électroniques et optoélectroniques

par

Nicolas RICHARD
Ingénieur-Chercheur au CEA-DAM

Soutenue le 31 janvier 2014 devant le jury composé de :

<i>Président du jury :</i>	Jean-Luc Leray	Directeur de Recherche	(CEA-DAM, Arpajon)
<i>Rapporteurs :</i>	Evelyne Lampin	Chargé de Recherche	(IEMN, Lille)
	Guy Tréglià	Directeur de Recherche	(CINAM, Marseille)
	Noël Jakse	Professeur des universités	(SIMAP, Grenoble)
<i>Examineur :</i>	Aziz Boukenter	Professeur des universités	(LabHC, Saint-Etienne)
<i>Directeur de recherche :</i>	Mehdi Djafari-Rouhani	Professeur des universités	(LAAS, Toulouse)

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	4
INTRODUCTION GENERALE.....	6
PARTIE I. Parcours et activités scientifiques	8
I.1. Curriculum Vitae	8
I.2. Liste des Publications	10
I.3. Encadrement scientifique.....	13
I.3.1. Stagiaires.....	13
I.3.2. Doctorants	13
I.3.3. Post-doctorants.....	14
I.4. Collaborations avec des laboratoires nationaux et internationaux.....	15
I.4.1. Collaborations nationales.....	15
I.4.2. Collaborations internationales	17
I.4.3. Implications dans des projets nationaux et internationaux	18
I.5. Rayonnement scientifique.....	19
I.5.1 Présentation de cours et séminaires	19
I.5.2. Organisation de conférences	19
I.5.3. Enseignements	20
I.5.4. Divers.....	21
PARTIE II. Mémoire de recherche	22
II.1 Contexte des études	22
II.1.1. Le contexte CEA	22
II.1.2. Le contexte de la microélectronique.....	24
II.1.3. Composants et matériaux sous irradiation.....	29
II.1.4. Fibres optiques en environnement nucléaire	30
II.2 Méthodologies	38
II.2.1 Structure Electronique : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	38
II.2.2 Les limitations de la DFT	41
II.2.3 Structure Electronique : Résoudre le problème de l'estimation de la bande interdite en DFT	44
II.2.4 Remonter les échelles	59
II.3 Les procédés de fabrication en microélectronique	60
II.3.1 L'oxydation thermique	60
II.3.2 Dépôt par couche atomique	66
II.4 Caractérisation des défauts dans les matériaux	70

II.4.1 Les défauts dans la silice amorphe pure et dopée.....	70
II.4.2 Les défauts dans le dioxyde d'hafnium	83
II.5 Ingénierie des interfaces à l'échelle atomique.....	89
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	95
ANNEXE Sélection de publications classées par thèmes.	102
ANNEXE I.1. Les procédés de fabrication en microélectronique	102
ANNEXE I.2. Caractérisation des défauts dans les matériaux	127
ANNEXE I.3. Ingénierie des interfaces à l'échelle atomique.....	168
REFERENCES.....	182

REMERCIEMENTS

Je remercie tous les collègues de mon service et plus particulièrement tous les membres de mon laboratoire, anciens ou actuels, avec qui j'ai pu passer de très bons moments et qui m'ont bien aidé lorsque j'ai dû endosser l'habit de chef de laboratoire. Enfin, j'adresse un remerciement spécial à Philippe Paillet, Olivier Flament et Jean-Luc Leray, qui ont lancé l'activité simulation à l'échelle atomique dans le laboratoire, à Thierry Garié et Gaëtan de Lachèze-Murel qui ont soutenu le démarrage de cette nouvelle activité et à Sylvain Girard, qui m'a permis de toucher du doigt l'application.

Je remercie tous les stagiaires, thésards et post-doctorants, que j'ai eu la chance de pouvoir encadrer avec une pensée spéciale pour Anne Hémeryck, puisque c'est elle qui a ouvert le bal, pour Valérie Cuny, Abraham Van der Geest et Luigi Giacomazzi.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces années et notamment:

- mes collègues du LAAS : Alain, Medhi, Georges et Carole pour leur gentillesse,
- mes collègues du Laboratoire Hubert Curien : Aziz, Youcef, Sylvain et Jean-Pierre pour leur ouverture d'esprit et la confiance qu'ils ont pu me donner malgré le fait que j'arrivais avec sous le bras une bande interdite de 5,5 eV pour la silice...
- Philippe Blaise au CEA-LETI,
- mes collègues du SRMP : Yves Limoge, François Willaime, Jean-Paul Crocombette, Guido Roma, avec une pensée spéciale pour Jacques Dalla Torre.
- Alice Ruini de l'université de Modène, Stefano de Gironcoli de la SISSA à Trieste et le groupe de l'université de Palerme, Yves Chabal de l'université de Dallas, Gérald Dujardin, Andrew Mayne et Geneviève Comtet de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay,
- et bien sûr Layla Martin-Samos, que j'ai eu le plaisir de côtoyer toutes ces années.

Enfin, ce travail de HDR est dédié à Cécile, Chloé et Hadrien, sans qui tout ce travail n'aurait aucun sens.

INTRODUCTION GENERALE

Ce manuscrit présente un bilan de mes travaux depuis mon embauche en février 2002 en tant qu'ingénieur-chercheur au CEA-DAM-DIF.

Après une thèse préparée de 1998 à 2001 au Département de Physique Théorique et Appliquée (DPTA) du CEA-DAM portant sur la construction et l'utilisation de pseudopotentiels pour l'étude des transitions de phases des actinides et des lanthanides, j'ai été recruté en février 2002 par le Département de Conception et Réalisation des Expérimentations (DCRE) afin d'initier une nouvelle thématique sur l'étude des matériaux pour la microélectronique et l'optoélectronique sous irradiation par la simulation à l'échelle atomique dans le cadre des études menées sur le durcissement des composants. J'ai alors développé l'activité grâce à des collaborations externes, des stages et des projets. Depuis 10 ans, mon travail s'est organisé selon trois axes :

- La caractérisation théorique des défauts dans les matériaux utilisés pour la microélectronique et l'optoélectronique et plus particulièrement les oxydes tels que la silice ou le dioxyde d'hafnium,
- La simulation du procédé de fabrication afin de comprendre la formation de ces défauts dans les composants,
- La simulation des interfaces composant les transistors.

Du point de vue théorique, ces trois axes d'études m'ont amené à mettre en place des approches permettant :

- D'obtenir une bonne description de la structure atomique mais aussi électronique des matériaux et surtout des défauts dans ces matériaux. En effet, une bonne part de mon travail consiste à quantifier précisément l'impact de la présence d'un défaut, d'un dopant ou d'une impureté sur les propriétés des isolants. La mauvaise description de la bande interdite des isolants par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est dans ce cadre un problème très gênant pour nos études et nous discuterons dans ce manuscrit sur les approches utilisées pour régler ce problème.
- De « remonter les échelles », c'est-à-dire de construire des passerelles entre les codes *ab initio* et des codes pouvant traiter des échelles supérieures en temps et en taille de type Monte Carlo. Là aussi, une partie de ce document sera consacrée à présenter la stratégie que nous avons adoptée.

Le manuscrit se découpe de la façon suivante. Dans une première partie, je présenterai ma notice individuelle. Il s'agit de mon curriculum vitae, avec le récapitulatif des activités scientifiques menées et la liste des publications associées à ces travaux. Je détaille plus particulièrement les activités d'encadrement (thèses, stages et post-doctorats) et de cours, les collaborations qui ont été mises en place ainsi que mon implication dans l'organisation de conférences et de projets français et européens.

Dans une deuxième partie, j'exposerai une synthèse de mes travaux de recherche. Ce manuscrit présente un bilan de mes travaux depuis mon embauche en février 2002 en tant qu'ingénieur-chercheur au CEA-DAM-DIF. Je n'y aborderai donc pas les travaux réalisés durant ma thèse, car ils ont déjà été largement détaillés dans le manuscrit correspondant [1]. Les deux premiers chapitres présentent le contexte des études et le problème théorique que nous avons eu à traiter. Puis mes trois grands axes de recherche seront présentés dans les trois chapitres suivants:

- Le premier de ces trois chapitres présente mon activité de caractérisation théorique des défauts dans les oxydes.
- Le second détaille les activités menées avec le CNRS/LAAS sur la simulation multi-échelle des procédés de fabrication en microélectronique. Il explicitera notamment la méthode mise en place afin de lier entre eux les résultats venant de calculs *ab initio* et des codes Monte Carlo développés spécifiquement pour décrire un procédé de fabrication utilisé en salle blanche.
- Le troisième et dernier chapitre de cette partie traite des résultats obtenus en collaboration avec le CEA-DRT-LETI sur l'étude *ab initio* des interfaces métal/oxyde/oxyde/semi-conducteur en microélectronique. Un regard particulier dans cette étude a été porté sur l'effet des dopants, impuretés et défauts sur les propriétés électroniques de ces interfaces.

La conclusion générale du document dressera un bilan de ces activités en les replaçant dans le cadre de la communauté scientifique du calcul *ab initio*.

L'annexe du document rassemble une sélection des publications issues de ces travaux afin de démontrer les avancées significatives obtenues au cours de ces années de recherche.

PARTIE I. Parcours et activités scientifiques

I.1. Curriculum Vitae

40 ans

Marié, 2 enfants

Formation / Titres Universitaires

- 1998-2001 **Thèse de Doctorat** : Etude des transitions de phase sous pression dans des terres rares : approche par calcul de structure électronique, soutenue le 19 octobre 2001 (Mention Très Honorable) à l'Université Paris Est Marne-La-Vallée.
Directrice de thèse : Pr. Gilberte CHAMBAUD.
- 1996-1997 **DEA de Physique** Expérimentale des Atomes et des Molécules et Applications, Paris VI Pierre et Marie Curie (Mention AB).
- 1995-1996 **Maîtrise de Physique Fondamentale** – Paris VII Denis Diderot.

Activités Professionnelles

Depuis 2002 : Ingénieur-chercheur au Commissariat à l'Energie Atomique – Direction des Applications Militaires (CEA-DAM) en février 2002 à Arpajon (91).

En charge des études de simulation multi-échelle sur les effets des radiations sur les matériaux utilisés en microélectronique.

Réalisation de simulation à l'échelle atomique –ab initio DFT, GW+BSE, Monte Carlo Cinétique-sur différents matériaux de la microélectronique –Si, Ge, SiO₂, HfO₂, ZrO₂ par l'utilisation de différents codes -VASP, QUANTUM-ESPRESSO, SAX, ABINIT, HIKAD, OXCAD- sur des calculateurs massivement parallèles - TERA1, 10 et 100, CCRT, CINES.

Principales thématiques de travail :

- *Propriétés électroniques, optiques et de diffusion des défauts et impuretés dans des matériaux amorphes et cristallins.*
- *Réaction de molécules sur des surfaces et croissance.*
- *Propriétés des interfaces.*

2004-2010 : Activités d'enseignement à l'Université Paris Sud Orsay (18 h Cours et TP).

2001-2002 : (3 mois) Post-doctorant au CECAM à l'ENS Lyon.

1998-2001 : Doctorant CFR CEA-DAM à Bruyères-le-Châtel (91).

1997-1998 : Scientifique du contingent au Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) à l'université d'Orléans
Mise au point d'un laser X de table

1997 : Stage de 5 mois à l'Université Paris Est Marne-La-Vallée
Etude des niveaux d'énergie et de la structure de la molécule AlO_2 .

1995 : Stage d'un mois à l'Ecole de Physique et Chimie de Paris
Etude des propriétés physiques d'un élastomère.

Activités de Management

Chef de laboratoire par intérim entre février 2010 et juin 2010 puis entre février 2011 et septembre 2011. Management de 12 personnes.

Suppléant chef de laboratoire depuis le 1er janvier 2010.

I.2. Liste des Publications

2013 :

[A29] **N. Richard**, L. Martin-Samos, S. Girard, A. Ruini, A. Boukenter, Y. Ouerdane et J.-P. Meunier, « *Oxygen Deficient Centers in silica: optical properties within many-body perturbation theory* », J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 335502.

2012 :

[A28] C. Mastail, I. Bourennane, A. Estève, G.Landa, M. Djafari Rouhani, **N. Richard** et A. Hémeryck, « *Oxidation of Germanium and Silicon surfaces (100): a comparative study through DFT methodology* », Materials Science and Engineering 41 (2012) 012007.

[A27] S. Girard, C. Marcandella, A. Alessi, A. Boukenter, Y.Ouerdane, **N. Richard**, P. Paillet, M. Gaillardin et M. Raine, « *Transient Radiation Responses of Optical Fibers: Influence of MCVD Process Parameters* », IEEE Transactions on Nuclear Science 59(6) (2008) 2894.

[A26] M. Gaillardin, M. Martinez, P. Paillet, F. Andrieu , S. Girard, M. Raine, C. Marcandella, O. Duhamel, **N. Richard** et O. Faynot, « *Impact of SOI substrate on the radiation response of ultra-thin transistors down to the 20 nm node* », soumis à IEEE Transactions on Nuclear Science.

[A25] M. Gaillardin, S. Girard, P. Paillet, J.L Leray, V. Goiffon, P. Magnan, C. Marcandella, M. Martinez, M. Raine, O. Duhamel, **N. Richard**, F. Andrieu, S. Barraud et O. Faynot, « *Investigations on the vulnerability of advanced CMOS technology to MGy dose environments* », soumise à IEEE Transactions on Nuclear Science.

[A24] A. Van der Geest, P. Blaise et **N. Richard**, « *Ab initio study of the electrostatic dipole modulation due to cation substitution* », Physical Review B **86**, 085320 (2012).

[A23] C. Mastail, C. Lanthony, S. Olivier, J. M. Ducéré, A. Dkhissi, G. Landa, A. Estève, M. Djafari Rouhani et **N. Richard**, « *Introducing densification mechanisms into the modelling of HfO2 atomic layer deposition* », Thin Solid Films, 520, 4559 (2012).

2011 :

[A22] **N. Richard**, S. Girard, L. Martin-Samos, V. Cuny, A. Boukenter, Y. Ouerdane et J.P. Meunier, « *First principles study of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica* », Journal of Non-Crystalline Solids 357, 1994 (2011).

2009 :

- [A21] A. Hemeryck, A. Estève, **N. Richard**, M. Djafari Rouhani, et Y. J. Chabal, « *Fundamental steps towards interface amorphization during silicon oxidation: Density functional theory calculations* », Physical Review B **79**, 035317 (2009).
- [A20] A. Estève, M. Djafari Rouhani, A. Dkhissi, C. Mastail, G. Landa, A. Hemeryck et **N. Richard**, « *Logiciel Hikad : modéliser l'organisation atomique durant la croissance de HfO₂ sur silicium* », Techniques de l'Ingénieur, re123, avril 2009.
- [A19] A. Hemeryck, A. Estève, **N. Richard**, M. Djafari Rouhani et G. Landa, « *A kinetic Monte Carlo study of the initial stage of silicon oxidation: Basic mechanisms - induced partial ordering of the oxide interfacial layer* », Surface Science **603**, 2132 (2009).

2008 :

- [A18] V. Cuny et **N. Richard**, « *Investigations of dopants introduction in hafnia: Electronic properties, diffusion, and their role on the gate leakage current* », Journal of Applied Physics **104**, 033709 (2008).
- [A17] S. Girard, Y. Ouerdane, G. Origlio, C. Marcendella, A. Boukenter, **N. Richard**, J. Baggio, P. Paillet, M. Cannas, J.-P. Meunier et R. Boscaino, « *Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers—I: Experimental Study With Canonical Samples* », IEEE Transactions on Nuclear Science **55** (6), 3473 (2008).
- [A16] S. Girard, **N. Richard**, Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, L. Martin-Samos, P. Paillet, J.-P. Meunier, J. Baggio, M. Cannas, R. Boscaino, « *Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers—II: Coupling Ab initio simulations and experiments* », IEEE Transactions on Nuclear Science **55** (6), 3508 (2008).
- [A15] **N. Richard**, S. Girard , L. Martin-Samos , A. Boukenter, Y. Ouerdane et J.-P. Meunier, « *A first principles study of positively charged oxygen vacancies migration in pure and Ge-doped amorphous silica* », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **266**, 2719 (2008).
- [A14] G. Origlio, A. Boukenter, S. Girard, **N. Richard**, M. Cannas, R. Boscaino et Y. Ouerdane, « *Irradiation induced defects in fluorine doped silica* », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **266**, 2918 (2008).

2007 :

- [A13] A. Hemeryck, A.J Mayne, **N. Richard**, A. Estève, Y. J. Chabal, M. Djafari Rouhani, G. Dujardin et G. Comtet, « *Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during initial O₂ oxidation of Si(100)-(2x1)* », The Journal of Chemical Physics **126**, 114707 (2007).

- [A12] A. Hemeryck, **N. Richard**, A. Estève et M. Djafari Rouhani, « *Multi-scale modeling of oxygen molecule adsorption on a Si(100)-p(2x2) surface* », Journal of Non-Crystalline Solids 353, 594 (2007).
- [A11] A. Hemeryck, **N. Richard**, A. Estève et M. Djafari Rouhani, « *Active oxidation: Silicon etching and oxide decomposition basic mechanisms using density functional theory* », Surface Science **601**, 2082 (2007).
- [A10] A. Hemeryck, **N. Richard**, A. Estève et M. Djafari Rouhani, « *Diffusion of oxygen atom in the topmost layer of the Si(100) surface: Structures and oxidation kinetics* », Surface Science **601**, 2339 (2007).
- [A9] V. Cuny et **N. Richard**, « *Comparative Study of Electronic Properties of Point Defects in Monoclinic Hafnium Dioxide* », Material Research Society Symposium Proceedings **996**, 0996-H05-05 (2007).

2006 :

- [A8] Y. Laudernet, **N. Richard**, S. Girard, L. Martin-Samos , A. Boukenter, Y. Ouerdane et J.-P. Meunier, « *Ab initio molecular dynamics simulations of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica glasses: Structure and optical properties* », Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 2596 (2006).

2005 :

- [A7] **N. Richard**, L. Martin-Samos, G. Roma, Y. Limoge et J.P. Crocombette, « *First principle study of neutral and charged self-defects in amorphous SiO₂* », Journal of Non-Crystalline Solids **351**, 1825 (2005).
- [A6] L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.P. Crocombette, G. Roma et **N. Richard**, « *Oxygen Self-Diffusion Mechanisms in Silica by First-Principles* », Defect and Diffusion Forum **237-240**, 115 (2005).
- [A5] L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.P. Crocombette, G. Roma, **N. Richard**, E. Anglada et E. Artacho, « *Neutral self-defects in a silica model: A first-principles study* », Physical Review B **71**, 014116 (2005).
- [A4] **N. Richard**, A. Estève et M. Djafari Rouhani, « *Density functional theory investigation of molecular oxygen interacting with Si(100)-(2x1)* », Computational Materials Science **33**, 26 (2005).

2004 :

- [A3] L. Martin-Samos, Y. Limoge, **N. Richard**, J.P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada et E. Artacho, « *Oxygen neutral defects in silica: Origin of the distribution of the formation energies* », Europhysics Letters, **66** (5), pp. 680–686 (2004).

2002 :

[A2] N. Richard, S. Bernard, F. Jollet, et M. Torrent, « *Plane-wave pseudopotential study of the light actinides* », *Physical Review B* **66**, 235112 (2002).

2001 :

[A1] N. Richard et S. Bernard, « *Phase transitions in Ce by pseudopotentials methods* », *Journal of Alloys and Compounds* **323-324**, 628 (2001).

I.3. Encadrement scientifique

Au cours de mes travaux de recherche, j'ai pu encadrer des stagiaires universitaires, des doctorants ou des post-doctorants, que ce soit en interne CEA ou en co-encadrement avec des universités ou des laboratoires extérieurs.

I.3.1. Stagiaires

J'ai encadré Sébastien Lectez dans son stage de Master2 d'avril 2008 à septembre 2008. Sa soutenance de stage portant sur « *l'Etude ab initio de l'adsorption d'une molécule d'oxygène sur une surface de silicium* » a eu lieu en juin 2008 à l'université de Marne-la-Vallée.

I.3.2. Doctorants

J'ai eu la chance d'encadrer Anne Hémercyck de septembre 2004 à septembre 2007 pour sa thèse de doctorat intitulée « *Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique* » qu'elle a soutenue le 22 janvier 2008 à l'université Paul Sabatier [2]. Cette thèse était co-encadrée entre le CEA-DAM-DIF et le LAAS/CNRS (Toulouse) dans le cadre de l'Equipe de Recherche Commune (ERC) mise en place entre les deux organismes. Dans le cadre de ses travaux de thèse, Anne Hémercyck a publié 7 papiers [A10-13, A19-21].

J'ai également participé au jury de thèse de Cédric Mastail le 09 décembre 2009 en tant que membre du jury, là aussi pour des activités réalisées dans le cadre de l'ERC CNRS/LAAS-CEA. Cette thèse a été également soutenue à l'université Paul Sabatier [3] et avait pour titre « *Modélisation et simulation du dépôt d'oxyde à forte permittivité par la technique du Monte Carlo Cinétique* ».

I.3.3. Post-doctorants

Au total, j'ai pu superviser les travaux de cinq post-doctorants dans le cadre de six projets différents. Les détails des périodes d'encadrement, des thématiques, des partenaires et des publications sont donnés dans le Tableau 1.

J'ai participé (avec mon collègue Sylvain GIRARD) à l'encadrement de deux post-doctorants en partenariat avec le Laboratoire Hubert Curien de l'Université de Saint-Etienne (Yann Laudernet et Valérie Cuny) au CEA-DAM-DIF sur le calcul des propriétés électroniques et optiques des défauts ponctuels dans la silice pure et dopée à l'aide de techniques *ab initio*.

Avant cela, j'avais déjà encadré Valérie Cuny pendant 18 mois dans le cadre du projet ANR LN3M avec pour sujet l'étude des propriétés électroniques des défauts dans le dioxyde d'hafnium dopé.

Période	Encadrement	Stagiaire	Thème	Publications
Octobre 2005- octobre 2007	Université Jean Monnet / CEA-DAM-DIF	Yann Laudernet (co-Encadrement)	Simulation <i>ab initio</i> des défauts ponctuels dans la silice pure ou dopée.	[A8]
Octobre 2006 – Mars 2008	CEA-DAM-DIF projet ANR LN3M	Valérie Cuny (Encadrement)	Caractérisation à l'échelle des défauts dans le dioxyde d'Hafnium.	[A9, A18]
octobre 2008 – décembre 2009	Université Jean Monnet / CEA-DAM-DIF	Valérie Cuny (co-Encadrement)	Modélisation à l'échelle atomique des propriétés des défauts dans la silice pure ou dopée	[A22]
Avril 2010-Avril 2012	CNRS-LAAS/CEA-DAM-DIF	Cédric Mastail (co-Encadrement)	Modélisation de l'oxydation thermique du silicium	[A23]
Janvier 2011 – décembre 2012	CEA-DRT-LETI/CEA-DAM-DIF	Abram Van Der Geest (co-Encadrement)	Caractérisation par simulation à l'échelle atomique des interfaces à l'échelle atomique	[A24]
En cours depuis janvier 2011	CNR-IOM/CEA-DAM-DIF	Luigi Giacomazzi (co-Encadrement)	Etude des défauts dans la silice amorphe	X

Tableau 1 : Résumé des stages de post-doctorat encadrés ou co-encadrés.

Dans le cadre de l'ERC entre le CNRS/LAAS et le CEA-DAM-DIF, j'ai encadré Cédric MASTAIL lors de son stage de post-doctorat, qui portait sur la simulation à l'échelle atomique de l'oxydation thermique du silicium.

En collaboration avec Philippe Blaise du CEA-DRT-LETI et dans le cadre d'un projet soutenu par le pôle nanoscience du CEA, j'ai encadré Abram Van Der Geest sur la caractérisation théorique des interfaces pour la microélectronique. Abram Van Der Geest a réalisé une première année de post-doctorat de janvier à décembre 2010 au CEA-DRT-LETI dans le cadre du pôle de compétitivité MINALOGIC (projet CILOE) sur la construction à l'échelle atomique d'interfaces modèles suffisamment réalistes entre les deux oxydes dioxyde d'hafnium/silice. Sa deuxième année de post-doctorat s'est déroulée au CEA-DAM-DIF avec cette fois pour objectif d'étudier

l'influence des défauts de type lacune d'oxygène et des dopants comme N, Al, La, Mg sur les propriétés électriques et électroniques de ces interfaces.

Dans le cadre de nos travaux menés avec le CNR-IOM de Trieste, je suis co-encadrant depuis janvier 2011 avec Layla Martin-Samos (CNR-IOM, Trieste, Italie/Université de Nova Gorica, Nova Gorica, Slovénie) de Luigi Giacomazzi, qui travaille actuellement sur l'étude des défauts dans la silice et leur caractérisation par spectroscopie théorique (Raman, RPE...).

I.4. Collaborations avec des laboratoires nationaux et internationaux

I.4.1. Collaborations nationales

I.4.1.1. Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes - LAAS (CNRS)

La collaboration entre le LAAS/CNRS et le CEA-DAM-DIF a commencé à la fin des années 90 au travers de la thèse d'Alain Estève et du co-financement par le CEA-DAM-DIF de son post-doctorat réalisé aux Bells Laboratories (Etats-Unis). Ses travaux ont permis de lancer dans le laboratoire l'activité sur la simulation multi-échelle à partir de l'échelle atomique des procédés de fabrication en microélectronique au travers du code OXCAD (voir II.3.). Ce lien s'est renforcé au travers du projet européen V^{ème} PCRD ATOMCAD et ANR LN3M (2005-2009, voir I.4.3.1. et I.4.3.2.), auxquels les deux instituts ont participé. Afin d'officialiser ce lien fort et de définir un programme de travail commun, une Equipe de Recherche Commune a été lancée en 2006 pour 5 ans. Au travers de cette ERC, ont pu être lancés notamment la thèse d'Anne Hémercyck et le post-doctorat de Valérie Cuny qui se sont déroulés au CEA-DAM-DIF. Cette collaboration étroite a permis de développer deux codes OXCAD et HIKAD, de publier 10 papiers en commun et notamment un article dans la série des « Techniques de l'Ingénieur » [A20]. Cette ERC qui est arrivée à son terme en 2011 est en train d'être renouvelée et élargie à d'autres partenaires (CEA-LETI, ONERA, Institut National Polytechnique de Toulouse).

I.4.1.2. Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire - LPPM (Université de Paris-Sud)

Dans le cadre de la collaboration avec le CNRS/LAAS pour le développement d'outils décrivant le processus d'oxydation thermique du silicium, nous avons collaboré avec le groupe de Gérard Dujardin au Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire (LPPM) de l'Université Paris Sud. Il s'agissait alors de comparer nos résultats théoriques sur les premiers pas d'oxydation du silicium avec les images de surfaces très faiblement oxydées à très basse température obtenues par « Scanning Tunneling Spectroscopy » (STM). Cela a permis de confirmer certains de nos résultats en les recoupant avec les expériences de spectroscopie infrarouge effectuées par Yves Chabal à l'université de Rutgers.

I.4.1.3. Service de Recherches en Métallurgie Physique - SRMP (CEA-DEN-Saclay)

La collaboration avec le Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) de la Direction de l'Énergie Nucléaire du CEA a débuté à mon arrivée au CEA-DAM-DIF en 2002. L'objet de la collaboration était la simulation des défauts dans la silice et celle-ci a été menée au travers de la thèse de Layla Martin-Samos encadrée par Yves Limoge et Jean-Paul Crocombette. Cette collaboration a permis de générer différentes cellules modèles de silice amorphe, dont celle à 108 atomes sans défaut de coordination, qui a majoritairement servi à nos études. Cette collaboration a généré 4 articles et a conduit ensuite à la collaboration avec l'université de Modène, suite au départ de Layla Martin-Samos dans cette université pour un post-doctorat et à l'arrêt des études sur la silice au sein du CEA-DEN-SRMP.

I.4.1.4. Laboratoire Hubert Curien - LaHC (Université de Saint-Etienne)

La collaboration avec le LaHC rentre dans le cadre de nos activités sur la thématique de la vulnérabilité des fibres optiques et des verres sous irradiation. Les activités et les compétences entre les deux laboratoires sont très complémentaires et permettent de couvrir l'ensemble de la thématique aussi bien du point de vue expérimental que théorique, depuis la caractérisation *in situ* de la réponse d'un verre ou d'une fibre optique sous irradiation jusqu'à la caractérisation fine des propriétés optiques et structurales d'un défaut ponctuel par l'expérimentation ou le calcul théorique. Cette collaboration est aujourd'hui formalisée par la création (2010) d'une Equipe de Recherche Commune entre les deux laboratoires pour la période 2010 - 2014.

De nombreux autres laboratoires se sont ensuite joints à notre groupe de recherche, comme l'université de Palerme (Italie), l'université de Lille, l'école polytechnique de Bari (Italie) et iXFiber SAS, industriel qui nous a permis de développer des échantillons canoniques. Ces collaborations ont permis de générer de très nombreux résultats applicables pour les projets du CEA-DAM et des autres partenaires. Cette collaboration s'est traduite par une forte activité de recherche (5 thèses de doctorat, 3 post-doctorats entre 2004 et 2010) et de nombreuses publications (une trentaine sur les cinq dernières années). Tous les résultats obtenus dans le cadre de cette collaboration sont présentés dans le mémoire d'HDR de Sylvain Girard [4]. Du point de vue théorique, la collaboration a conduit à l'écriture de 5 articles communs.

I.4.1.5. CEA-DRT-LETI (CEA-Grenoble)

Les contacts entre le CEA-DAM-DIF et le CEA-DRT-LETI existent depuis de nombreuses années, notamment pour l'accès de notre laboratoire à des filières électroniques de pointe. Depuis 2005 dans le cadre du projet LN3M, j'ai pu commencer à collaborer avec Philippe Blaise afin d'étudier à l'échelle atomique les matériaux de la microélectronique et plus particulièrement caractériser par calcul *ab initio* les interfaces métal/HfO₂/Silice/Silicium et des défauts dans l'oxyde d'hafnium. Ce travail a continué au travers du post-doctorat d'Abram Van Der Geest qui a passé un an au CEA-DRT-LETI à Grenoble et un an au CEA-DAM-DIF à Arpajon. Une équipe commune de recherche avec ce groupe est en train d'être créée.

I.4.2. Collaborations internationales

I.4.2.1. Université de Rutgers (Piscataway, Etats-Unis), Université du Texas (Dallas, Etats-Unis)

Dans le cadre de nos activités avec le CNRS/LAAS portant sur les premières étapes de l'oxydation du silicium, nous nous sommes d'abord inspirés d'une publication d'Yves Chabal *et al.* [5] qui donnait des pistes sur les configurations possibles lors de la réaction d'une ou deux molécules d'oxygène sur la surface au travers d'analyse d'expérience de spectroscopie Infrarouge et de calculs théoriques basés sur des modèles de clusters. Puis au travers d'une collaboration avec son groupe, nous avons comparé nos résultats théoriques à ses mesures expérimentales afin de mieux comprendre la physico-chimie de l'oxydation.

I.4.2.2. Université de Modène (Modène, Italie), Louvain la Neuve (Belgique)

Pour l'étude des propriétés optiques des défauts dans la silice pour le durcissement des fibres optiques, l'utilisation de méthodes corrigeant le problème de sous-évaluation de la bande interdite par la DFT était incontournable afin de pouvoir disposer d'un code réellement prédictif. Il s'agissait alors d'acquérir des compétences sur les méthodes allant au-delà de la DFT, comme les méthodes de type GW/BSE. Une collaboration a donc été initiée en 2007 avec l'Université de Modène autour de la thématique de la simulation *ab initio* des défauts dans la silice pure ou dopée. Pour l'année 2009, la collaboration s'est formalisée autour d'un programme de recherche soutenu par l'« European Theoretical Spectroscopy Facility » (ESTF) avec le soutien de l'Université de Louvain-la-Neuve [6]. Ces collaborations nous ont permis de nous perfectionner sur la théorie et les codes pour ces méthodes et de profiter des derniers développements sur le code SaX [7] réalisés entre autre par Layla Martin-Samos.

I.4.2.3. CNR-IOM (Trieste, Italie)

Depuis 2011, nous collaborons avec le CNR-IOM de Trieste. Ce groupe est le principal développeur du code Quantum-Espresso [8] et s'est spécialisé dans le développement de module pour la spectroscopie intéressant pour nos études traitant des défauts dans les oxydes. De plus, depuis 2010, ils sont aussi impliqués dans le développement du code SaX, au travers de Layla Martin-Samos qui a rejoint leur groupe. Le stage post-doctoral de Luigi Giacomazzi est actuellement en cours à la SISSA dans le cadre d'un accord de collaboration entre le CNR-IOM et le CEA (voir détails dans I.3.3). Ce stage a pour objectif d'appliquer les outils de spectroscopie théorique (Raman, Résonance Paramagnétique Electronique) sur des défauts dans la silice.

I.4.2.4. Université de Nova Gorica (Nova Gorica, Slovénie)

Un accord de collaboration a été lancé en juin 2012 entre l'UNG et le CEA-DAM-DIF pour le développement dans le code de calculs SaX et sur la génération de cellule de silice

amorphe dopée phosphore et fluor par dynamique moléculaire *ab initio*. Deux stages de master en collaboration avec le CEA sur cette dernière thématique sont prévus à l'UNG pour avril 2013.

I.4.3. Implications dans des projets nationaux et internationaux

I.4.3.1. Projet V^{ème} PCRD ATOMCAD

Lors de mon arrivée au CEA en 2002, le projet européen ATOMCAD [9] (« Linking micro and nanotechnology TCAD tools to conventional packages ») qui a duré d'avril 2000 à mars 2004, avait commencé depuis 2 ans. Il réunissait 6 équipes venant de 4 pays : le LAAS/CNRS de Toulouse, le « National Microelectronics Research Centre » (NMRC-Irlande), le « Consejo Superior de Investigaciones Cientificas » (CSIC-Espagne), la société SIGMAPLUS (France), l'Université de Chalmers (Suède) et le CEA-DAM-DIF. Les objectifs principaux de ce projet étaient la modélisation des composants du futur, le développement de la simulation à l'échelle atomique pour la microélectronique et le lien avec la CAD de microélectronique et des nanotechnologies. Au cours des deux dernières années du projet, j'ai participé aux avancées techniques du projet sur le développement du code Monte Carlo OXCAD et géré l'aspect administratif du projet.

I.4.3.2. Projet ANR LN3M

Ce projet avait été soumis dans le cadre de l'appel à projet de l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) 2005 dans la thématique Calcul Intensif et Grilles de Calcul (CIGC) et s'intitulait Logiciels Nouvelle génération pour la Modélisation Multi-échelle des Matériaux (LN3M). Il était constitué de 8 partenaires: le CEA-DAM-DIF qui était coordinateur, le LAAS/CNRS de Toulouse, le CEA-DEN-SRMP de Saclay, le CEA-DSM-DRFMC de Grenoble, le LPPM de l'université d'Orsay, le CERMICS de l'Ecole des Ponts ParisTech à Marne la Vallée, le LPMCN de l'Université Claude Bernard Lyon1, le CEA-DRT-LETI de Grenoble [10].

L'objectif de ce projet était de mettre au point un ensemble de logiciels de calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux permettant de traiter des gros systèmes par une approche tirant parti des machines massivement parallèles. L'idée était d'une part de disposer d'un code *ab initio* performant en y implémentant un algorithme d'ordre N et des algorithmes spécifiques pour améliorer la rapidité des calculs, et d'autre part de coupler ce code *ab initio* avec un code de dynamique moléculaire et un code de type Monte Carlo cinétique. Il s'agit de gagner plusieurs ordres de grandeurs sur les tailles des systèmes et les échelles de temps simulées.

Nous étions impliqués dans un groupe de travail réunissant le LAAS/CNRS, le CEA-DRT-LETI et donc le CEA-DAM-DIF. Il s'agissait de construire une base de données et de valider des codes que nous avons développés sur les matériaux de la microélectronique et notamment le dioxyde d'hafnium.

Afin de conclure ce projet et d'exposer les résultats obtenus par les différents partenaires, j'ai co-organisé à l'institut Poincaré à Lyon un workshop de 2 jours réunissant les participants au projet ainsi que des invités extérieurs ayant des activités connexes à celles développées dans le projet.

I.4.3.2. Projet dans le cadre de l'« European Theoretical Spectroscopy Facility » - ETSF

Pour s'appuyer sur la communauté de spectroscopie théorique, fin 2008 nous avons lancé un projet à l'European Theoretical Spectroscopy Facility (ESTF) [6] qui a été accepté en 2009. Ce projet a permis de formaliser la collaboration avec les universités de Modène (Italie) et de Louvain la Neuve (Belgique) en se donnant des objectifs communs (voir I.4.2.2.).

I.5. Rayonnement scientifique

I.5.1 Présentation de cours et séminaires

Exposé Invité « A multiscale study of the creation and the properties of defects in SiO₂ » Université de Rutgers (New Jersey, Etats-Unis), avril 2005.

Exposé Invité « A first principles study of the properties of defects in pure and doped SiO₂ and HfO₂ » Université de Stanford (Californie, Etats-Unis), avril 2007.

Exposé Invité « Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers : Coupling *Ab initio* Simulations and Experiments » Université de Modène (Italie), 22 avril 2009

Exposé Invité « Combining DFT calculations and OXCAD Monte Carlo package to characterize silicon oxide growth » au Workshop « New Horizons in Modelling Surface Processes » du « London Center for Nanotechnology » (Londres, Angleterre) du 31 mars 2008 au jeudi 3 avril 2008.

Exposé Invité « First principles study of optical properties of oxygen deficient centers in pure and Ge-doped amorphous silica » à la « 2nd International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials » (Nantes, France), juin 2008.

Exposé Invité « Etude à l'échelle atomique des propriétés des défauts dans la silice amorphe » Laboratoire Phlam (Lille, France), 19 novembre 2009.

Cours « Simulation of Radiation Effects at the Atomic Scale: Theory and Examples of Applications » dans le cadre du Short-Course de la conférence RADECS 2009 à Bruges (Belgique), septembre 2009.

I.5.2. Organisation de conférences

J'ai également contribué à l'organisation des principales conférences de ma communauté scientifique en tant que membre du comité d'organisation des 6^{eme}, 7^{eme}, 8^{eme} et 9^{eme} « *Symposium on Advanced Dielectrics and Related Devices* » qui se sont tenus respectivement à Palerme en

Italie en 2006 et en 2008 à Saint-Etienne, France, à Varenne en Italie en 2010 et à Hyères en 2012 [11].

J'ai co-organisé avec Alain Estève (CNRS/LAAS, Toulouse), Yves Chabal (Rutgers University, New Jersey, Etats-Unis) et Glen Wilk (ASM America, Transistor and Capacitor Products, Phoenix, Arizona, Etats-Unis) le symposium H « *Characterization of Oxide/Semiconductor for CMOS Technologies* » à la conférence MRS Spring Meeting 2007 (San Francisco-Etats-Unis) [12].

Il s'agissait de rassembler des expérimentateurs et des théoriciens étudiant les interfaces oxyde/semiconducteur et leurs procédés de fabrication dans le cadre de l'avancée des composants microélectroniques.

J'ai également été impliqué auprès de la conférence RADECS 2007 (Deauville, Fr) en tant que « Proceeding Guest Editor » et membre du comité d'organisation de la conférence.

J'ai co-organisé le workshop LN3M qui s'est déroulé à l'ENS-Lyon (Lyon-France) du 28 au 29 septembre 2009 [13].

En 2012, j'ai été co-organisateur des 3èmes Journées sur les Fibres Optiques en Milieu Radiatif (JMR 2012), qui se sont déroulées les 12 et 13 Novembre à Nice [14]. Ces journées réunissent les acteurs de la communauté des chercheurs et des universitaires et des industriels travaillant sur les fibres optiques ou les systèmes fibrés et les capteurs à fibres optiques soumis à des environnements radiatifs.

Enfin, je participe à la relecture et à la sélection d'articles pour des publications notamment pour l'American Physical Society ou Elsevier (Physical Review B, Journal of Non-Crystalline Solids, Surface Science) ou pour la conférence « Symposium on Advanced Dielectrics and Related Devices » de façon régulière depuis 2006.

I.5.3. Enseignements

Entre 2004 et 2008, j'ai pu donner des enseignements sur les procédés de fabrication en microélectronique, les nouveaux matériaux en microélectronique et la simulation à l'échelle atomique en deuxième année du Master pro Nanotechnologies de l'Université Paris 11. Le volume horaire était de dix-huit heures par an et consistait en trois heures de cours sur les procédés de fabrication en microélectronique, trois heures sur les méthodes de simulation à l'échelle atomique et une douzaine d'heure de travaux pratiques sur l'utilisation des codes de simulation à l'échelle atomique.

En novembre 2012, j'ai donné un séminaire pour des élèves de dernière année à l'Ecole Centrale Paris intitulé « *Atomic scale simulations of radiation effects into micro-electronic and optoelectronic components* ».

I.5.4. Divers

De 2005 à 2009, j'ai participé aux réunions de l'Observatoire des Micro et Nanotechnologies (OMNT) en tant qu'expert dans la thématique Nanoconstruction.

Enfin, j'exerce la fonction de suppléant chef de laboratoire depuis le 1^{er} janvier 2010. Depuis cette date, j'ai été amené par deux fois à être chef de laboratoire par intérim (entre février 2010 et juin 2010 puis de février 2011 à septembre 2011). Dans ce cadre, j'ai encadré un laboratoire de 12 personnes, aussi bien des techniciens, des chercheurs que des thésards ou des post-doctorants. Cela m'a permis d'élargir mon domaine de recherche à l'ensemble des activités du laboratoire et explique le fait que je participe à des publications connexes à mon domaine de compétences proprement dit comme [A25] et [A26]. Le contenu technique de ces deux publications ne sera donc pas développé dans ce manuscrit.

PARTIE II. Mémoire de recherche

II.1 Contexte des études

II.1.1. Le contexte CEA

Un des objectifs des études menées au CEA-DAM est de quantifier la vulnérabilité de composants élémentaires électroniques (transistors, mémoires,...) et optoélectroniques (fibres optiques, capteurs APS¹ ou CCD²) sous irradiation et si nécessaire d'augmenter leur tolérance aux radiations. Le terme consacré pour cette dernière action est le durcissement du composant. Le CEA participe actuellement au développement de grands instruments pour la fusion par confinement inertiel comme le LMJ ou magnétique comme ITER qui vont nécessiter le développement de composants durcis à des environnements radiatifs très spécifiques. Dans le domaine des applications militaires, la dissuasion nationale repose sur un armement stratégique dont l'électronique de commande doit aussi être durcie à des contraintes radiatives. Au-delà de ces applications, notre laboratoire est impliqué dans des études touchant d'autres domaines comme le nucléaire civil, l'effet du rayonnement cosmique et atmosphérique pour les applications spatiales et terrestres.

Pour toutes ces applications, il s'agit bien sûr de tester ces composants sous irradiation dans les environnements de l'application. Cet environnement n'étant souvent pas accessible auprès des installations d'irradiation existantes actuellement, la qualification se fait par parties. Une compréhension fine des phénomènes physiques est alors indispensable afin de faire les extrapolations nécessaires. L'objectif final est d'être capable d'orienter les concepteurs travaillant aux niveaux des circuits et des systèmes en leur donnant des consignes sur les technologies et les composants les mieux préparés à l'environnement d'application.

Mais pour la majorité de ces études, il est indispensable d'aller au-delà de cette approche d'ingénierie en conduisant des études de recherche en physique permettant la compréhension fine des phénomènes se déroulant dans les composants avant, pendant et après irradiation. Ces études nous permettent bien sûr d'économiser des tests sur des composants en optimisant les expériences de manière efficace et d'aider dans les propositions de solutions de durcissement mais aussi d'extrapoler le comportement des composants dans des conditions non atteignables par les moyens expérimentaux disponibles ou encore d'anticiper l'arrivée de nouvelles générations de composants dans une industrie en évolution permanente. Toutes ces études permettent au laboratoire d'avoir développé une compétence reconnue dans la communauté internationale du durcissement. Cette reconnaissance a été soulignée par l'obtention régulière ces dernières années de prix du meilleur papier dans les deux conférences de référence dans le domaine du durcissement des composants, RADECS³ et NSREC¹. Depuis 2002 est venue se

¹ APS : « Active Pixel Sensor »

² CCD : « Charge Coupled Device » ou dispositif à transfert de charge

³ RADECS : « RADiation Effects on Components and Systems »

greffer sur ces activités de durcissement, l'activité de simulation depuis l'échelle atomique afin de répondre de manière plus précise à des questions qui se posent actuellement et d'anticiper les problèmes qui se poseront de plus en plus pour les composants de taille nanométrique.

Pour répondre à cette mission, l'approche mise en place dans notre laboratoire se base sur le couplage entre expérimentations et simulations. Les expérimentations consistent principalement en des expériences d'irradiation sous différents faisceaux (électrons, X, ions, neutrons, photons, laser,...) puis de caractérisations des composants irradiés pendant ou après irradiation soit par des caractérisations électriques ou par des moyens de spectroscopie. La partie simulation est, quant à elle, composée de deux chaînes multi-échelle/multi-modèle :

- Une chaîne « interaction nucléaire/composant microélectronique »,
- Une chaîne « défaut dans les matériaux/procédé de fabrication/fibres optiques ».

Ces deux chaînes sont représentées schématiquement sur la

Figure 1. L'objectif à terme est bien sûr de construire des ponts entre ces deux chaînes. De même, dans la chaîne « défaut dans les matériaux/procédé de fabrication/fibres optiques » dans les matériaux, le lien entre les calculs à l'échelle atomique et les calculs de transmission dans les fibres optiques reste à construire.

¹ NSREC : « Nuclear and Space Radiation Effects Conference »

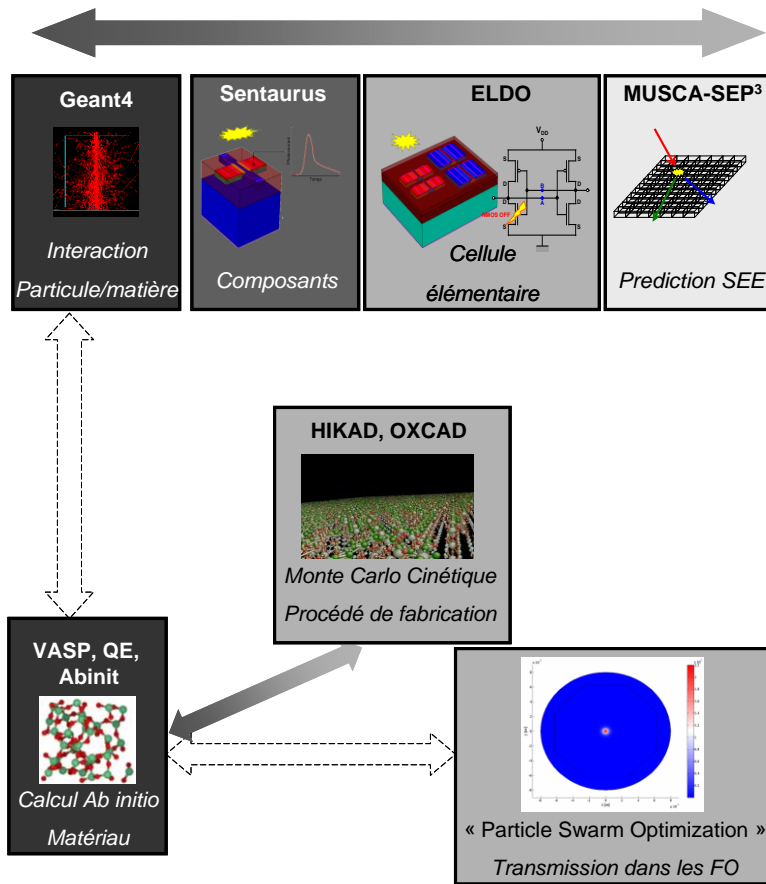


Figure 1 : Schéma des différents niveaux de simulation utilisés dans le laboratoire. En haut : la chaîne « interaction nucléaire/composant microélectronique » extraite de [15]. En bas : la chaîne « défaut dans les matériaux/procédé de fabrication/fibres optiques ». Les flèches pleines montrent les liens existant, les flèches en pointillés ceux à construire.

En ce qui concerne les calculs matériaux à l'échelle atomique, j'ai été amené dans mon travail à utiliser deux types de méthodes correspondant à deux échelles d'étude : l'échelle « *ab initio* » et l'échelle « Monte Carlo Cinétique ».

II.1.2. Le contexte de la microélectronique

La miniaturisation à marche forcée des transistors en suivant la feuille de route décrite par la loi de Moore¹ a permis un formidable essor économique de l'industrie microélectronique et des performances des composants. Mais cette intégration a son revers : en devenant de plus en plus intégrés, les composants électroniques, comme les transistors MOSFET (« Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor »), composants de base de la microélectronique représentés schématiquement sur la Figure 2, vont atteindre des épaisseurs caractéristiques pour l'oxyde de grille de l'ordre du nanomètre (cf. Tableau 2 pour l'épaisseur de l'oxyde de grille en fonction des générations). Cela entraîne de nombreux problèmes comme entre autres le contrôle

¹ Loi de Moore : Gordon Moore, l'un des fondateurs d'Intel, annonçait en 1975 le doublement du nombre de transistors intégrés dans un processus tous les deux ans.

de la reproductibilité industrielle, de la fiabilité des composants ou de la maîtrise des caractéristiques électriques des composants avec un courant de fuite à travers la grille du transistor augmentant exponentiellement [16].

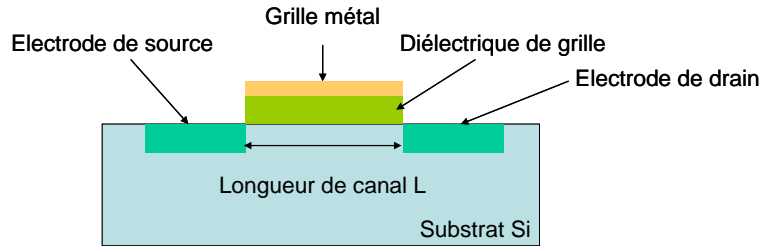


Figure 2 : Coupe schématique d'un transistor MOSFET.

Année	Finesse de gravure	Epaisseur de l'oxyde de grille
2001	130 nm	1.3-1.6 nm
2004	100 nm	0.9-1.4 nm
2007	65 nm	0.6-1.1 nm
2010	45 nm	0.5-0.8 nm
2012	32 nm	0.4-0.6 nm

Tableau 2 : Evolution de la taille du transistor MOSFET.

Afin de remédier à ce problème, il existe deux approches complémentaires:

- élargir la loi de Moore en miniaturisant et intégrant les technologies interagissant avec les dispositifs de la microélectronique. Cette approche est désignée par l'appellation « More than Moore »,
- continuer sur le chemin tracé par la loi de Moore en remplaçant l'oxyde de silicium par un matériau à forte constante diélectrique (« *high- κ dielectric materials*» en anglais).

Dans ce manuscrit, mes études ne se placent que dans le cadre de cette deuxième approche. Les performances d'un oxyde de grille sont données par sa capacité, c'est-à-dire son aptitude à maintenir un certain nombre de charges à chacune de ses interfaces. Plus la capacité est grande, plus le nombre d'électrons pouvant passer dans le canal du transistor est important. Cette capacité est proportionnelle au rapport entre la permittivité du matériau et son épaisseur :

$$C = \frac{\kappa}{e} \quad (1)$$

Où κ est la permittivité du matériau, propriété intrinsèque du matériau, et e son épaisseur.

Ne pouvant plus continuer à diminuer l'épaisseur pour augmenter la capacité, il fallait nécessairement augmenter κ et donc changer de matériau en le choisissant avec une plus forte constante diélectrique que le SiO_2 , d'où la notion de matériau à forte constante diélectrique. A performance et donc capacité équivalente entre le SiO_2 et le matériau à forte constante diélectrique, ce dernier permettra d'avoir une épaisseur plus importante pour une capacité

identique à l'oxyde de silicium (voir Figure 3) et donc de diminuer les courants de fuite. On se réfère toujours à l'épaisseur d'oxyde en SiO₂ et on définit donc pour l'épaisseur du matériau à forte constante diélectrique l'épaisseur d'oxyde équivalente (*EOT*) qui se définit de la façon suivante :

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-k}} e_{high-k} \quad (2)$$

où κ_{SiO_2} et κ_{high-k} sont les permittivités de SiO₂ et du matériau à forte constante diélectrique respectivement et e_{high-k} l'épaisseur de ce dernier.

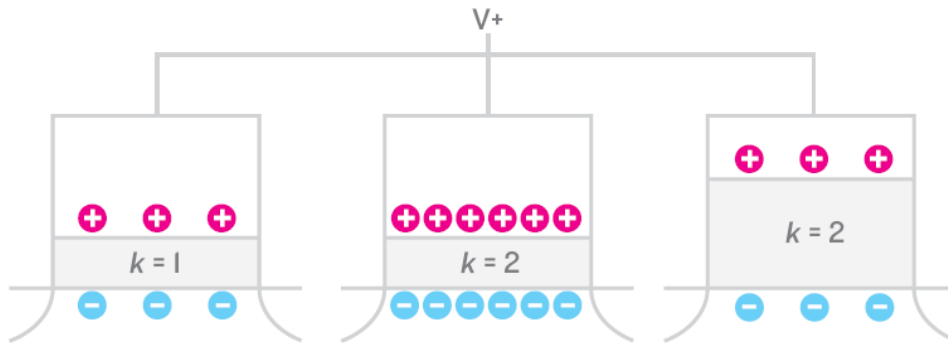


Figure 3 : Représentation schématique de l'intérêt des high-κ (extrait de [17]).

Les recherches sur les matériaux pouvant remplacer l'oxyde de silicium a été un domaine d'étude important depuis la fin des années 90. Parmi les nombreux matériaux à forte constante diélectrique qui ont été étudiés lors de ces dix dernières années, le dioxyde d'hafnium est celui qui s'est détaché comme le plus prometteur pour les générations 45 et 35 nm. Il a d'ailleurs été intégré dans le premier processeur au monde commercialisé avec un matériau à forte constante diélectrique. Ce processeur de la génération 45 nm a été commercialisé par Intel[®] en janvier 2008 [17]. Le HfO₂ possède de nombreuses qualités : une permittivité de 25 (contre 3,9 pour la silice), un gap assez grand de 5,68 eV (contre 9 eV pour la silice) et une bonne stabilité thermique au contact du Silicium qui compose le substrat d'un transistor [18]. De nombreuses méthodes existent pour faire croître une couche de HfO₂ sur un substrat de silicium et parmi elles, le dépôt par couche atomique (ALD) permet d'obtenir des films ultra-fins possédant une excellente conformité et uniformité sur de grandes surfaces [19]. On doit noter au passage que lorsqu'on dépose du dioxyde d'hafnium sur un substrat de silicium, il se forme toujours une couche interfaciale de SiO₂ entre ces deux matériaux. Cette couche de silice qui a pu apparaître comme un problème au début des recherches sur les matériaux *high-k*, car elle diminue les performances du composant en diminuant la permittivité de l'oxyde, a finalement été louée pour sa faible densité de défauts par rapport à celle du dioxyde d'hafnium et donc pour le rôle de protection qu'elle peut avoir pour les électrons du canal. Par contre, la maîtrise de cette couche de silice reste un défi. De plus, avec l'arrivée des matériaux « high-κ », le procédé de fabrication a dû évoluer passant de l'oxydation thermique pour la croissance de la couche de silicium au dépôt par couche atomique où les constituants du HfO₂ sont amenés au travers de précurseurs. De même, la nature de la grille a dû être changée, passant du polysilicium à une grille métallique. Tous ces changements sont encore en cours d'étude et d'optimisation chez la plupart des fabricants.

Aujourd'hui, l'avenir proche semble même encore plus complexe, qu'il y dix ans comme le montre la Figure 4. En effet, il faudra sûrement non seulement changer le semiconducteur en adoptant un matériau à forte mobilité de type Germanium ou éléments III-V (AsGa, InGaAs...) pour le canal pour les générations 15/11 nm mais avant cela pour les générations 22/17 nm il aura fallu évoluer vers une nouvelle architecture du composant de type FinFET. Pour la génération 7 nm, on s'orientera sûrement vers une structure de type « gate all around » et au niveau matériau on pourrait voir l'introduction de matériaux à base de carbone comme le graphène ou les nanotubes de carbone.

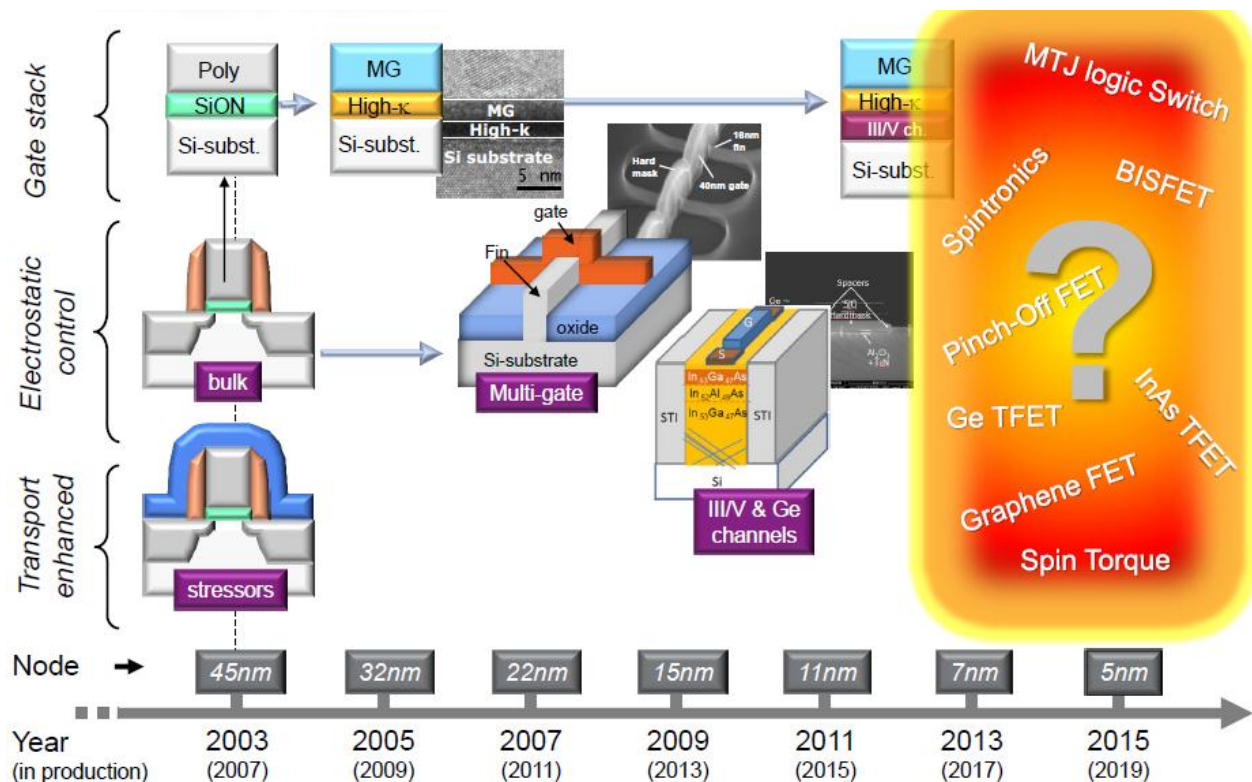


Figure 4 : Feuille de route des composants de type MOSFET pour les prochaines générations selon l'IMEC [20].

Sur la Figure 5 sont représentées schématiquement les nouvelles architectures possibles.

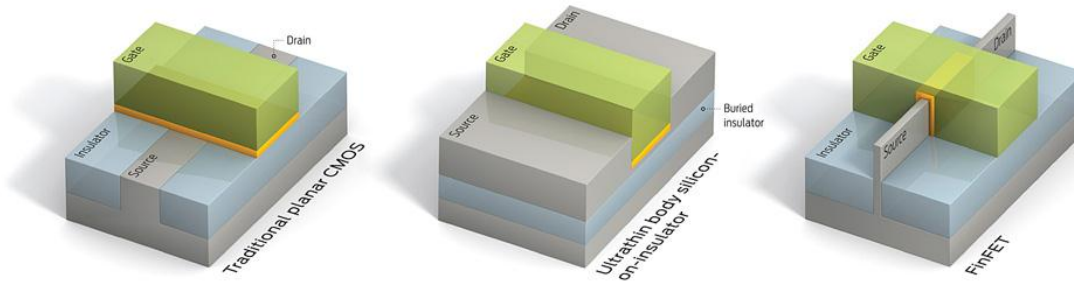


Figure 5 : En partant de la droite : un CMOS traditionnel planaire ; un UTB SOI (« Ultra Thin Body Silicon On Insulator ») dans lequel le canal de silicium massif est remplacé par une fine couche de silicium sur isolant ; le FinFET dans lequel le canal a été tourné verticalement et est entouré par la grille (figure extraite de [21]).

Dans la feuille de route définie en 2011 par l'ITRS [22], ces challenges sont résumés de la façon suivante : « Reduction of the equivalent gate oxide thickness (EOT) below ~ 0.7 nm with appropriate metal gates remains as the most difficult challenge associated with the future device scaling. Higher dielectric constant dielectrics with adequate conduction and valence band offsets with silicon and thinner interfacial layers are required. Reduction of interface states for gate stack on multi-gate devices is one of key challenges for 16 nm half-pitch and beyond ».

En ce qui concerne la simulation, là aussi, plusieurs pistes pour aider aux développements des futurs composants sont avancées dans le document ITRS de 2011, certaines touchant la simulation *ab initio* ou partant de l'*ab initio* :

« [...] ***Ab initio* methods for the investigation of the excited states are required.** Most readily *ab initio* methods and tools are restricted to ground state calculations. [...] »

« [...] For the assessment of material properties, **combination of different tools based on different levels of approximation is a necessity.** Since the numerical solution of the Schrödinger equation is feasible only for small numbers of atoms in heterogeneous structures, density functional theory (DFT) – type tools have to be applied. In the cases where **DFT tools** are not numerically efficient (e.g. if number of atoms in the structure exceeds several hundreds) **the application of molecular dynamics and kinetic Monte Carlo methods should be considered.** [...] »

Une partie de mes activités de simulation à l'échelle atomique se sont placées depuis 10 ans sur ces deux axes :

- développer et utiliser des méthodes prenant en compte les états excités et permettant de prédire de façon plus précise que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) les propriétés électroniques des matériaux,
- remonter des échelles depuis la simulation *ab initio* en utilisant des méthodes de type Monte Carlo cinétique.

Au niveau composant, de nombreuses questions se posent donc à la communauté et les calculs à l'échelle atomique peuvent apporter une partie de la réponse. Pour nos applications s'ajoute à tout cela la problématique de l'effet des radiations.

II.1.3. Composants et matériaux sous irradiation

L'exposition de matériaux à des radiations résulte en la création de défauts à l'échelle atomique ou à la transformation de défauts pré-existants par ionisation ou déplacement atomique. Selon leurs propriétés physiques et chimiques, la présence de ces défauts peut avoir des conséquences plus ou moins importantes sur les propriétés du matériau et dans le cas pire, porter atteinte aux fonctionnalités du composant le contenant. Sur l'exemple issu de la littérature donné en Figure 6, est représentée la variation de la tension de seuil en fonction de la dose totale et en relation avec la densité de défaut induit.

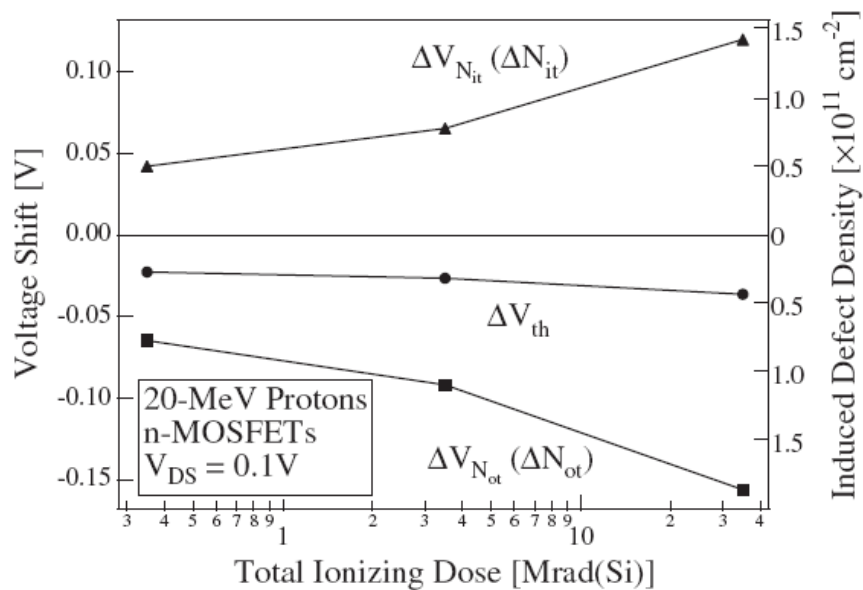


Figure 6 : Variation de la tension de seuil V_{th} en fonction de la dose totale après une irradiation aux protons de 20 MeV pour différentes fluences. Sur cette figure, la tension de seuil est séparée en deux composantes V_{Nit} due aux pièges d'interface et V_{Not} due aux pièges dans l'oxyde (extrait de [23]).

Il en est de même dans une fibre optique sous irradiation. Sa capacité de transmission sera affectée par le défaut ponctuel créé ou activé sous irradiation (voir les détails donnés dans la partie II.1.4.).

Dans les composants microélectroniques sous irradiation, plusieurs phénomènes peuvent apparaître :

- **L'interaction par ionisation directe ou indirecte :** Dans le cas d'une ionisation directe, les ions lourds ($Z \geq 2$) rencontrés dans l'environnement spatial produisent un effet ionisant au travers principalement d'interactions inélastiques communiquant une grande énergie au nuage électronique. Dans le cas indirect, ce sont les neutrons présents dans l'atmosphère qui déplacent les noyaux des atomes composant le matériau au travers d'une réaction atomique.
- **Les effets de dose cumulée dans les oxydes :** Dans l'isolant, l'irradiation cumulée participe à la construction d'une densité de charges piégées. L'accumulation de ces charges piégées induit une dérive permanente des paramètres électriques. Les pièges sont liés à la quantité de défauts dans l'oxyde ou aux états d'interfaces dus à des

défauts au passage entre le semiconducteur et l'isolant (centre P_b à l'interface Si/SiO₂). Leur durée de vie est quant à elle due à la position des états électroniques introduits dans la bande interdite de l'isolant par le défaut. En fonction de cela, on dira qu'un piège est plus ou moins profond.

- **Les effets transitoires dans le semiconducteur :** Dans les régions actives en semiconducteur, les charges générées par les irradiations sont transportées par dérive et diffusion et collectées par les structures élémentaires. Si ce courant est suffisamment important, cela peut entraîner des dommages permanents sur le semiconducteur (verrouillage ou « latch-up ») et sur les isolants (rupture de grille).

Bien sûr, tous ces effets sont vrais pour les générations actuelles de composants, mais ils pourront être amenés à évoluer pour les générations futures de composants dans lesquelles les architectures et les matériaux seront amenés à changer.

A l'échelle atomique vont donc intervenir deux types de phénomènes : interaction nucléaire et charge/décharge de pièges générés par des défauts. Le premier phénomène est traité dans notre laboratoire avec le code d'interaction particule-matière Geant4 (voir Figure 1). Le second est étudié en utilisant des codes *ab initio* et les résultats touchant cette partie sont donnés dans les parties II.3, II.4 et II.5 de ce manuscrit.

II.1.4. Fibres optiques en environnement nucléaire

Un autre composant d'intérêt dans le laboratoire est la fibre optique. En effet, les applications envisagées pour les fibres optiques dans les différents domaines du nucléaire sont de plus en plus nombreuses. Cet intérêt croissant repose sur des qualités inhérentes à ce moyen de transport de l'information mais aussi à leur fonctionnalisation possible en vue d'obtenir des capteurs de température, de contrainte... ou des lasers à fibres optiques. En effet, les fibres optiques sont pour la plupart composées d'un cœur de silice pure ou dopée (je ne parlerai pas ici des fibres à cœur d'air dites « hollow core ») et sont donc intrinsèquement immunes aux effets électromagnétiques fréquemment rencontrés dans les installations nucléaires ou dans les grands instruments dédiés à la physique des Hautes Energies. Un schéma d'une fibre optique est donné sur la Figure 7.

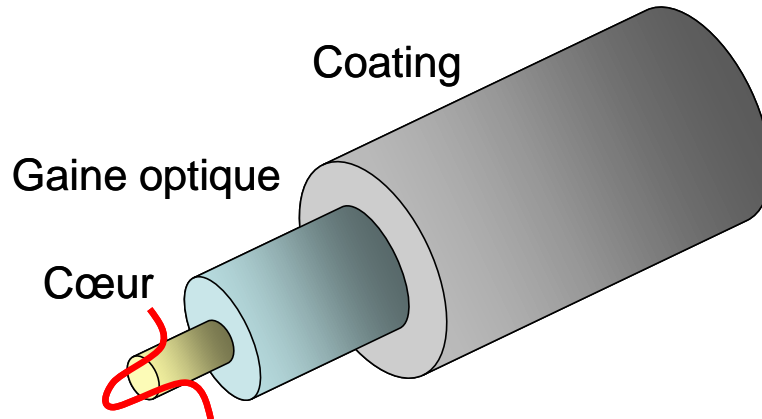


Figure 7 : Schéma de principe d'une fibre optique à cœur de silice avec le cœur (en jaune) qui conduit majoritairement le signal (en rouge), la gaine optique (en bleu) qui peut conduire une partie du signal et le coating (en gris) qui permet de protéger la fibre.

Grâce aussi à leur faible poids, leur faible encombrement, leur large bande passante et leur faible atténuation linéique, elles sont pressenties pour remplacer avantageusement les câbles coaxiaux dans des environnements où les courants parasites générés par des radiations ou des effets électromagnétiques pourraient empêcher le bon fonctionnement de l'installation. Au CEA-DAM-DIF, le projet Laser Mégajoule (LMJ) [24] va nécessiter l'installation de plus de cent kilomètres de fibres optiques.

Malgré tous leurs avantages, les fibres optiques sont tout de même sensibles aux radiations. L'irradiation d'un verre ou d'une fibre optique à base de silice pure ou dopée entraîne la création à l'échelle atomique de défauts ponctuels par ionisation ou déplacement atomique selon la nature et l'énergie des particules incidentes. Et ce sont les propriétés énergétiques, structurales et optiques de ces défauts (appelés parfois centres colorés), qui dicteront le comportement macroscopique du verre ou de la fibre optique pendant et après l'irradiation. La réponse de ces défauts dans des fibres optiques sous irradiations peut générer trois différents phénomènes:

- **RIA (Radiation-Induced Attenuation)** Atténuation induite par irradiation : l'irradiation induit une augmentation de l'atténuation linéique intrinsèque de la fibre optique réduisant sa capacité de transmission, pouvant aboutir à une opacification totale de la liaison optique et donc à une perte de l'information propagée.
- **RIE (Radiation-Induced Emission)** Emission induite par irradiation : l'irradiation induit la génération de lumière parasite dans la fibre optique (émission Cerenkov ou luminescence) qui en se superposant au signal utile dégrade le rapport signal sur bruit de la liaison et peut aboutir à la perte de l'information véhiculée.
- **La densification** : l'irradiation peut entraîner une densification de la silice constituant la fibre optique à de très fortes doses, résultant en une modification des conditions de guidage de la fibre optique pouvant altérer le bon fonctionnement de la liaison. Ce phénomène est associé à de très fortes doses d'irradiation, le plus souvent neutroniques.

Un exemple de signal sous irradiation est donné sur la Figure 8 sur une fibre dopée fluor. Pendant l'irradiation, un pic dans la puissance transmise est observé mélangeant RIE et RIA. Puis après l'irradiation, la puissance transmise est plus faible qu'avant irradiation à cause de la RIA. Les défauts semblent disparaître en partie, puisqu'ensuite la RIA diminue mais converge vers une limite plus faible que le signal de départ.

Pour nos applications, la principale source de dégradation de la fibre optique est liée à l'atténuation induite par irradiation (RIA). L'amplitude et les cinétiques associées à la RIA dépendent fortement du type de fibre optique considéré, de son profil d'emploi et bien sûr de l'environnement radiatif associé à l'application visée.

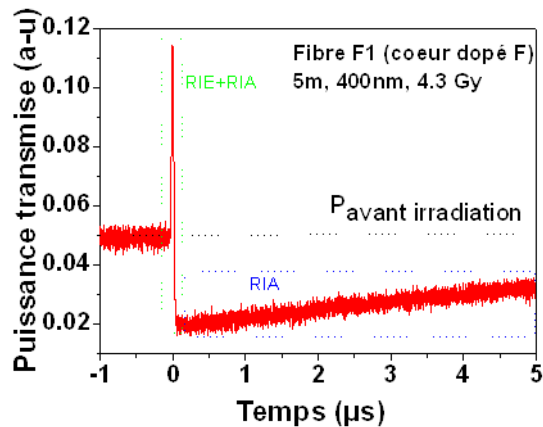
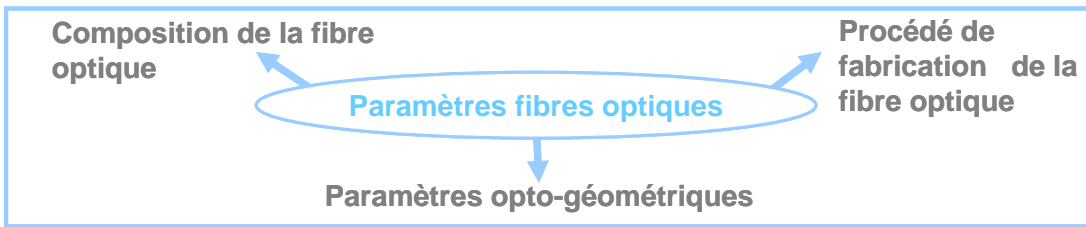


Figure 8 : Réponse à 400 nm d'une fibre optique multimode à cœur de silice dopée Fluor à une irradiation transitoire. (X-1 MeV, 35ns, dose=4,3 Gy).

Dans 90% des cas, des fibres commerciales possédant un niveau de durcissement suffisant existent, mais pour les 10% restants, des études physiques poussées pour définir le design de fibres optiques durcies sont indispensables. Et si dans les applications spatiales, les fibres optiques sont déjà utilisées à cause des avantages cités plus haut, d'autres applications, comme le projet ITER [25], les centrales nucléaires nouvelles générations ou le stockage des déchets nucléaires réalisé en France par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) sont aussi en attente de fibres optiques durcies répondant à leurs besoins.

De nombreuses études ont été menées depuis le début des années 1980 pour identifier les paramètres intrinsèques ou extrinsèques aux fibres optiques qui influencent leur réponse sous irradiation. La Figure 9, extraite du manuscrit de HDR de Sylvain Girard [4], recense les principaux paramètres.

- Paramètres intrinsèques



- Paramètres extrinsèques

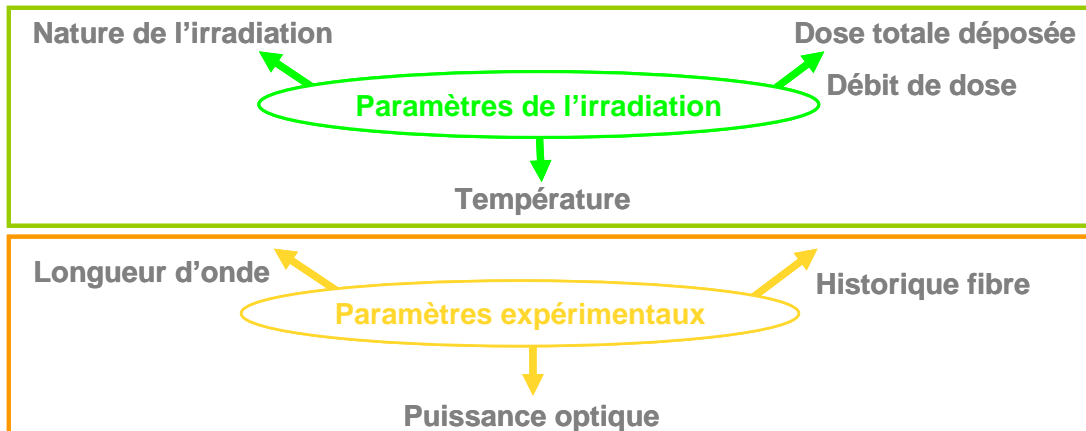


Figure 9 : Bilan des différents paramètres influant sur la réponse de la fibre optique sous irradiation.

Comme dans le cas du durcissement des composants microélectroniques, il s'agit alors de connaître et maîtriser les phénomènes physiques se déroulant dans la fibre optique en fonction de l'environnement radiatif visé. Selon l'application finale, chaque environnement a sa particularité comme le montre la Figure 10.

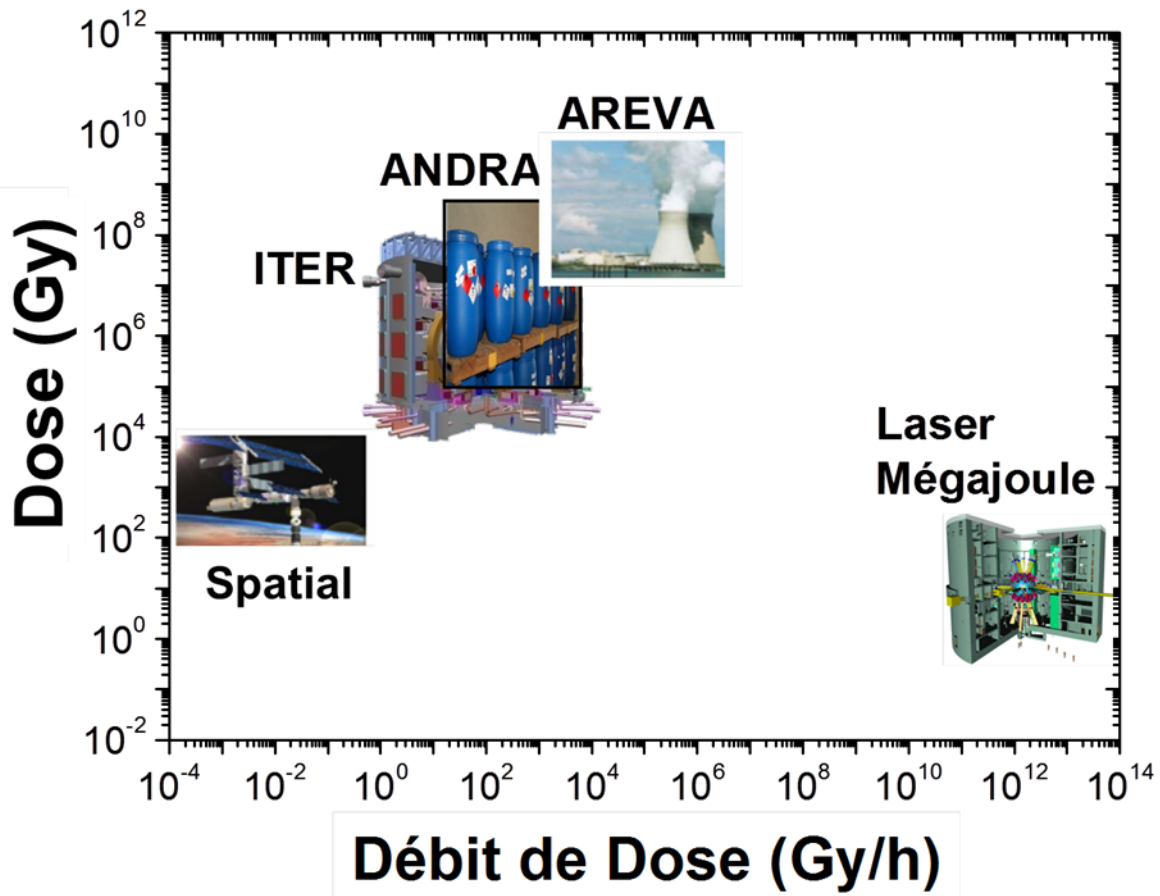


Figure 10 : Ordre de grandeurs en matière de dose et débit de dose des environnements radiatifs des applications d'intérêt pour les fibres optiques durcies.

Il existe depuis les années 60 des études de caractérisation des défauts créés sous irradiation dans la silice. Elles ont permis de développer toute une zoologie de défauts. Des tables essayant de faire la correspondance entre bandes d'absorption et de photoluminescence ont été développées (voir un exemple sur la Figure 11 extraite de [26]).

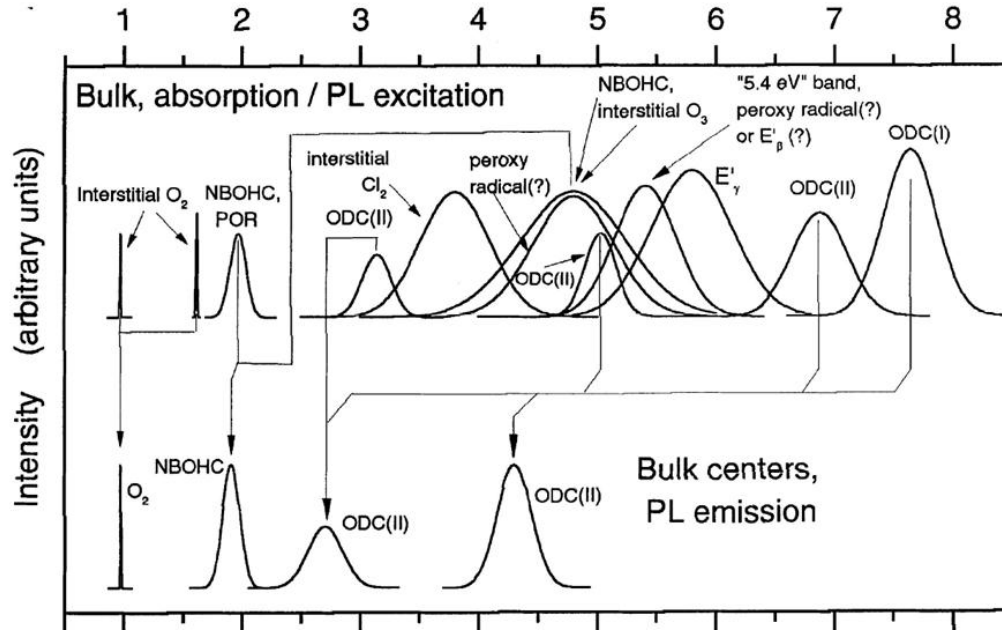


Figure 11 : Bandes d'absorption (en haut) et de photoluminescence (en bas) de certains défauts présents dans la silice pure (figure extraite de [26], voir cette référence pour plus de détails sur les noms de défauts).

Comme l'illustre la Figure 11, de nombreuses bandes restent mal attribuées. La mise en correspondance d'une bande d'absorption ou de luminescence avec la structure atomique du défaut reste complexe, car il s'agit de reproduire avec des bandes absorption gaussiennes un signal d'atténuation souvent complexe (voir un exemple sur Figure 12 extraite d'une étude réalisée dans notre laboratoire par Sylvain Girard).

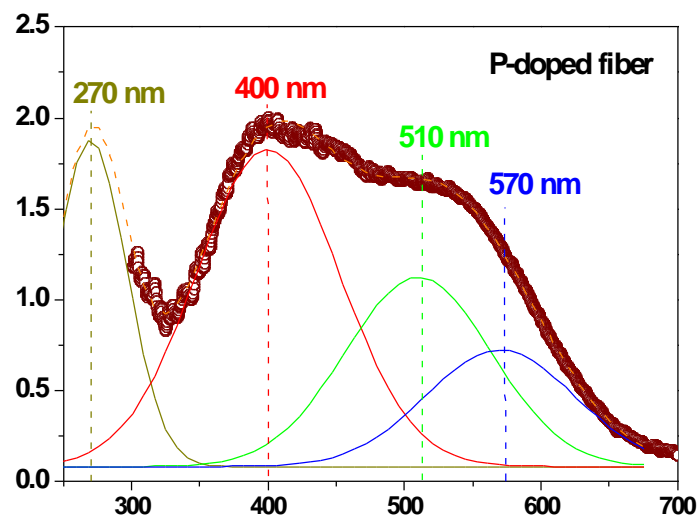


Figure 12 : Mesure de l'Atténuation induite par irradiation (en dB/m) en fonction de la longueur d'onde (en nm). Le signal réel est en point rouge. Les gaussiennes de couleurs représentent les fits possibles par rapport à des bandes d'absorption connues.

La détermination des signatures des défauts et le lien avec leurs structures nécessitent donc la mise en place d'un grand nombre de moyens de caractérisation expérimentaux. Une autre difficulté est la connaissance de la composition exacte de la fibre optique. La fibre optique, étant un objet industriel, sa composition est souvent gardée secrète et parfois des impuretés peuvent être introduites en très faible quantité dans la fibre au moment du processus de fabrication sans que cela ne représente une gêne particulière par rapport aux performances attendues par l'industriel. Par contre, cela pourra intervenir dans la réponse de la fibre optique sous irradiation (paramètre composition de la fibre sur la Figure 9). Il en est de même du procédé de fabrication.

Il est donc nécessaire non seulement de maîtriser tous les paramètres influant sur la réponse de la fibre depuis son design et sa fabrication, mais aussi de mettre en place l'ensemble des moyens d'irradiations et de caractérisations nécessaires à l'identification et la caractérisation des défauts à l'échelle atomique et de leurs contributions dans la variation du signal transmis afin de caractériser par partie l'effet des radiations et les propriétés des défauts. En 2008, un papier rassemblant des chercheurs et des ingénieurs travaillant sur le NIF, le LMJ et ITER faisait le point sur les problématiques de durcissement pour les diagnostics et donnait des pistes pour aider aux durcissements [27] :

“[...] in both fields, there is a need to further develop models that predict the optical changes induced by the radiation and particularly the **multiscale modeling based on *ab initio* calculation approach**. This is a challenging step toward a deeper understanding of radiation effects in silica-based materials...An accurate control of the fabrication parameters of the optical fiber is important and **requires close collaboration of the researcher, the fiber supplier and the fiber manufacturer** [...]”.

C'est ce type d'approche couplant simulation multi-échelle, expériences et lien direct avec un industriel que j'ai mise en place sur cette thématique depuis 2007 dans notre laboratoire. L'objectif à long terme de cette approche est le développement de modèles prédictifs permettant, à partir d'une structure de fibre optique et son historique, d'estimer sa vulnérabilité pour une application donnée ou à l'inverse, pour un environnement donné de déterminer la structure de fibre optique la plus adaptée pour l'application visée. Cette approche a également été présentée dans deux publications [A16, A17] et dans le manuscrit d'habilitation à diriger des recherches de mon collègue, Sylvain Girard [4], qui était co-responsable de cette activité dans le laboratoire. Cette approche a été lancée dans le cadre d'abord d'une collaboration puis d'une équipe de recherche commune avec le LaHC à Saint-Etienne (voir I.4.1.4). Nos deux laboratoires regroupent moyens de calculs et moyens expérimentaux complémentaires. A ces deux laboratoires, s'est joint ensuite le laboratoire LAMP (« Laboratory of Amorphous Materials ») de l'Université de Palerme qui a apporté sa connaissance des défauts dans la silice et des moyens expérimentaux complémentaires comme la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Pour la partie calcul *ab initio*, toutes les collaborations sont détaillées dans la partie I.3. de ce manuscrit. Depuis 2011, notre laboratoire collabore aussi avec l'école polytechnique de Bari sur des simulations à l'échelle du composant permettant le calcul du signal transmis en fonction du design de la fibre [28]. N'étant pas directement impliqué dans ces calculs, cette approche ne sera pas développée dans ce manuscrit. Le Tableau 3 résume toutes ces collaborations.

Partenaires	Année d'entrée dans la collaboration	Axe d'étude
CEA-DAM-DIF (Arpajon, France)	2005	Simulation <i>ab initio</i> / Etudes expérimentales (essais en radiation)
LabHC (St Etienne, France)	2005	Simulation <i>ab initio</i> / Etudes expérimentales (spectroscopie)
LAMP (Palerme, Italie)	2006	Etudes expérimentales (spectroscopie)
S3 (Modène, Italie)	2007-2010	Développement de codes <i>ab initio</i>
UCL/SCK-CEN (Belgique)	2008-2009	Simulation <i>ab initio</i>
CNR/IOM (Trieste, Italie)	2010	Simulation <i>ab initio</i>
Ecole Polytechnique de Bari (Bari, Italie)	2011	Design, optimisation et caractérisation d'amplificateurs en fibres optiques à base de terres rares durcies aux radiations par l'algorithme PSO ("Particle Swarm Optimization")
Université de Nova Gorica (Nova Gorica, Slovénie)	2012	développement de codes <i>ab initio</i> et simulation

Tableau 3 : Collaborations mises en place dans le cadre de notre approche couplée simulation/expérience sur le durcissement des fibres optiques

Afin de pouvoir contrôler les paramètres intrinsèques à la fibre définis sur Figure 9, nous collaborons aussi depuis 2007 avec le fabricant de fibres optiques IXFIBER [29] afin de développer des préformes et des fibres optiques à façon sur cahier des charges CEA. Une dizaine de préformes ont ainsi été développées. Il s'agit de jouer sur un seul paramètre pour chacune d'entre elles : un seul dopant (Germanium, Fluor, Phosphore...), l'effet du bi-dopage (Germanium-Fluor par exemple) ou la variation de la tension d'étirage. Certains de ces échantillons ont été développés pour que la concentration de ces échantillons corresponde aux concentrations accessibles par le calcul *ab initio* (voir Figure 13 pour un exemple sur le Germanium).

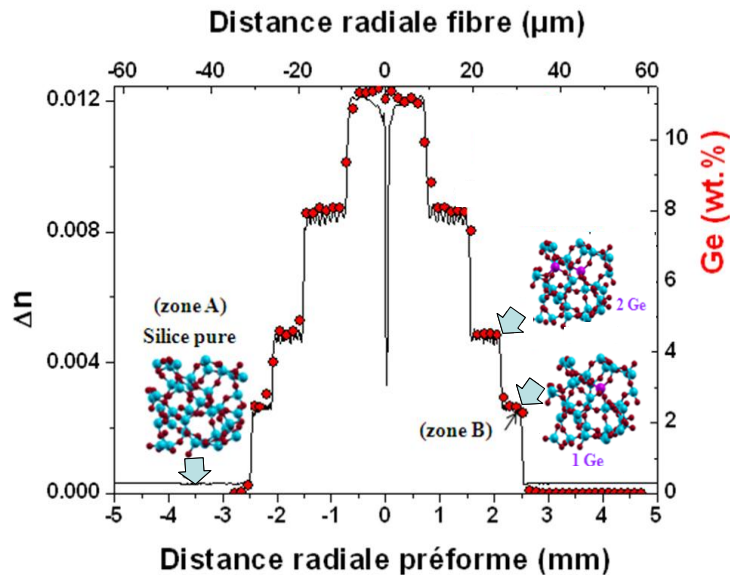


Figure 13 : Variation de l'indice (Δn) et de la concentration en Germanium en fonction de la distance radiale de la préforme et de la fibre optique.

Grâce aux moyens complémentaires entre le CEA-DAM-DIF, le LaHC et le LAMP, des avancées importantes côté caractérisation expérimentale des défauts dans la silice ont pu être réalisées (voir [4]). Les résultats sur la partie théorique obtenus dans le cadre de cette approche sont présentés en II.4.1.

II.2 Méthodologies

II.2.1 Structure Electronique : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Pour nos calculs de structure électronique, nous nous sommes placés dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (pour une revue complète et des exemples d'applications voir par exemple [30]). Cette théorie se base sur les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham [31,32] publiés dans les années 60. Elle permet de décrire le matériau à l'échelle atomique dans son état fondamental (c'est-à-dire un système de M noyaux et N électrons en interactions dans leur état fondamental) en se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer et donc de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en se plaçant dans une approche de champs moyens. Pour cela, la DFT utilise comme quantité de base pour la description du système la densité électronique, alors que d'autres méthodes de chimie quantique comme la méthode Hartree-Fock utilisent la fonction d'onde. Le développement de cette théorie a valu à Walter Kohn le prix Nobel de Chimie en 1998 [33]. Grâce à la DFT, on aboutit à un système d'équations :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

appelé équations de Kohn et Sham, où :

- \mathbf{r} est le vecteur des $3N$ positions électroniques
- $\rho(\mathbf{r})$ est la densité
- les $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les fonctions d'onde à une seule particule et leurs énergies.
- $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons.
- $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

A ce stade, la DFT est une théorie exacte. Cependant, elle reste inapplicable à cause du fait que tous les termes inconnus soient réunis dans un seul terme, le terme d'échange-corrélation. Pour pouvoir utiliser de façon pratique la DFT, on est donc obligé de passer par une approximation sur ce terme. Les deux approximations usuelles sont l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Il existe de nombreux travaux de paramétrisation des fonctionnelles en LDA et GGA, il est donc souvent nécessaire de réaliser des

tests sur chacune d'entre elles. LDA et GGA sont des approximations assez simples mais elles donnent de très bons résultats pour de nombreux matériaux. La DFT-LDA ou GGA permet en général d'obtenir une bonne description des propriétés structurales (positions des atomes, paramètre de maille, volume d'équilibre, coefficient d'incompressibilité, transitions de phase, phonons,...) et des propriétés d'énergie (stabilité relative des différentes phases, énergie de cohésion, énergie de formation des défauts,...).

Les calculs basés sur la DFT, comme ceux basés sur Hartree-Fock, sont appelés calculs *ab initio* ou depuis les « premiers principes » au sens qu'ils n'utilisent a priori que le numéro atomique de l'élément étudié et ne contiennent pas de paramètres ajustables.

Les calculs basés sur la DFT se sont particulièrement développés depuis le début des années 90 avec l'arrivée de supercalculateurs permettant aux physiciens et aux chimistes de développer des codes adaptés à ces nouveaux moyens de calcul. Cela a conduit à faire évoluer ces méthodes et à les rendre de plus en plus matures à des applications à des structures de matériaux de plus en plus complexes et à des propriétés de plus en plus fines. La DFT s'est imposée comme la méthode de choix pour étudier les propriétés des matériaux massifs, les surfaces et les interfaces. Comme le montre le Tableau 4, parmi les 11 papiers publiés dans les journaux de l'American Physical Society [34] depuis 1893 avec plus de 1000 citations en 2003, six concernaient la DFT.

Table 1. <i>Physical Review</i> Articles with more than 1000 Citations Through June 2003					
Publication	# cites	Av. age	Title	Author(s)	
PR 140, A1133 (1965)	3227	26.7	Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects	W. Kohn, L. J. Sham	
PR 136, B864 (1964)	2460	28.7	Inhomogeneous Electron Gas	P. Hohenberg, W. Kohn	
PRB 23, 5048 (1981)	2079	14.4	Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems	J. P. Perdew, A. Zunger	
PRL 45, 566 (1980)	1781	15.4	Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method	D. M. Ceperley, B. J. Alder	
PR 108, 1175 (1957)	1364	20.2	Theory of Superconductivity	J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer	
PRL 19, 1264 (1967)	1306	15.5	A Model of Leptons	S. Weinberg	
PRB 12, 3060 (1975)	1259	18.4	Linear Methods in Band Theory	O. K. Anderson	
PR 124, 1866 (1961)	1178	28.0	Effects of Configuration Interaction of Intensities and Phase Shifts	U. Fano	
RMP 57, 287 (1985)	1055	9.2	Disordered Electronic Systems	P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan	
RMP 54, 437 (1982)	1045	10.8	Electronic Properties of Two-Dimensional Systems	T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern	
PRB 13, 5188 (1976)	1023	20.8	Special Points for Brillouin-Zone Integrations	H. J. Monkhorst, J. D. Pack	

PR, *Physical Review*; PRB, *Physical Review B*; PRL, *Physical Review Letters*; RMP, *Reviews of Modern Physics*.

Tableau 4 : Les 11 publications tirées de la revue de l'American Physical Society citées plus de 1000 fois. Les publications ayant pour sujet la DFT sont encadrées en rouge. Tableau extrait de [35].

De nombreux outils théoriques viennent en complément de ces méthodes. La plupart de nos calculs utilisant des codes *ab initio* ont été réalisés en utilisant une base d'ondes planes pour les fonctions d'ondes, des pseudopotentiels pour représenter les atomes et ont été effectués dans des cellules périodiques. Ces concepts théoriques ne seront pas détaillés ici, mais on peut dire que :

- Les pseudopotentiels permettent de représenter l'interaction entre le système {noyau+ électrons de cœur} qui est figé et les électrons de valence sur lesquels les calculs sont faits. Un type d'atome correspond à un pseudopotentiel. Des bibliothèques de pseudopotentiels existent, mais on peut aussi les générer soi-même, en cas de besoin spécifique. Dans tous les cas, là aussi, les pseudopotentiels doivent être traités dans des

conditions connues afin de les valider. Le concept de pseudopotentiel est représenté sur la Figure 14 pour l'atome d'oxygène.

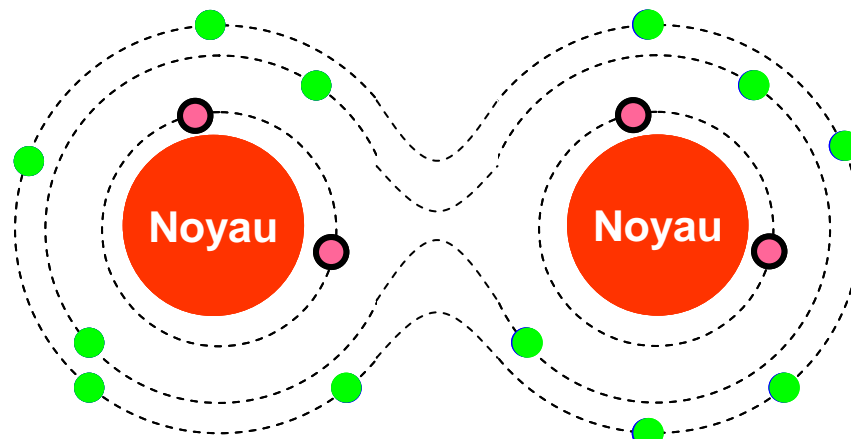


Figure 14 : Représentation schématique d'une molécule de dioxygène ($1s^2 2s^2 2p^4$). Les électrons de la couche 1s (en rose) n'interviennent pas dans la liaison chimique. Le pseudopotentiel représente l'interaction entre le système {électrons de l'orbitale 1s + noyau} et les électrons des orbitales 2s et 2p.

- L'utilisation d'ondes planes permet d'accéder aux forces et donc de relaxer par le calcul les configurations. Dans le cas de l'étude des défauts dans les matériaux, cela permet d'étudier les différentes configurations possibles en fonction de la position du défaut ou de sa charge par exemple.
- Le calcul en cellule périodique consiste en la répétition périodique d'un morceau du matériau. Bien sûr, cela est très bien adapté aux cristaux, pour lesquels il suffira de répéter le motif élémentaire. Pour des cas contenant une caractéristique a priori non périodique (défauts, surfaces, interfaces, amorphes,...), on utilise des cellules beaucoup plus grandes appelées supercellules et on rend artificiellement périodique cette caractéristique. Il s'agit alors de choisir une cellule assez grande pour que la caractéristique n'interagisse pas artificiellement avec son image (ou en tout cas, le moins possible). En clair, cela signifie qu'il s'agit de trouver un compromis entre la précision du calcul désirée et la taille de supercellules possible avec les moyens de calculs accessibles. Le concept de supercellule est représenté sur la Figure 15.

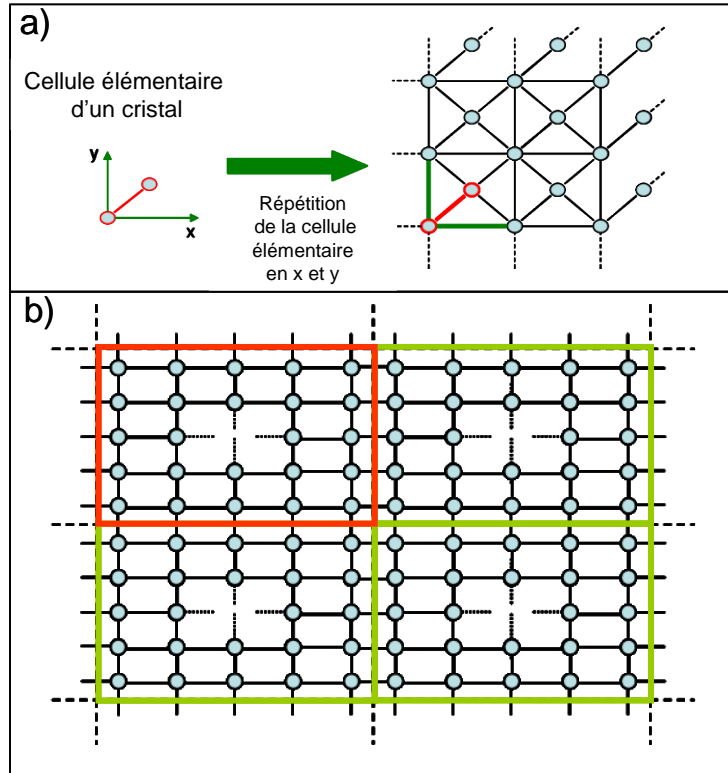


Figure 15 : Représentation schématique (en 2D) du concept de cellule périodique : a) Motif élémentaire d'un cristal répété dans tout l'espace. Le calcul sera effectué sur les deux atomes en rouge. b) Pour pouvoir effectuer un calcul sur une lacune, on utilise une supercellule. Le calcul sera fait sur la cellule en rouge, les cellules en vert sont ses images. La lacune est elle aussi répétée périodiquement et la cellule doit être assez grande pour que la lacune n'interagisse pas avec les lacunes dans les autres cellules.

Les calculs *ab initio* de ce type permettent de faire des calculs sur des objets de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes maximum pour des temps caractéristiques en dynamique de quelques picosecondes.

Dans les études que j'ai menées, j'ai travaillé avec trois codes *ab initio* utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels : VASP développé par l'université de Vienne (Autriche) [36], Quantum-Espresso développé par la SISSA¹ à Trieste (Italie) [8] et ABINIT développé à l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique) [37]. Ces codes s'appuient donc sur la même base théorique, sont assez similaires au niveau du fonctionnement et des performances, mais possèdent chacun des caractéristiques particulières qui les avantagent dans le calcul de certaines propriétés.

II.2.2 Les limitations de la DFT

Une des limitations les plus importantes de la DFT, pour nos études, est la sous-estimation quasi-systématique de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs. Ceci est dû au fait que la DFT est une théorie d'état fondamental. En effet, si l'on calcule la bande interdite

¹ SISSA : « Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati » (Ecole Internationale Supérieure d'études avancées).

directement en DFT, c'est-à-dire simplement comme une différence des valeurs propres de Kohn-Sham, cela conduit à des résultats très en dessous de la valeur expérimentale ou même qui ne renvoient pas à la vraie nature du matériau comme cela est montré sur la Figure 16.

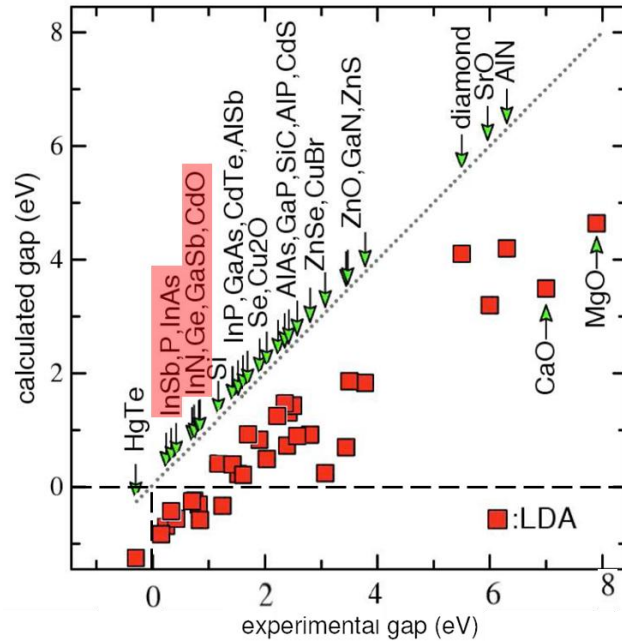


Figure 16 : Bandes interdites théoriques (« calculated gap ») en fonction des bandes interdites expérimentales (« experimental gap »). Les points rouges (■) donnent les valeurs obtenues en DFT-LDA. La droite en pointillé (---) décrit un accord parfait entre les deux valeurs, les droites en tirets (- - -) délimitent les domaines où la bande interdite est négative. Les matériaux surlignés en rouge sont ceux pour lesquels la DFT-LDA prévoit un métal au lieu d'un semi-conducteur. Figure extraite et transformée de [38].

Les équations de Kohn-Sham (Eq. (3), (4) et (5)) donnent des valeurs propres ϵ_i , qui sont obtenues pour des systèmes non-interagissant. Il n'y a donc pas de justification physique pour pouvoir utiliser ces valeurs propres comme des énergies de transitions. La seule valeur propre de Kohn-Sham ayant un sens physique est celle décrivant la bande occupée la plus haute. Elle représente le potentiel d'ionisation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour enlever l'électron le plus haut en énergie.

Malgré ces limitations intrinsèques, la différence entre les valeurs propres de Kohn-Sham est bien souvent utilisée pour discuter de propriétés d'excitation. Résoudre les équations de Kohn-Sham est la façon la plus commune de prédire la structure de bande électronique de Bloch d'un système interagissant : $\epsilon(k)$ représentera alors la forme générale des énergies d'excitation, mais la courbe ainsi formée sera alors déplacée par un facteur indépendant des points k afin d'obtenir une bande interdite correspondant à la valeur expérimentale. Cette opération a très souvent été utilisée et s'appelle l'opérateur ciseau. Elle est représentée schématiquement sur la Figure 17.

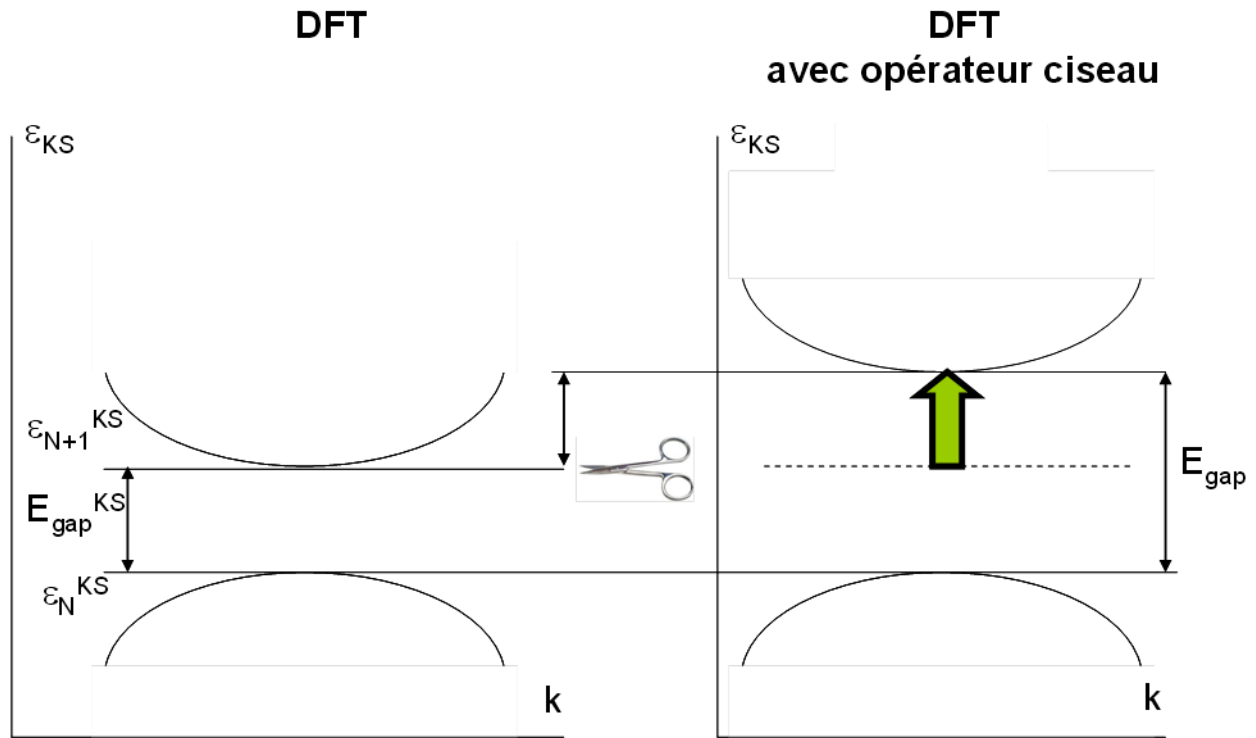


Figure 17 : La flèche verte représente le facteur indépendant de k utilisé pour corriger la bande interdite calculée en DFT $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}$ avec les valeurs propres Kohn-Sham pour correspondre à la bande interdite expérimentale E_{gap} .

Cette correction par un facteur multiplicatif n'a aucune justification physique. Si nous calculons la bande interdite proprement, on obtiendrait une expression du type :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{KSgap}} + \Delta_{\text{xc}} \quad (6)$$

Où Δ_{xc} est la différence entre les énergies des orbitales (N+1) du système Kohn-Sham, qui correspond aux systèmes neutres et ionisés et qui représente le comportement non-analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation. La différence entre la bande interdite Kohn-Sham et la vraie bande interdite est représentée sur la Figure 18.

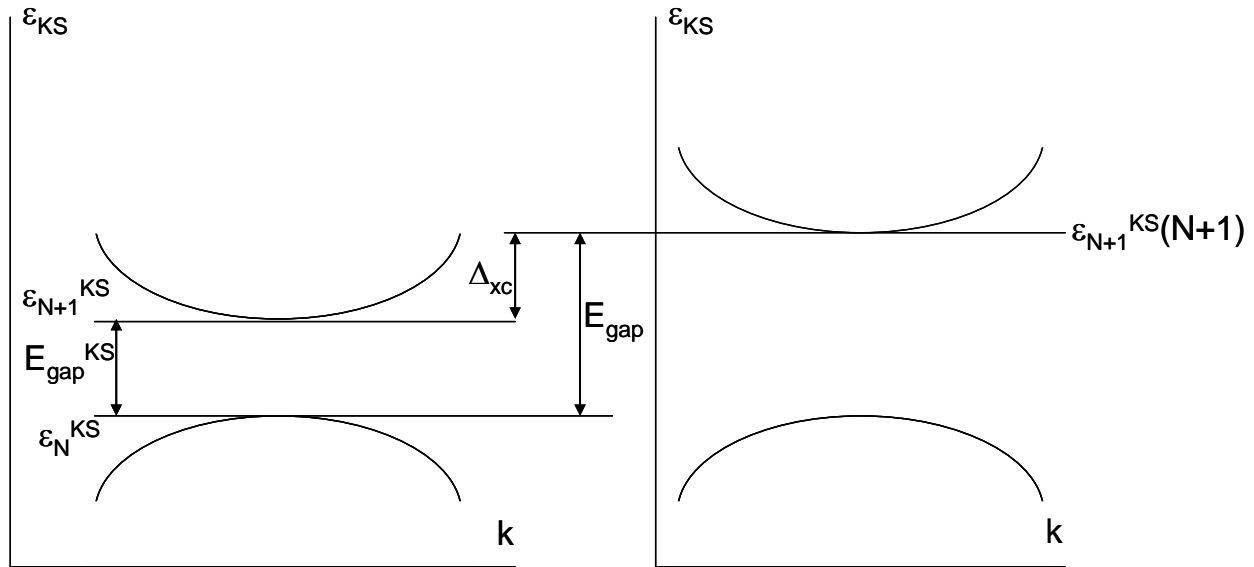


Figure 18 : Sur la gauche, la structure de bande Kohn-Sham d'un semiconducteur ou isolant ; sur la droite : décalage de Δ_{xc} dû à l'addition d'un électron à la bande de conduction.

Ce problème fondamental de l'évaluation de la bande interdite en utilisant la DFT nécessite d'avoir un meilleur traitement du problème à plusieurs corps afin d'obtenir une meilleure description de l'échange-corrélation. Pour l'étude des matériaux sous irradiation, le calcul correct de la bande interdite est crucial. Des solutions pour traiter ce problème sont données dans le chapitre suivant.

D'autres limitations à la DFT-LDA/GGA sont bien connues comme la difficulté à traiter les systèmes fortement corrélés ou à déterminer le bon état fondamental magnétique. Ces limitations ne seront pas abordées dans ce document.

II.2.3 Structure Electronique : Résoudre le problème de l'estimation de la bande interdite en DFT

II.2.3.1 Les fonctionnelles hybrides

Avec les fonctionnelles hybrides, l'objectif est de rester dans le cadre de DFT-LDA, mais en améliorant l'approximation sur le terme d'échange-corrélation en y incorporant une portion d'échange exacte venant de la théorie Hartree-Fock.

Cette nouvelle classe de fonctionnelle d'échange-corrélation a d'abord été introduite par Becke en 1993 [39]. Les fonctionnelles hybrides les plus connues sont B3LYP [39,40], PBE0 [41] et HSE03 [42]. Une fonctionnelle d'échange-corrélation hybride est habituellement construite comme une combinaison linéaire entre la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock et le terme d'échange-corrélation venant de la DFT. Des paramètres déterminent le poids de chaque fonctionnelle. Par exemple, la fonctionnelle PBE0 E_{xc}^{PBE0} a la forme :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (7)$$

Où E_x^{HF} est l'énergie d'échange exacte venant de la théorie Hartree-Fock, E_x^{PBE} l'échange PBE (LDA) et E_c^{PBE} la corrélation PBE.

Les fonctionnelles hybrides, dans de nombreux cas, améliorent de façon importante les résultats obtenus sur le calcul de la bande interdite comme l'illustre le Tableau 5.

Solid	LDA	PBE	TPSS	HSE	Exp ^a	Type ^b
C	4.13	4.10	4.16	5.43	5.48	<i>I</i>
Si	0.52	0.71	0.78	1.31	1.17	<i>I</i>
BN	4.38	4.45	4.47	5.97	6.4	<i>I</i>
BP	1.23	1.35	1.41	2.15	2.4	<i>I</i>
SiC	1.32	1.39	1.35	2.39	2.42	<i>I</i>
β -GaN	2.24	1.85	1.79	3.46	3.20 ^c	<i>D</i>
GaP	1.50	1.79	1.82	2.46	2.35	<i>I</i>
MgO	5.39	4.91	5.20	7.09	7.7 ^c	<i>D</i>
ME ^d	-1.30	-1.32	-1.27	-0.11	...	
MAE ^e	1.30	1.32	1.27	0.23	...	
rms ^f	1.41	1.50	1.43	0.30	...	

Tableau 5 : Comparaison entre la valeur de la bande interdite calculée et expérimentale selon la fonctionnelle utilisée (Extrait de [43], pour plus de détails voir cette publication).

Si les fonctionnelles hybrides restent un moyen simple du point de vue théorique d'améliorer le calcul de la bande interdite, chaque forme de fonctionnelles hybrides possède des avantages et des inconvénients en fonction du matériau étudié et de la propriété recherchée. Il est donc nécessaire là aussi de les tester avant utilisation. De plus, les poids attribués à chaque contribution sont souvent utilisés comme paramètres ajustables, sans aucune justification physique. Par exemple, HSE semble bien marcher pour de nombreux matériaux sans ce que la raison soit vraiment claire, à part le fait que la forme choisie et les paramètres semblent être ceux qui correspondent le mieux à la réalité du matériau (mais là aussi des contre exemples existent). Le développement de fonctionnelles hybrides est un domaine très actif actuellement dans la communauté et de nouvelles fonctionnelles apparaissent régulièrement (voir [44] par exemple).

II.2.3.2 Au-delà de la DFT : l'approximation GW, l'équation de Bethe-Salpeter et la DFT dépendante du temps

Si les fonctionnelles hybrides donnent une solution pratique et satisfaisante à l'évaluation théorique de la bande interdite d'un certain nombre de matériaux, elles ne permettent pas d'inclure les effets excitoniques, ce qui conduira à une impasse pour de nombreux matériaux ou dans le calcul de certaines propriétés, comme celui des propriétés optiques.

Si on revient aux équations de Kohn-Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (8)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (9)$$

on sait que toutes les parties inconnues sont mises dans le terme d'échange corrélation $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, ce qui oblige à utiliser une approximation (LDA, GGA ou fonctionnelle hybride). Pour éviter cela, la solution serait donc de trouver la fonctionnelle exacte pour ce terme. Qui plus est, pour calculer précisément la bande interdite du matériau, on doit dépasser le cadre théorique de la DFT, qui ne décrit que l'état fondamental d'un système (voir Figure 19) et traiter explicitement les phénomènes d'excitations : un électron peut aller dans la bande de conduction donnant ainsi une mesure de la bande interdite.

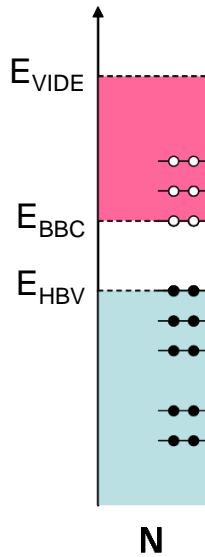


Figure 19: Représentation schématique de l'état fondamental d'un matériau. E_{HBV} est l'énergie du haut de la bande de valence, E_{BBC} est l'énergie du bas de la bande de conduction, E_{VIDE} le niveau du vide et N le nombre d'électrons. \bullet représente un niveau contenant un électron, \circ représente un niveau vide.

Les excitations neutres et chargées d'un système sont liées à la réponse du système à une perturbation extérieure (photons, électrons,...). Elles peuvent être décrites dans le cadre de la théorie de la fonction de Green [45,46,47]. Les excitations chargées peuvent être décrites au travers de la spectroscopie en photo-émission directe et inverse et les excitations neutres au travers de la spectroscopie par absorption. Pour décrire ces expériences virtuelles de spectroscopie, il est nécessaire d'utiliser le concept de quasiparticule et de sa self-énergie, introduit par Landau [48]. Ces concepts sont présentés rapidement dans la prochaine partie.

II.2.3.2.a La quasiparticule, sa self-energie et la fonction de Green.

Pour décrire une excitation, nous devons décrire la propagation d'une particule dans un système. Cela signifie que nous devons être capables de résoudre le problème à N corps. On utilise alors une astuce théorique : plutôt que décrire de nombreuses particules réelles en fortes

interactions, on préfère passer par des particules fictives appelées quasi-particules qui ont des interactions plus faibles. En effet, lorsque les particules excitées se propagent dans le système, elles attirent et repoussent les particules voisines et deviennent donc entourées par un « nuage » de particules en agitation. C’est cette particule entourée de son nuage qu’on appelle quasi-particule. Dans son livre sur le problème à N corps [49], Richard D. Mattuck introduit le concept intéressant et ludique de quasi-cheval comme métaphore de la quasi-particule. Comme la particule entourée de son nuage de particules est appelée une quasi-particule, un cheval entouré du nuage de poussière qu’il soulève lorsqu’il galope peut être considéré comme un quasi-cheval comme montré sur Figure 20 extraite de ce livre.

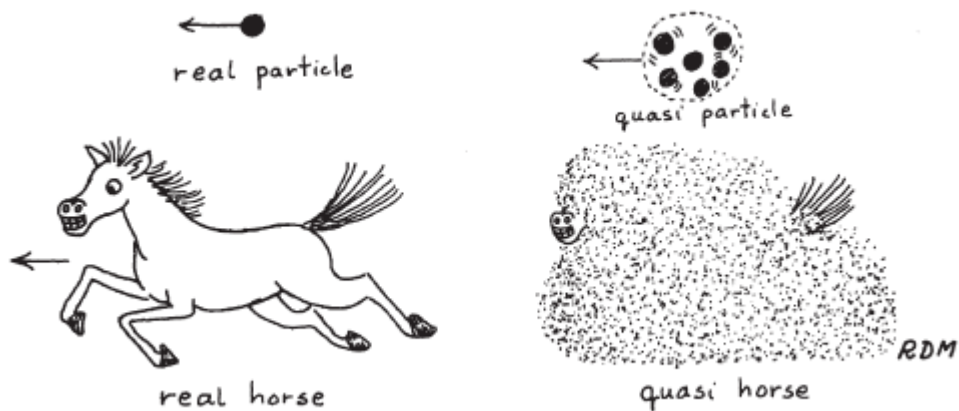


Figure 20: Le concept de quasi-particule (et le quasi-cheval). Figure extraite de [49].

Une quasi-particule est donc définie par l’équation suivante:

La particule réelle + le “nuage” des autres particules = quasi-particule

La particule réelle est alors considérée comme la particule nue. Dans la littérature, en fonction du champ appliqué, la quasi-particule est aussi appelée particule “habillée”, “physique” ou “renormalisée” et l’interaction faible qu’elle subit alors est appelée l’interaction “habillée”, “physique” ou “renormalisée”. Deux quasi-particules interagissent faiblement à cause de leurs nuages respectifs.

A partir de là, on ne parle plus qu’en terme de quasi-particules de telle sorte que les vecteurs propres, les fonctions propres et les valeurs propres de Kohn-Sham seront remplacés par les vecteurs propres, les fonctions propres et les valeurs propres de quasi-particules.

Pour simplifier la vision d’une quasi-particule, il est pratique de voir la quasi-particule comme étant ajoutée au système étudié et se propageant dedans comme illustré sur la Figure 21, quand la particule est un électron.

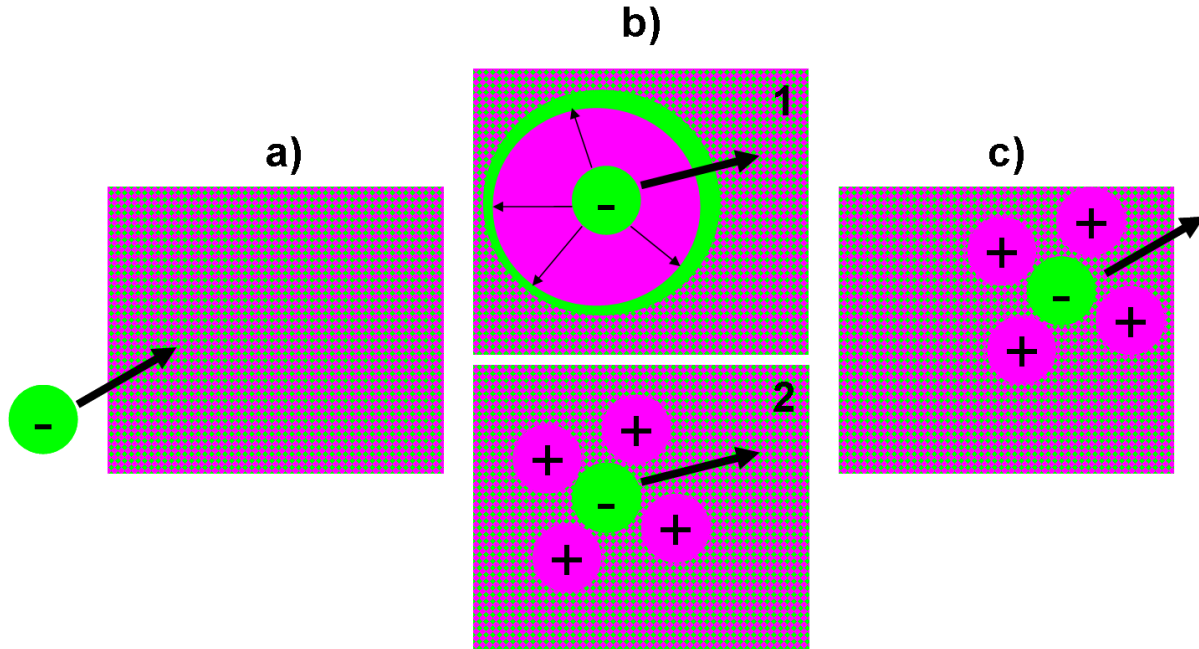


Figure 21: La propagation d'un électron dans un système neutre : a) l'électron est ajouté au système; b1) l'électron pousse les autres électrons (la charge négative est en vert) créant ainsi une région de charge positive en violet ; b1) et b2) représentent le même phénomène mais b2) est montré du point de vue de la particule. Des trous sont créés autour de l'électron ajouté et le gaz d'électron est repoussé loin de l'électron ajouté. c) La quasi-particule (ici plus précisément le quasi-électron) se propage à travers le système et sort du système.

Comme elle est capable de sortir du système, une quasi-particule a donc un temps de vie et une énergie, ce qui nous amène à introduire le concept de self-énergie. En effet, la différence entre l'énergie de la particule nue et l'énergie de la quasi-particule est appelée self-énergie Σ :

$$\epsilon_{\text{quasi-particule}} - \epsilon_{\text{particule nue}} = \Sigma \quad (10)$$

La self-énergie représente la contribution à l'énergie de la particule ou à sa masse effective des interactions entre la particule et le système dans lequel elle se trouve. Elle peut donc être comprise comme représentant l'interaction de la particule avec le système à N corps au travers de la création du nuage de particule autour d'elle et de l'effet de ce nuage sur son mouvement. Dans un certain sens, la particule interagit donc avec elle-même via le système en modifiant sa propre énergie.

Maintenant que nous avons décrit la particule dans le système, nous devons représenter sa propagation. Si l'on considère la propagation d'une particule représentée par un propagateur à une particule défini à partir des hypothèses suivantes : on met la particule dans un système interagissant à un point r_1 au temps t_1 et qu'on la laisse se propager à travers le système, c'est-à-dire qu'elle bouge et interagit avec le système, le propagateur à une particule est la probabilité (ou l'amplitude de probabilité) que la particule soit observée à un point r_2 au temps t_2 . Le propagateur à une particule conduit directement aux énergies et temps de vie de la quasiparticule mais aussi à son spin et sa densité et peut-être utilisé pour calculer son énergie à l'état fondamental.

La propagation sera décrite au travers d'une fonction de Green, appelée aussi propagateur, qui décrit la propagation de la quasi-particule dans le système et s'écrit:

$$\begin{aligned}
 iG(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) &= \langle N | \hat{T} [\phi(\mathbf{r}_1 t_1) \phi(\mathbf{r}_2 t_2)] | N \rangle = \\
 &= \langle N | \phi(\mathbf{r}_1 t_1) \phi^+(\mathbf{r}_2 t_2) | N \rangle \quad \text{pour } t_1 > t_2 \text{ propagation d'un électron} \quad (11) \\
 &= -\langle N | \hat{T} [\phi^+(\mathbf{r}_2 t_2) \phi(\mathbf{r}_1 t_1)] | N \rangle \quad \text{pour } t_2 > t_1 \text{ propagation d'un trou}
 \end{aligned}$$

où \hat{T} est l'opérateur de Dyson d'ordonnancement du temps et $\phi(\mathbf{r})$ est l'opérateur champ dans la représentation d'Heisenberg, $|N\rangle$ représente l'état fondamental du système à N particules. L'interprétation physique de cet opérateur est liée directement avec les expériences de spectroscopie par photoémission directe ou inverse (voir Figure 22 et Figure 23), car il décrit la propagation d'un électron ou d'un trou dans un système à N corps et correspond donc à une excitation chargée.

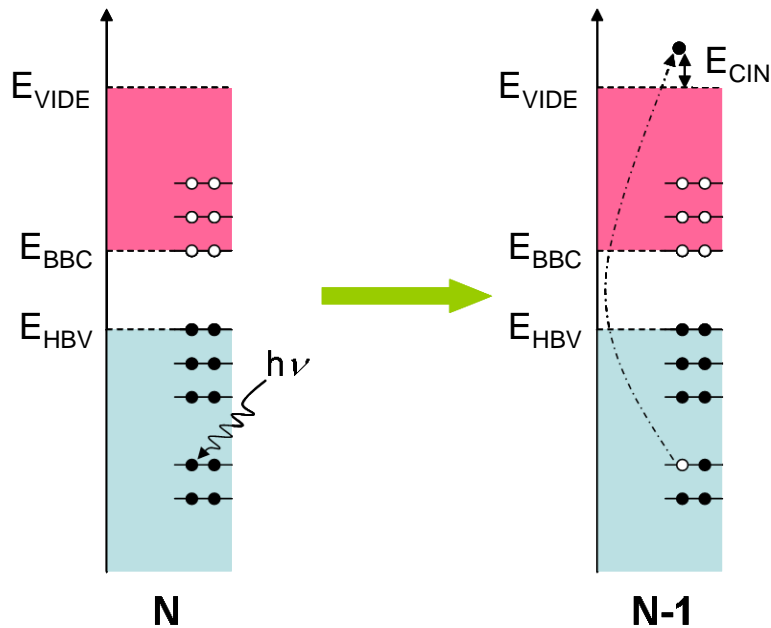


Figure 22 : Représentation schématique du principe de spectroscopie par photoémission directe. E_{HBV} est l'énergie du haut de la bande de valence, E_{BBC} est l'énergie du bas de la bande de conduction, E_{VIDE} le niveau du vide, E_{CIN} l'énergie cinétique de la particule lorsqu'elle sort du système et N le nombre d'électrons. \bullet représente un niveau contenant un électron, \circ représente un niveau vide.

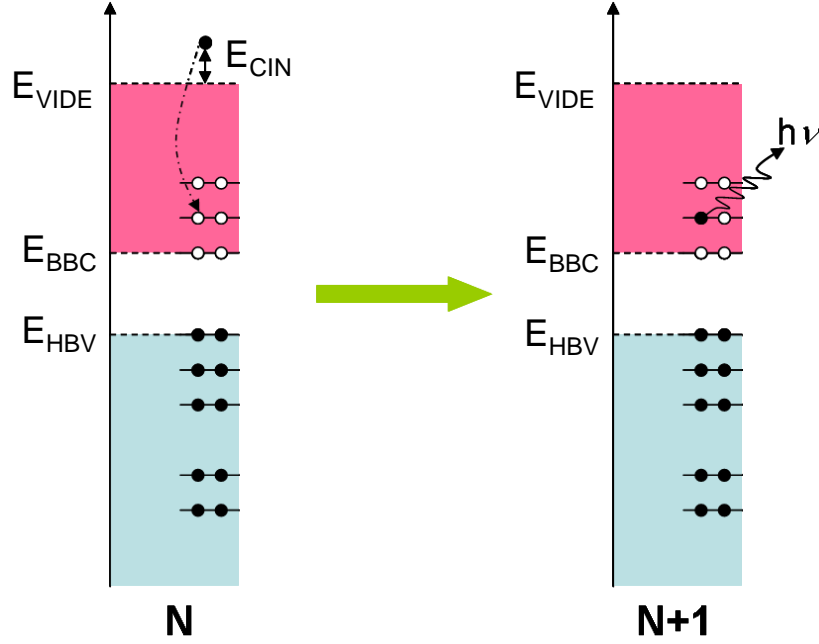


Figure 23 : Représentation schématique du principe de spectroscopie par photoémission inverse. E_{HBV} est l'énergie du haut de la bande de valence, E_{BBC} est l'énergie du bas de la bande de conduction, E_{VIDE} le niveau du vide, E_{CIN} l'énergie cinétique de la particule lorsqu'elle sort du système et N le nombre d'électrons. \bullet représente un niveau contenant un électron, \circ représente un niveau vide.

Pour obtenir une expression analytique de la fonction de Green, on introduit un jeu complet d'états propres dans la définition de la fonction de Green, on se place dans l'espace de Fourier et on obtient selon la représentation de Lehmann [50] :

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_n \frac{\Phi_n(\mathbf{r}_1) \Phi_n^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \varepsilon_n + i\delta(\varepsilon_n - \mu)} \quad (12)$$

où

- $\Phi_n(\mathbf{r}) = \langle N | \phi(\mathbf{r}) | \phi_n^{N+1} \rangle$ et $\varepsilon_n = E_n^{N+1} - E_0^N$ pour $\varepsilon_n \geq \mu$ (photo-émission) (13)

- $\Phi_n(\mathbf{r}) = \langle \phi_n^{N-1} | \phi(\mathbf{r}) | N \rangle$ et $\varepsilon_n = E_0^N - E_n^{N-1}$ pour $\varepsilon_n \leq \mu$ (photo-émission inverse) (14)

La fonction de Green a les pôles suivants en ω (comme représenté sur la Figure 24):

- $\omega = \varepsilon_n - i\delta$ pour $\varepsilon_n \geq \mu$
 $= E_n^{N+1} - E_0^N - i\delta$
- $\omega = \varepsilon_n + i\delta$ pour $\varepsilon_n \leq \mu$
- $= E_0^N - E_n^{N-1} + i\delta$

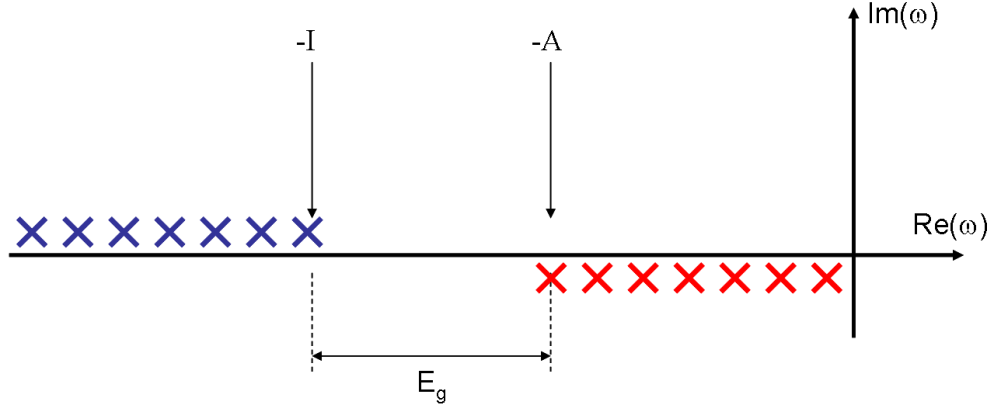


Figure 24: Représentation des pôles de la fonction de Green pour $\epsilon_n \geq \mu$ (en rouge) et pour $\epsilon_n \leq \mu$ (en bleu) avec $E_g = I - A = [E_0^{N-1} - E_0^N] - [E_0^N - E_0^{N+1}]$

La connaissance de la fonction de Green à une particule permet d'accéder à un ensemble d'observables:

- l'espérance mathématique de n'importe quel opérateur à une particule dans l'état fondamental du système,
- l'énergie à l'état fondamental du système,
- le spectre excitonique à un électron du système.

A partir de maintenant, on utilisera la notation suivante: 1 pour (\mathbf{r}_1, t_1) et 2 pour (\mathbf{r}_2, t_2) .

L'équation dite de Dyson permet de définir la « self-énergie » et s'écrit comme :

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \text{ ou } \Sigma = G_0^{-1} - G^{-1} \quad (15)$$

Cette équation traduit bien le fait que la self-énergie Σ peut être vue comme la connexion entre le système n'interagissant pas (la fonction de Green G_0 correspondante à $\Sigma=0$) et le système interagissant (G). Elle représente bien la contribution à l'énergie de la particule des interactions entre cette particule et le système.

Pour déterminer l'équation du mouvement pour la fonction de Green, on introduit l'équation du mouvement de Heisenberg pour l'opérateur de champ:

$$i \frac{\partial \phi_H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\phi_H(\mathbf{r}, t), H] \quad (16)$$

Où l'Hamiltonien à N-corps H est la somme d'un opérateur à une seule particule et d'un opérateur local à deux particules. L'équation du mouvement pour la fonction de Green peut alors être écrite comme :

$$[i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - i \int d\mathbf{r}_3 t_3 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \langle N | \phi^*(\mathbf{r}_3, t_3) \phi(\mathbf{r}_3, t_3) \phi(\mathbf{r}_2, t_2) \phi^*(\mathbf{r}_1, t_1) | N \rangle \quad (17)$$

En considérant que la fonction de Green à 2 particules s'écrit:

$$G_2(1,2;1',2') = -\langle N | \hat{T} [\phi(1)\phi(2)\phi^*(1')\phi^*(2')] | N \rangle \quad (18)$$

L'équation du mouvement obtenue peut alors être écrite comme fonction de la fonction de Green à deux particules:

$$[i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_2 t_2) = \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - i \int d\mathbf{r}_3 t_3 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) G_2(\mathbf{r}_1 t_1, \mathbf{r}_3 t_3, \mathbf{r}_3 t_3^*, \mathbf{r}_2 t_2) \quad (19)$$

Pour un système non interagissant, on introduit la fonction de Green à une particule G_0 et son équation du mouvement est donnée par:

$$\begin{aligned} [i \frac{\partial}{\partial t} - h_0(\mathbf{r})]G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (20) \\ [\omega - h_0(\mathbf{r})]G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned}$$

Il est maintenant clair que l'équation du mouvement de la fonction de Green dépend de G_0 et G_2 . De la même façon, on trouve un jeu infini d'équations couplées. En effet :

- L'équation de mouvement pour la fonction à une particule dépend de la fonction de Green à deux particules,
- L'équation de mouvement pour la fonction à deux particules dépend de la fonction de Green à trois particules,
- ...
- L'équation de mouvement pour la fonction à n particules dépend de la fonction de Green à n+1 particules,
- ...

Pour découpler ce jeu d'équations, on introduit l'opérateur de masse M , non local, dépendant du temps et non Hermitien :

$$G(rt, r_1 t_1) = G_0(rt, r_1 t_1) + \int dr_2 dr_3 G_0(rt, r_2 t_2) M(r_2 t_2, r_3 t_3) G(r_3 t_3, r_1 t_1) \quad (21)$$

La relation d'équivalence entre la fonction de Green à deux particules et l'opérateur de masse M est donnée par :

$$-i \int dr_2 dt_2 v(r, r_2) G_2(rt, r_2 t_2, r_2 t_2^*, r_1 t_1) = \int dt_3 \int dr_3 M(rt, r_3 t_3) G(r_3 t_3, r_1 t_1) \quad (22)$$

A partir de maintenant, au lieu de travailler avec l'opérateur M , nous allons nous servir de l'opérateur de self-énergie Σ :

$$\Sigma = M - V_H \quad (23)$$

où l'on a introduit le potentiel de Hartree défini comme

$$V_H = \int v(r, r_1) \rho(r_1) dr_1 \quad (24)$$

où $v(r, r_1) = 1/|r-r_1|$ est le potentiel de Coulomb et $\rho(r_1)$ la densité d'électrons. On retrouve ici sous forme d'équations le concept de self énergies tel qu'on l'avait défini plus tôt dans ce document. Toute la complexité de l'interaction électron-électron est contenue dans ce terme.

II.2.3.2.b L'approximation GW

Comme nous l'avons vu dans les équations de Kohn-Sham, la façon la plus simple de résoudre de façon numérique le problème d'un système à N corps interagissant est l'utilisation des équations à une particule. La différence principale est que :

- dans le cadre de DFT le problème à N corps s'exprime au travers du potentiel d'échange-corrélation,
- dans l'approche basée sur la fonction de Green, il s'exprime au travers de l'opérateur de self énergie Σ . Ce terme, qui contient l'information sur l'interaction électron-électron, est un objet complexe, car il dépend de l'énergie, est non local dans l'espace et non Hermitien.

Il y a cinquante ans, en 1965, Lars Hedin a proposé un développement de Σ en fonction du potentiel de Coulomb écranté W [51]:

$$W(1,2) = v(1,2) - \frac{i}{\hbar} \int d3,4 v(1,3) \langle N | \hat{T} [\rho'(3) \rho'(4)] | N \rangle v(4,2) = W(2,1) \quad (25)$$

Où $\rho'(3) = \phi^+(1)\phi(1) - \langle \phi^+(1)\phi(1) \rangle$ et $v(1,2) = v(x_1, x_2) \delta(t_1 - t_2)$ où v est l'interaction de Coulomb.

Cette forme du potentiel de Coulomb écranté avait d'abord été introduite par Hubbard et représente une interaction effective entre deux électrons. Quand la polarisabilité est grande, W est plus faible que la simple interaction coulombienne et il peut alors être traité comme une perturbation.

A partir de cette équation, on peut déduire les équations de Hedin. Cette déduction mathématique n'est pas détaillée ici. Mais pour cela, on doit introduire la fonction de vertex, la polarisabilité irréductible et l'interaction écranté :

- Fonction de Vertex :

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(2,3) + \int d4,5,6,7 \frac{\delta \Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)} G(4,6) G(7,5) \Gamma(6,7,3) \quad (26)$$

- Polarisation irréductible :

$$P(1,2) = -i \int d3,4 G(1,3) \Gamma(3,4,2) G(4,1^+) \quad (27)$$

- L'interaction écrantée :

$$W(1,2) = v(1,2) + \int d3,4 v(1,3)P(3,4)W(4,2) \quad (28)$$

- La self-énergie :

$$\Sigma(1,2) = i \int d3,4 G(1,3^+)W(1,4)\Gamma(3,2,4) \quad (29)$$

- L'équation de Dyson :

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d3,4 G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2) \quad (30)$$

On veut alors obtenir à partir de ces équations la fonction de réponse du système à une perturbation extérieure. L'inverse de la fonction diélectrique est donné comme :

$$\varepsilon^{-1}(1,2) = \frac{\delta V(1)}{\delta \omega(2)} = \delta(1,2) + \int d3 v(1,3) \frac{\delta \rho(3)}{\delta \omega(2)} \quad (31)$$

Et on peut définir la polarisabilité réductible comme :

$$\chi(1,2) = \frac{\delta \rho(1)}{\delta \omega(2)} \quad (32)$$

Les équations de Hedin sont un jeu d'équations fermées (comme illustré par sa représentation schématique appelée Roue de Hedin sur la Figure 25).

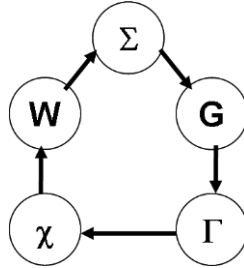


Figure 25 : Roue de Hedin.

Ce problème ne peut donc qu'être traité de façon itérative: en partant de $\Sigma = 0$, la fonction vertex se réduit simplement à :

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) \quad (33)$$

Et la polarisabilité devient alors :

$$P(1,2) = -iG(1,2^+)G(2,1) \quad (34)$$

Cela est ce qu'on appelle l'approximation de la phase aléatoire (RPA pour "Random Phase Approximation") où P, la polarisabilité, est le produit de fonctions de Green à une particule. Une forme du potentiel de Coulomb écranté W peut être obtenue en ne prenant que la contribution au plus petit ordre en W à la self-énergie :

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2) \quad (35)$$

Cette expression est ce qu'on appelle l'approximation GW pour la self-énergie.

De façon pratique, la fonction de Green à une particule est calculée comme la fonction de Green indépendante des particules G_0 et à l'ordre 0 pour Γ il est possible d'obtenir P , W et Σ . Une fois, que la self-énergie a été obtenue, il est possible de calculer l'énergie de quasi-particules et les fonctions d'ondes de quasi-particules.

De très bons résultats ont été obtenus en utilisant la fonction de Green non-interagissante pour calculer la self-énergie comme :

$$\Sigma = iG_0W_0 \quad (36)$$

C'est-à-dire que la self-énergie s'écrit comme le produit de la fonction de Green G construite à partir des fonctions propres en LDA, et du potentiel de Coulomb W obtenu à partir de G dans l'approximation RPA (de l'anglais "Random Phase Approximation"). Cette approximation sera définie en détail dans la suite de ce mémoire. Dans ce cas, la self-énergie est dite non auto-cohérente.

Une auto-cohérence partielle ou totale en GW peut être réalisée. Par exemple, pour la seconde itération, la self-énergie peut être développée comme:

$$\Sigma(1,2) = iG(1,2)W(1,2) - \int d3,4G(1,3)G(3,4)G(4,2)W(1,4)W(3,2) \quad (37)$$

Le premier terme est l'ordre 1 en W et le second terme l'ordre 2. On peut ainsi faire des calculs G_0W_0 mais aussi GW_0 ou GW . Nous n'allons pas rentrer dans les détails, mais tous ces différents niveaux d'autocohérence ainsi que les différents ingrédients nécessaires selon les niveaux et les astuces de calculs sont largement discutés dans la littérature. De même, il existe différentes approximations utilisées dans le cadre de l'approximation GW comme l'approximation d'échange écrantée (SEX), COHSEX ou le modèle plasmon-pôle. Là aussi, ces approximations ne seront pas détaillées dans ce document.

Les calculs GW partent souvent des configurations atomiques, des pseudopotentiels, des valeurs propres et des fonctions d'onde calculés en DFT-LDA/GGA ou fonctionnelles hybrides. La façon pratique de faire en fonction des différents cas est illustrée schématiquement sur la Figure 26.

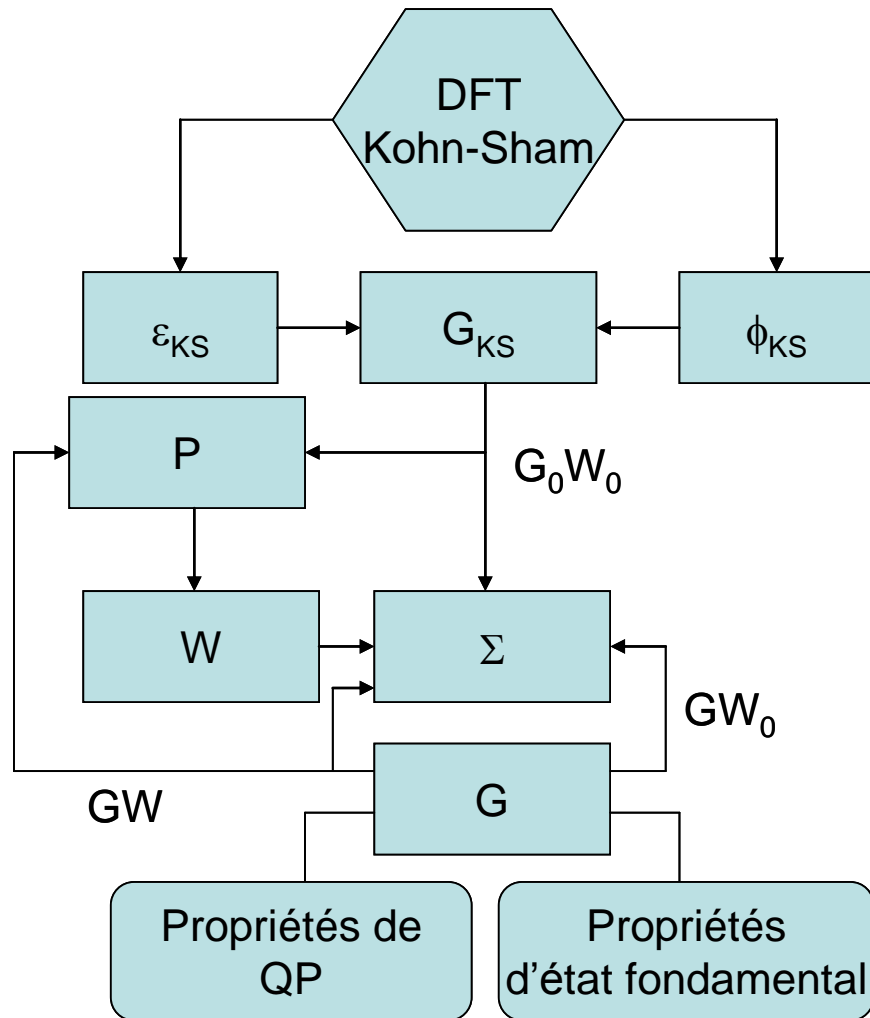


Figure 26: Algorithme d'un calcul GW, G_0W_0 et GW_0 .

Le succès important de la méthode GW réside bien sûr dans les résultats obtenus sur la mesure théorique de la bande interdite des matériaux et de leurs structures de bande. Comme cela a été montré par van Schilfgaarde *et al.* [38], l'approximation GW permet de surpasser le problème de l'estimation de la bande interdite due à la DFT (voir Figure 27). Ils ont appliqué cette approximation aux alcalins, aux semiconducteurs, aux isolants à grande bande interdite, aux oxydes à base de métaux de transitions, aux isolants magnétiques et aux composés de terres rares. Leurs conclusions sont qu'à de rares exceptions, l'accord entre la bande interdite calculée et la bande interdite expérimentale est largement amélioré par l'utilisation de l'approximation GW, particulièrement dans les cas faiblement corrélés. L'auto-cohérence en GW peut améliorer très légèrement l'accord et se révèle essentielle dans certains cas. L'approximation GW est donc une méthode réellement *ab initio* et universelle, dont l'erreur sur la mesure de la bande interdite est petite et assez systématique entre différentes classes de matériaux. Ces erreurs peuvent être attribuées à une mauvaise description de la corrélation électron-trou qui sort à ce moment-là du domaine de la description à une seule particule.

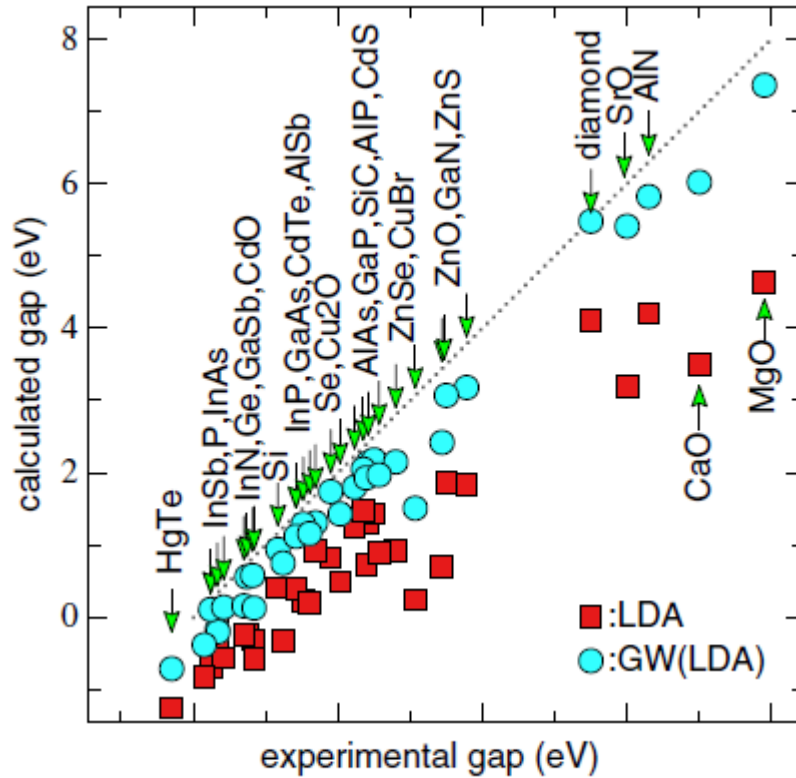


Figure 27: Bandes interdites théoriques (« calculated gap ») en fonction des bandes interdites expérimentales (« experimental gap »). Les points rouges (■) donnent les valeurs obtenues en DFT-LDA, les ronds bleus les valeurs obtenues en GW (●). La droite en pointillé (---) décrit un accord parfait entre les deux valeurs. La figure est extraite de [38].

II.2.3.2.c L'équation de Bethe-Salpeter

La fonction de Green à une particule ne décrit que les excitations chargées du système comme montré précédemment sur la Figure 22 et la Figure 23, de telle sorte que les énergies de quasi particules ne sont pas directement applicables pour le calcul des propriétés optiques. En effet, les excitations optiques conservent le nombre de particules (excitations neutres) comme illustré sur la Figure 28 pour la spectroscopie par absorption. Dans les excitations chargées, la difficulté venait de l'interaction électron-électron, alors que dans les excitations neutres, il est nécessaire de rajouter à cela l'interaction électron-trou.

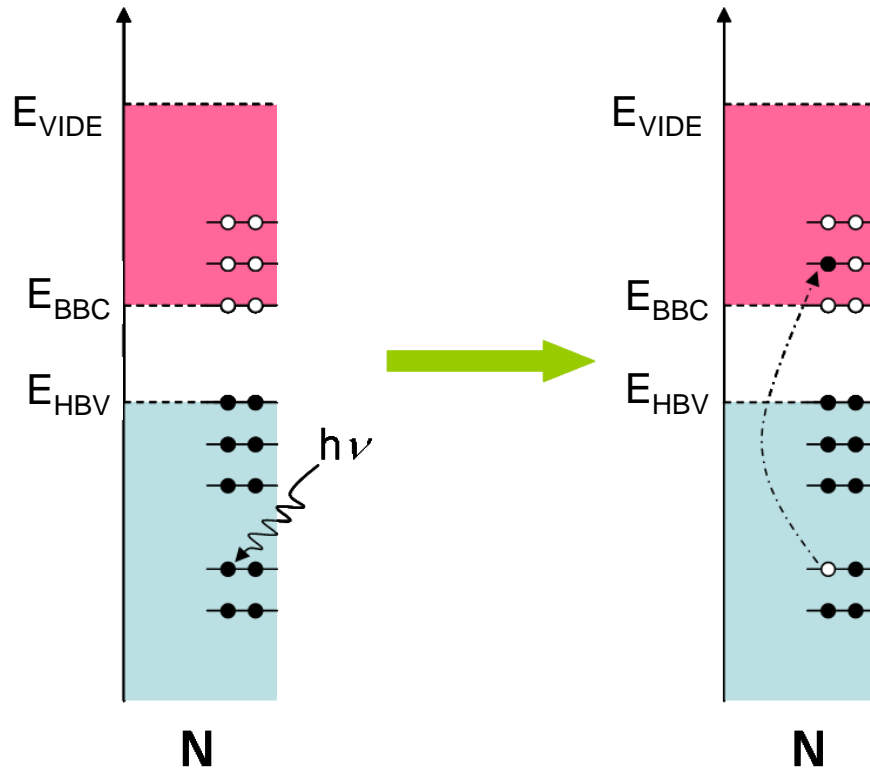


Figure 28: Schéma de principe de spectroscopie par absorption.

Au premier ordre d'approximation, les énergies d'états excités du système à N corps peuvent être données par la différence entre les énergies du quasi-électron et du quasi-trou, si l'on considère une excitation verticale depuis la bande de valence à la bande de conduction.

Pour avoir une bonne description du phénomène, il est nécessaire d'introduire un Hamiltonien à deux particules et l'information sur l'excitation à deux particules du système est contenue dans la fonction de Green à deux particules G_2 , qui décrit la propagation d'une paire électron-trou créée à un point x au temps t et détruite au point x' au temps t' à l'état fondamental du système à N particules. Le problème, ici, devient mathématiquement complexe et ne sera pas détaillé plus avant. On dira juste que l'équation de Bethe-Salpeter s'écrit :

$$L = GG + GG\Xi L \quad (38)$$

où L est la fonction de corrélation à 2 particules, G la fonction de Green et Ξ le Kernel d'interaction.

Le Kernel d'interaction comprend une interaction écrantée coulombienne et des effets d'échange électron-trou et se formule de la façon suivante :

$$\Xi = \delta\Sigma / \delta G \approx -iV_c + iW \quad (39)$$

où W est l'interaction électron-trou écrantée et V_c le potentiel d'échange.

Cette approche a notamment été appliquée par Rohlfing et Louie [52] afin de calculer le spectre d'absorption optique de GaAs (voir Figure 29). Le spectre d'absorption optique du silicium [53] ainsi que le spectre des pertes d'énergie d'électrons du silicium [54] ont été obtenus en appliquant l'équation de Bethe-Salpeter. Cette approche est en très bon accord avec l'expérience dans le cas des propriétés optiques du silicium.

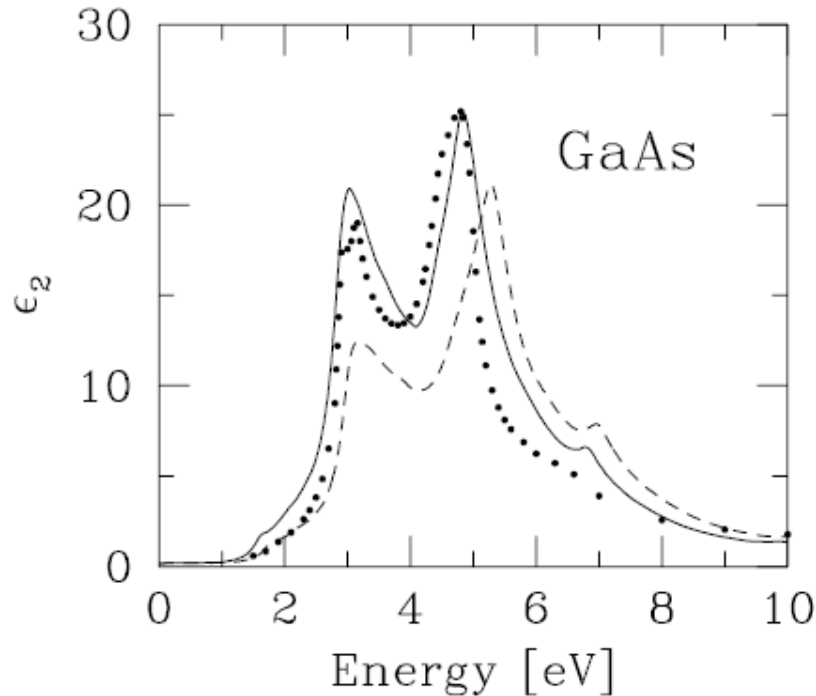


Figure 29: Spectre d'absorption optique calculé de GaAs avec (trait plein) et sans (tiret) l'interaction électron-trou. La courbe expérimentale est en pointillés (voir [52] pour les références et les détails de calcul).

L'approche GW-BSE est donc une méthode puissante et robuste pour décrire les excitations de quasiparticule et les propriétés optiques de systèmes jusqu'à moyennement corrélés. Elle peut aujourd'hui s'appliquer à des systèmes d'une centaine d'atomes, ce qui était impossible il y a encore peu comme rapporté par Tamura *et al.* sur l'étude des défauts dans la silice en 2008 [55]. Une revue de cette méthode est donnée dans [56] ainsi que la comparaison avec la DFT dépendant du temps (TDDFT pour «Time Dependent Density Functional Theory»), autre méthode permettant de calculer le spectre optique. Elle n'est pas décrite ici, car elle n'a pas été utilisée.

II.2.4 Remonter les échelles

Dans toutes nos études, l'objectif principal est la résolution d'un problème de physique appliquée se déroulant à l'échelle macroscopique mais dont certaines composantes sont microscopiques. Il s'agira alors de confronter directement nos résultats théoriques à des observables mesurés expérimentalement. Pour cela, on doit développer un code prédictif pouvant décrire les phénomènes physico-chimiques complexes se déroulant à des tailles et des temps caractéristiques ainsi que des paramètres proches de ceux utilisés dans l'expérience. Il s'agit alors souvent de dépasser l'échelle *ab initio*, qui nous permet de réaliser des calculs précis mais locaux (nm) et court (ps), c'est-à-dire sur des objets de petite taille pour aller vers des codes pouvant traiter des systèmes plus grands par des méthodes moins lourdes au niveau temps de calculs. Ce type de code permettra aussi de réaliser des études paramétriques à faible coût afin d'aider l'expérience.

L'idée dans cette approche est de construire parallèlement une base de données de calculs *ab initio* sur le phénomène d'intérêt et un code (dans notre cas on a utilisé la méthode Monte Carlo Cinétique) utilisant une méthode permettant de calculer des structures comparables à celle utilisée expérimentalement. Ce code se servira des multiples données calculées en *ab initio* comme d'une base de données. Un échange permanent entre les deux échelles sera alors nécessaire. Seuls les phénomènes importants devront être calculés précisément en *ab initio*, les autres pourront être ajustés à la main. Parfois des phénomènes non prévus ou manquants pourront apparaître dans l'échelle au-dessus et un retour à l'*ab initio* sera alors nécessaire afin de cerner de façon plus précise ce phénomène. De même, les échanges avec les expérimentateurs sont importants et des expériences dédiées pourront être nécessaires à la mise en place du code prédictif. Tout cela sera illustré par les études détaillées dans la partie II.3.

Il n'existe pas de recette générale pour cette approche et elle est très souvent totalement dépendante du problème, même si l'expérience accumulée sur ce type d'approche ou sur les méthodes utilisées n'est bien sûr pas négligeable.

II.3 Les procédés de fabrication en microélectronique

II.3.1 L'oxydation thermique

Comme discuté dans la partie II.1.2, avec la diminution constante des grandeurs caractéristiques en microélectronique, les couches d'oxyde sont devenues nanométriques. La simulation à l'échelle atomique devient alors un des outils capable d'apporter de l'expertise sur la caractérisation de ces couches et sur la compréhension de leur formation. Dans ce cadre, la croissance des films d'oxyde de silicium de très haute qualité et désormais ultra fins est devenue alors primordiale, non seulement dans les composants à base de silice sur silicium mais aussi dans ceux à base de « high- κ » où une couche interfaciale de SiO_2 d'une grande importance se forme à l'interface Si/HfO_2 . Le but de cette étude était donc triple :

- Comprendre les mécanismes de croissance et de formation de la silice amorphe à l'échelle nanométrique qui restaient jusqu'ici mal expliqués par des modèles comme celui de Deal et Grove, qui reproduit correctement les résultats expérimentaux pour l'oxydation sèche, pour les films d'épaisseur supérieure à 30 nm mais ne prédit pas de manière fiable les résultats pour la croissance des films ultra fins (< 3 nm) [57,58,59,60].
- Construire une méthodologie multi-échelle afin de reproduire la croissance dans les conditions expérimentales et posséder ainsi un outil prédictif pouvant aider les technologues et les expérimentateurs.
- Comprendre la physique de la formation des défauts à l'interface Si/SiO_2 qui pourront avoir des conséquences sur la fiabilité et la tenue radiative des composants.

Pour cela, nous avons mis en place une collaboration avec deux groupes d'expérimentateurs spécialistes de la caractérisation de surface. Tout d'abord, nous avons lancé une collaboration avec le groupe d'Yves Chabal. Ce groupe était à l'époque à l'Université de Rutgers (New Jersey-Etats-Unis) et est aujourd'hui à l'université de Dallas (Texas, Etats-Unis). Il est spécialisé notamment dans la caractérisation de dépôt sur surface par spectroscopie infrarouge. En 2002, l'équipe d'Yves Chabal avait publié de nouveaux résultats mettant en évidence une nouvelle

structure métastable, qui sert d'intermédiaire à la construction de la silice amorphe sur silicium : la structure silanone [5]. Elle consiste en l'agglomération de deux atomes d'oxygène autour d'un seul atome de silicium de la surface du substrat et en leur stabilisation sur ce seul atome de silicium. Le premier atome d'oxygène est inséré dans une liaison arrière et le second stabilisé en position de brin sur la surface (voir Figure 30). Dans cette structure, le dimère de surface est brisé.

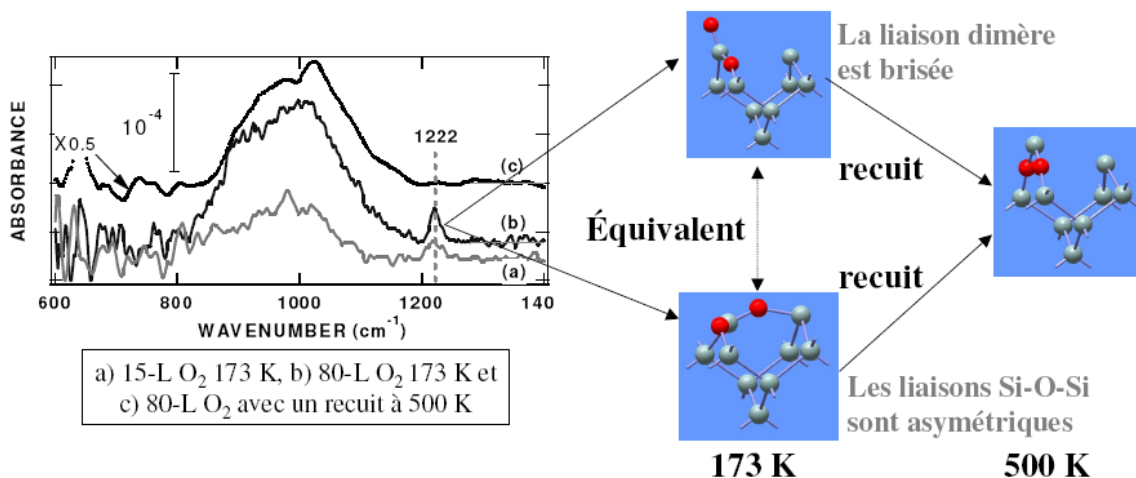


Figure 30 : Spectre infrarouge (à gauche) et structures atomiques proposées à partir de l'interprétation du spectre et de calculs de chimie quantique [5]. Les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de silicium sont en gris sur les figures de structures.

Nous avons également mis en place une collaboration avec le groupe de Gérard Dujardin du Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire d'Orsay, qui à notre demande a bien voulu réaliser des images STM (« Scanning Tunneling Microscopy ») à 30 K de réactions de molécules d'oxygène sur un substrat de silicium. Les images de microscopie à effet tunnel de 40x40 nm² soit environ 2800 dimères en surface, sont ici obtenues à la fois pour des états pleins à -2 V et pour des états vides à +2 V en balayant la surface de long en large, avant et après l'exposition à l'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 31.

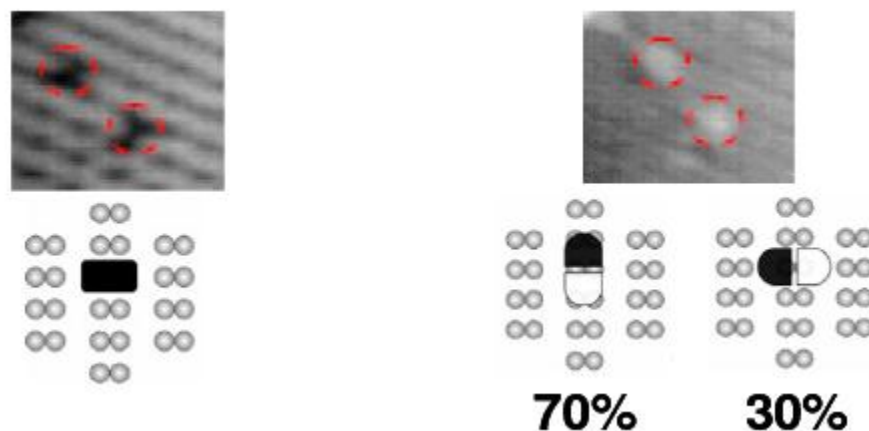


Figure 31 : Taches observées par STM dans les états pleins (-2V) et dans les états vides (+2V) caractéristiques des nouveaux sites type d/db et leur interprétation schématique

Les tâches qui apparaissent sur cette figure sont liées à la réaction de la molécule d'oxygène sur des dimères de la surface. Ces tâches de type d/db (pour « dark/dark-bright ») possèdent deux caractéristiques distinctes schématisées sur la Figure 31 : les tâches observées dans les états vides sont soit parallèles au rail de dimères en proportion s'élevant à 70 %, soit perpendiculaires au rail de dimères pour 30 % des cas.

Dans [A13], nous complétons ces observations expérimentales par une série de calculs *ab initio* étudiant la dissociation d'une molécule d'oxygène sur un nombre important de sites (voir Figure 32). Ces calculs mettent en avant le rôle joué par la structure silanone comme intermédiaire pour la réaction d'une seule molécule d'oxygène et comme résumé sur la Figure 33-2. La réaction de la molécule d'oxygène est caractérisée par une transition de spin triplet-singulet au moment de la réaction sur la surface et une très forte exothermicité (gain en énergie de 7.29 eV pour former la structure silanone).

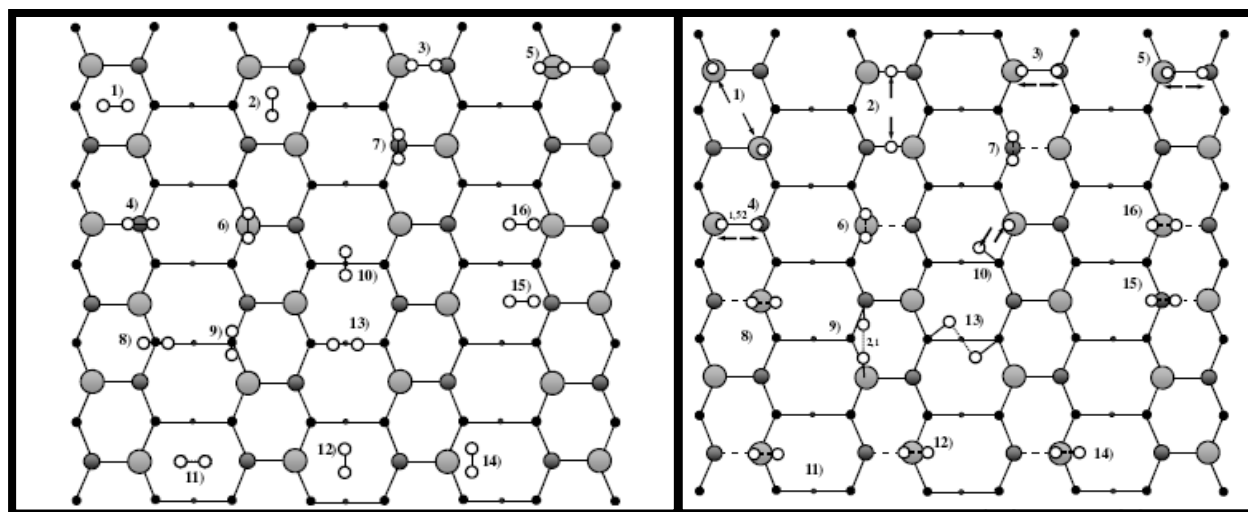


Figure 32 : Configurations initiales (à gauche) et leurs équivalents après réactions sur la surface de silicium de l'étude du procédé d'adsorption. Les atomes d'oxygène sont en blanc, les atomes de silicium sont en noir et nuances de gris suivant leur position en profondeur.

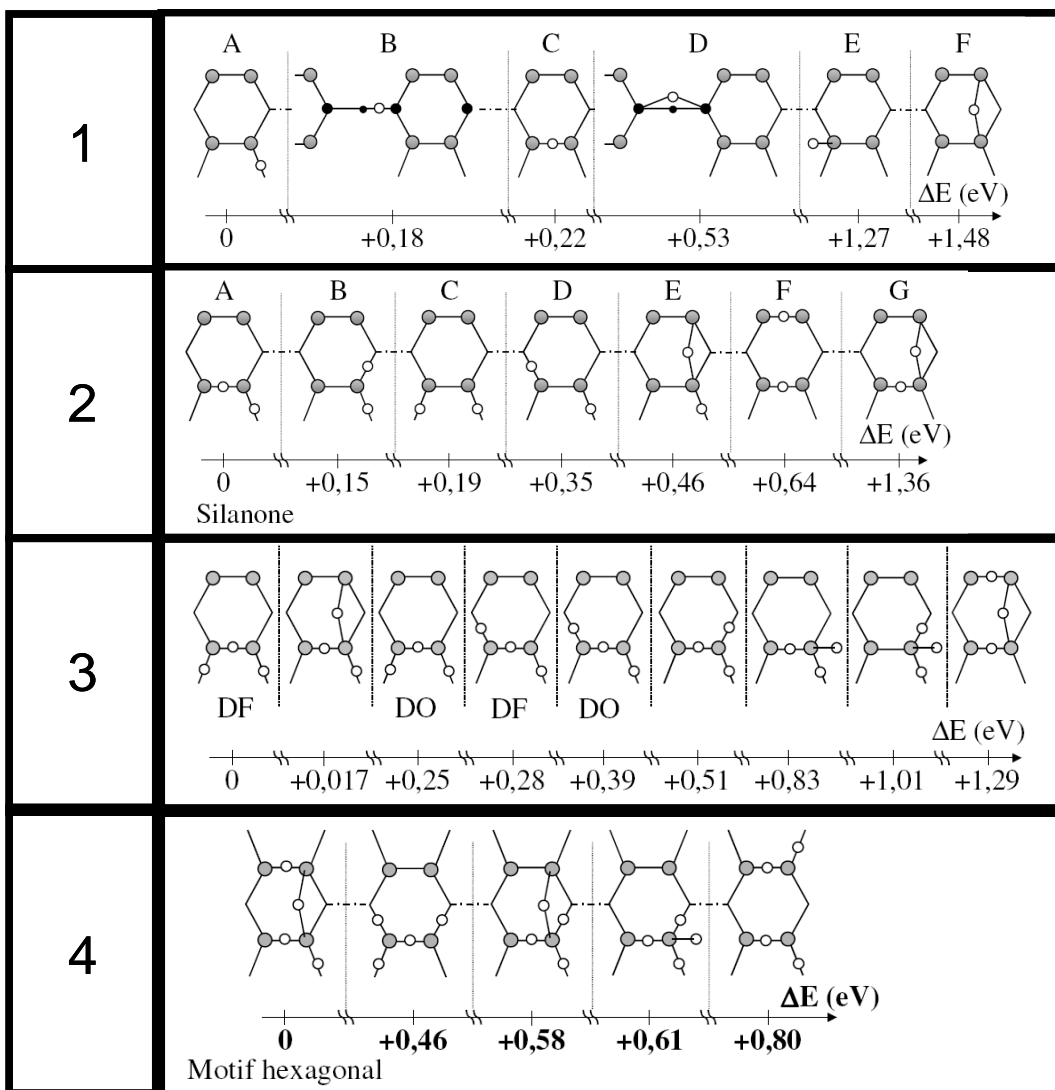


Figure 33 : Energies des structures comportant un, deux, trois et quatre atomes d'oxygène. Le zéro de l'énergie correspond à la structure la plus stable. Les atomes d'oxygène sont en gris, les atomes d'oxygène en blanc. DO et DF signifient respectivement « Dimère Ouvert » et « Dimère Fermé ».

A partir de ces structures, nous avons continué à oxyder la surface avec une deuxième molécule d'oxygène. L'oxydation d'une surface pré-oxydée est nettement influencée par la présence des atomes déjà incorporés dans la surface. Cette oxydation ne se fait pas aléatoirement : les sites d'adsorption au voisinage des zones oxydées sont activés par la présence des atomes d'oxygène qui introduisent des transferts de charge et fragilisent les liaisons avoisinantes. Cela mène à la formation et à la croissance d'îlots d'oxygène en 2D. Une molécule d'oxygène arrivant sur ce type de surface diffuse au-dessus de celle-ci avant de se chimisorber sur un site activé.

Lorsqu'on passe à 3 ou 4 oxygènes, la structure la plus stable devient la structure de type hexagonale (voir Figure 33-3 et 4) [A21]. En adoptant cette structure, l'oxygène modifie le réseau de silicium où les dimères bien alignés se transforment en dimères clivés (Figure 34).

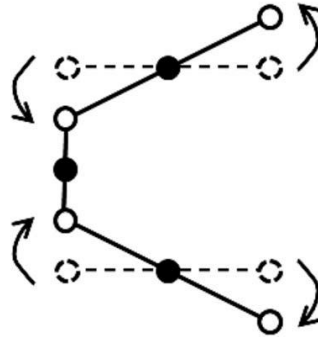


Figure 34 : Illustration schématique de la transition d'un réseau fait de dimères parfaitement alignés (pointillés) à un réseau semi-hexagonal. Les atomes d'oxygène sont en noir et ceux de Silicium en blanc.

En partant de nos calculs *ab initio*, nous avons pu enrichir la base de données du code Monte Carlo Cinétique en temps continu OXCAD. Ce code a tout d'abord été développé durant la thèse d'Alain Estève [61], qui s'est déroulée en collaboration avec le CEA-DAM-DIF puis a été amélioré lors de la thèse d'Anne Hémercyck [2] au niveau de ses algorithmes, de son interface et bien sûr de sa base de données *ab initio*. Un interfaçage avec le code de visualisation Atomeye [62] et un module d'analyse des calculs ont notamment été développés durant cette thèse.

Le fonctionnement du code se décompose en différentes étapes représentées schématiquement sur la Figure 35 :

- 1- Lecture de tous les sites de la configuration de la surface donnée : tous les critères pour qu'un événement soit susceptible d'avoir lieu sont vérifiés. S'ils le sont, l'événement est perçu comme « possible », dans le cas inverse, il est « interdit ».
- 2- Un calendrier d'événements possibles sur chaque site testé est créé. L'attribution d'une probabilité d'occurrence par unité de temps et d'un temps d'occurrence à chaque événement réalisable sur chaque site est effectuée.
- 3- Détermination du temps minimum et par suite de l'événement qui va avoir lieu.
- 4- Réalisation de l'événement correspondant et mise à jour des sites.
- 5- Répétition des étapes 1 à 4.

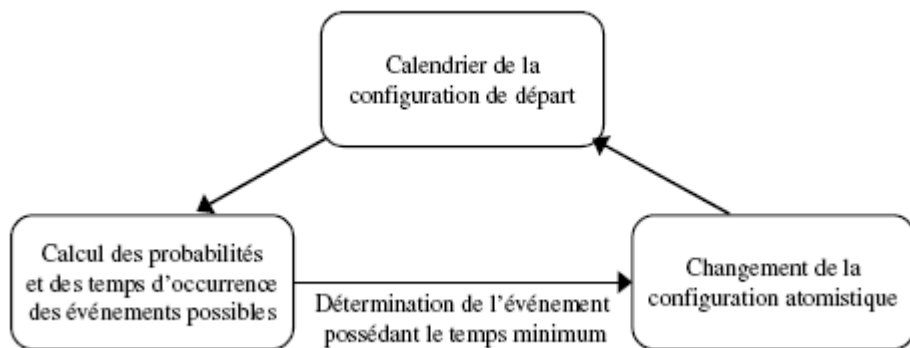


Figure 35 : Déroulement des événements dans le code Monte Carlo Cinétique.

Le contenu technique du code et les résultats obtenus sont présentés dans [2] et [A19]. Il nous a permis d'étudier l'insertion de l'oxygène à l'échelle atomique sur des substrats réalistes grâce aux outils virtuels de caractérisation qu'il offre (Figure 36).

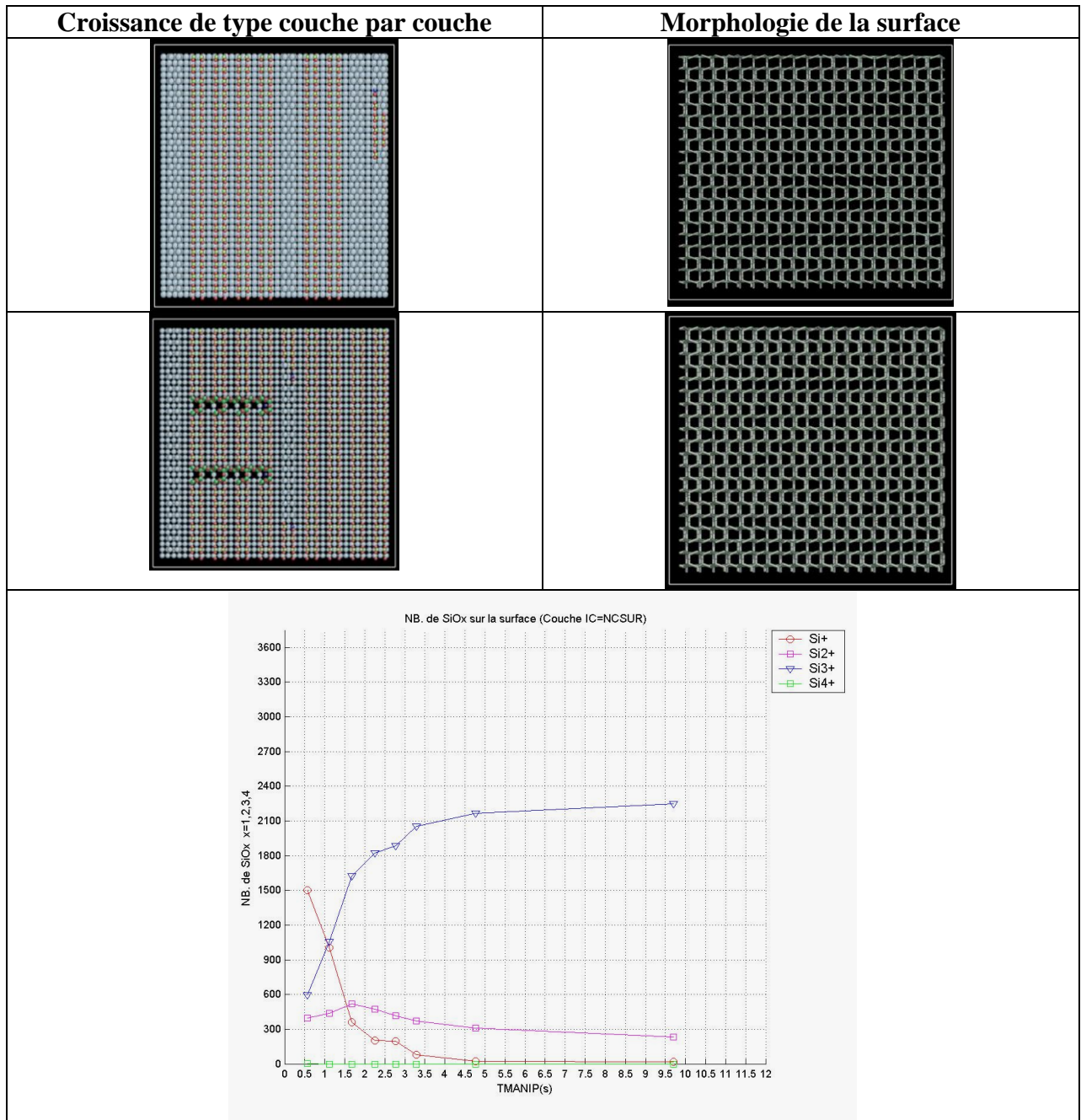


Figure 36 : Représentation des résultats observés. La courbe représente l'évolution du nombre de SiO_x en fonction du temps de l'expérience virtuelle.

II.3.2 Dépôt par couche atomique

A partir de 2001, le CNRS/LAAS s'est lancé dans la programmation d'un code Monte Carlo Cinétique basé sur réseau appelé HIKAD afin de simuler le procédé de dépôt par couches atomiques (ALD) utilisé pour faire croître un film fin d'oxyde de matériaux dits « high- κ »,

principalement le dioxyde d'hafnium, sur une surface de silicium. Ce code a été développé dans le cadre de plusieurs projets : le projet européen HIKE (pour « High- κ dielectric film growth ») qui a duré de 2001 à 2005 et dans lequel le CEA-DAM-DIF n'était pas impliqué, le projet européen ATOMCAD, le projet ANR LN3M (voir I.4.3.2) et de l'ERC entre le CNRS/LAAS et le CEA-DAM-DIF.

Le code HIKAD se base sur la même philosophie que le code OXCAD. Il s'agit là aussi de caractériser par des simulations *ab initio* des configurations de réactions de surface au travers de barrières énergétiques et des énergies d'activation et de les introduire sous forme de liste d'événements dans le code Monte Carlo HIKAD qui est programmé pour reproduire les différentes phases et les paramètres principaux d'un dépôt ALD de salle blanche. La genèse de ce code et ses évolutions sont décrites dans les thèses de Guillaume Mazaleyrat [63], Léonard Jeloica [64], Cédric Mastail [3] et un article dans les Techniques de l'Ingénieur [A20].

Dans HIKAD, le procédé de fabrication ALD reproduit les quatre phases du procédé utilisé au CEA-LETI. Ces différentes phases sont représentées sur la Figure 37. Comme dans le cas d'OXCAD, l'intérêt de développer un tel code est d'avoir à terme un outil permettant de mieux maîtriser la physico-chimie des phénomènes à l'échelle atomique permettant de réaliser des études paramétriques à faible coût par rapport aux expériences.

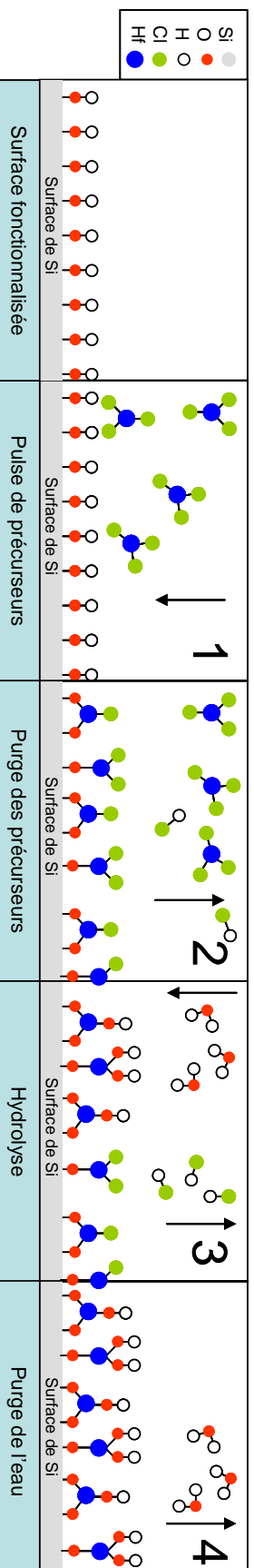


Figure 37 : Description des quatre phases du processus de dépôt par couches atomiques (ALD) : Sur une surface de silicium fonctionnalisée par des liaisons OH / on injecte le précurseur métallique, ici HfCl_4 , qui réagit avec les hydroxyles ; 2/ une phase de purge par gaz inerte élimine l'excès de précurseur que contient l'enceinte ainsi que les sous-produits gazeux (ici HCl) ; 3/ On hydrolyse les terminaisons chlore en amenant le précurseur d'oxygène (ici H_2O) et ainsi on refunctionalise la surface en hydroxyles tout en apportant l'élément oxygène du futur matériau fabriqué ; 4/ Enfin une dernière purge élimine l'excès d'eau et les sous-produits gazeux. Le cycle peut recommencer à la phase 1.

Le développement technique du code Monte Carlo s'effectue donc au travers de la gestion de l'espace représenté par la surface représentant le substrat et décrit par un réseau de sites, de l'écriture des configurations, de l'inventaire des mécanismes élémentaires et de la gestion du temps d'expérience et des paramètres de l'expérience. Bien sûr, si ces études passent par un dialogue permanent et des allers-retours entre les deux niveaux de simulation, *ab initio* et Monte Carlo, un échange constant avec les données issues des caractérisations expérimentales faites en salle blanche est indispensable.

Au-delà de la programmation du code, la principale rupture dans ce travail a consisté en la caractérisation au niveau *ab initio* et la mise en place dans HIKAD d'un mécanisme physico-chimique nommé « Densification », qui est représenté schématiquement sur la Figure 38. Il s'opère dans de multiples configurations et est un phénomène clé pour la croissance des couches.

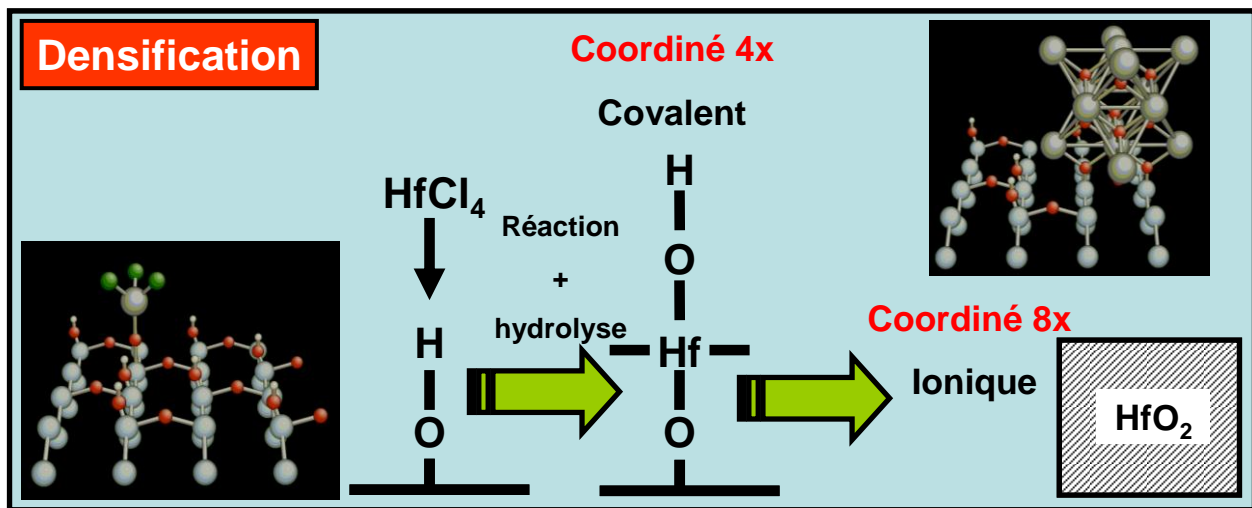


Figure 38 : Description schématique du phénomène de densification. De la gauche vers la droite : la molécule de HfCl_4 après réaction et hydrolyse sur la surface forme une sorte d'arbre dans lequel l'atome de Hafnium est coordonné quatre fois. Pour ne pas former des liaisons seulement verticalement mais aussi horizontalement afin d'aboutir à du HfO_2 massif dans lequel l'atome d'Hafnium est coordonné huit fois, nous avons dû calculer en *ab initio* une réaction que nous avons appelée densification.

Ce code a permis de réaliser des études paramétriques et d'obtenir des résultats très prometteurs lors de la comparaison avec les données du CEA-LETI. Dans [A20, A23], ces études paramétriques montrent que l'introduction du phénomène de densification joue un rôle très important dans la croissance des couches de HfO_2 . Sur la Figure 39 et la Figure 40, des résultats typiques issus de cet étude est illustré sur la Figure 39 et la Figure 40. Cette dernière met bien en évidence l'importance de l'introduction du phénomène de densification.

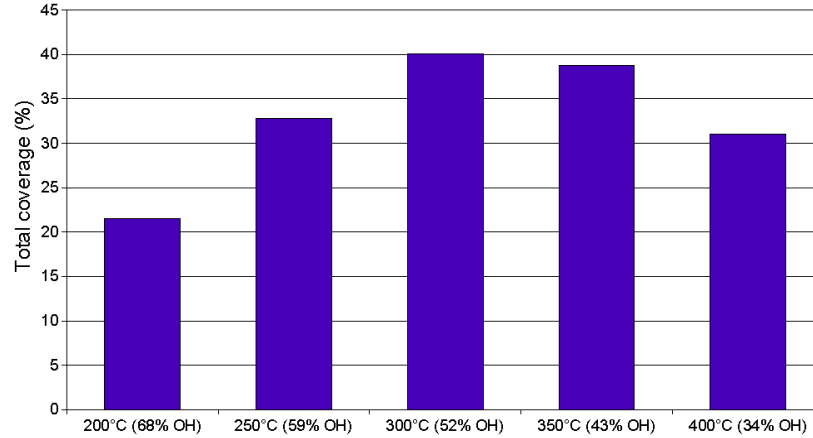


Figure 39 : Variation du pourcentage de couverture en fonction de la température. La couverture optimale est trouvée pour 300 °C, ce qui correspond aux valeurs trouvées en salle blanche par le LETI.

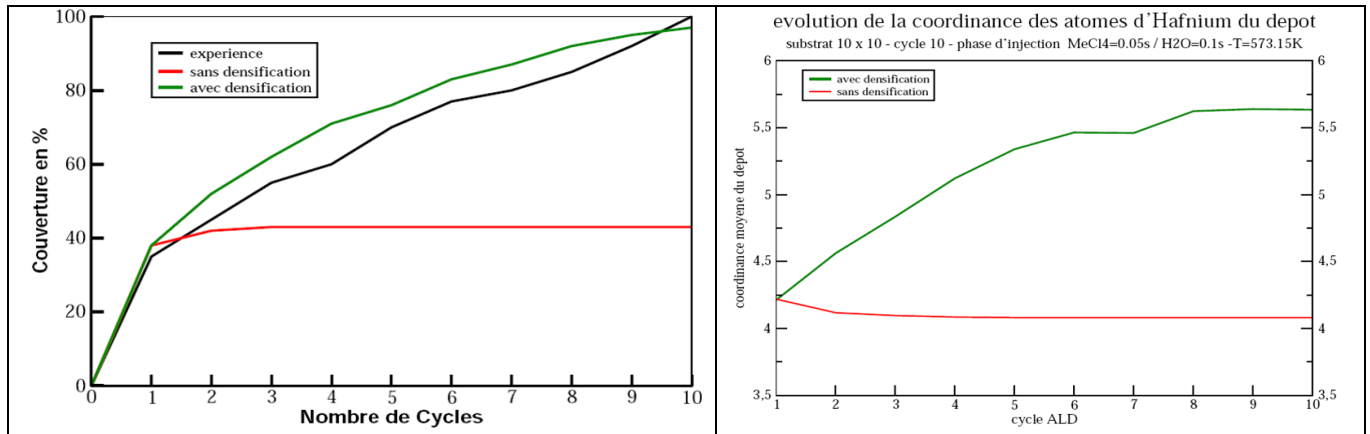


Figure 40 : (A) Evolution du taux de couverture au cours du dépôt ; (B) Evolution de la coordination des atomes d’Hafnium au cours du dépôt.

II.4 Caractérisation des défauts dans les matériaux

II.4.1 Les défauts dans la silice amorphe pure et dopée

La première étape du travail mené dans le but d’étudier les défauts dans une cellule de silice amorphe consiste dans la génération d’une cellule désordonnée de silice amorphe assez grande pour permettre de réaliser une statistique correcte sur les défauts. Cette génération a été réalisée au CEA-DEN-SRMP par Layla Martin-Samos (voir partie I.4.1.3.).

La construction d’un modèle de verre de silice uniquement à partir de méthodes *ab initio* est excessivement coûteuse en temps de calcul, d’une part, du fait de la grande viscosité du verre SiO_2 qui impose un grand nombre de pas de calcul pour atteindre l’équilibre et d’autre part, du fait des méthodes *ab initio* elles-mêmes qui, étant des méthodes auto-cohérentes de résolution de l’équation de Schrödinger, consomment un temps de calcul important. La démarche numérique adéquate consiste à construire un verre numérique « réaliste » en utilisant des potentiels empiriques puis à utiliser la structure générée comme configuration de départ pour des calculs *ab initio*. Les méthodes de dynamique moléculaire en potentiel empirique sont beaucoup plus

rapides que les méthodes *ab initio* car les interactions avec les électrons sont intégrées dans le potentiel d'interaction ion-ion, et le mouvement des ions est traité classiquement.

Pour la génération du verre, un code de dynamique moléculaire développé au CEA-DEN-SRMP a été utilisé auquel a été adapté un potentiel d'interaction de paires de type BKS paramétré par B. W. H. van Beest [65] qui décrit de façon très satisfaisante les différentes structures du SiO_2 et intègre en outre la notion de charges fractionnaires pour l'interaction coulombienne.

Dans [A5], sont détaillées non seulement la méthode de génération du verre mais aussi la façon dont les bonnes configurations ont été sélectionnées. En effet, plusieurs configurations ont été générées, mais deux, sans défaut de coordination, ont été particulièrement étudiées : une à 108 atomes (36 atomes de Silicium et 72 atomes d'Oxygène) et une à 192 atomes (64 atomes de Silicium et 128 atomes d'Oxygène). Ces configurations ont ensuite été relaxées en *ab initio*. Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser deux codes DFT utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels : VASP [36] et Quantum-Espresso [8]. Les résultats sont assez similaires comme le montre [A5], où les résultats ont même été comparés à ceux d'un troisième code, Siesta [66], qui utilise une base localisée.

Du fait de son caractère désordonné, l'étude de la silice et de ses défauts peut se révéler vite très gourmande en nombre de calculs. Sur la Figure 41 sont représentées des vues de la silice selon les différents ordres à courte, moyenne et longue distance.

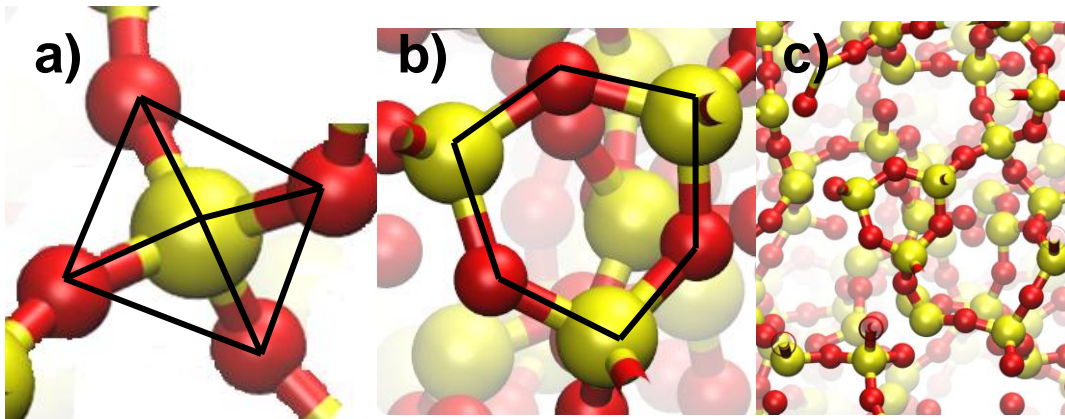


Figure 41 : Description de la silice amorphe aux différents ordres dans la silice : a) à courte distance, on se place dans le tétraèdre typique des phases cristalline de la silice b) à moyenne distance, on raisonne en terme d'anneaux c) à longue distance, les atomes sont placés dans un environnement désordonné.

En effet, non seulement les relaxations sont assez longues par rapport au cas du cristal dû à la plus faible densité de la silice amorphe, mais cet environnement désordonné implique que chaque site de défauts possède un entourage différent. Il est donc nécessaire de calculer tous les sites de défauts possibles dans la plus grande cellule possible afin que l'échantillon statistique soit pertinent. Par conséquent, pour l'étude des lacunes d'oxygène neutre dans la cellule de silice à 108 atomes, il y a 72 atomes d'oxygène et donc 72 configurations de lacune possibles à relaxer avec chacune des propriétés structurales, énergétiques et électroniques différentes. Les résultats montrent que la boîte de silice amorphe de 108 atomes est un bon compromis entre la possibilité

d'avoir un verre réaliste, c'est-à-dire qu'elle semble suffisamment grande pour reproduire correctement les données expérimentales disponibles et assez petite pour pouvoir effectuer les calculs de défauts sur l'ensemble des sites présents dans la boîte. Par contre, pour certains défauts spécifiques où des sites particuliers doivent exister, comme les défauts où une charge est auto-piégée, le nombre de sites peut se révéler insuffisant : la difficulté est d'arriver à générer une silice d'assez petite taille pour être utilisable dans des calculs *ab initio* mais contenant des sites spécifiques des charges auto-piégées.

Dans un premier temps, une étude comparative utilisant le code VASP a été menée sur les propriétés structurelles et énergétiques des différents défauts intrinsèques neutres et chargés dans la silice amorphe. Un bilan des résultats obtenus extraits de [A7] est montré sur le Tableau 6.

Type of defects	Charges	Structure	Configuration	E_f (eV)	Probability (%)
V_o Oxygen vacancy	+1		Puckered 4x	7.60	9.9
			Puckered 5x	8.17	9.9
	0		Dimer	8.05	80.2
			Dimer	5.71	100
			Dimer	8.44	100
I_o Oxygen Interstitial 	-2		Edge sharing tetrahedra	0.71	100
	-1		Edge sharing tetrahedra	1.60	100
	0		Peroxy bridge	1.56	100
	+1		Peroxy bridge	4.06	100
V_{si} Silicon vacancy	0		Double Peroxy bridge	3.60	46.4
			Peroxy bridge	6.21	46.4
			Ozonyl bridge	4.36	7.2
I_{Si} Silicon Interstitial 	0			13.30	55.3
				14.67	10.6
				17.39	7.4
		Other structures		14.64	26.7

Tableau 6 : Structures (les distances moyennes sont données en Angström), probabilité et valeurs moyennes de l'énergie de formation pour toutes les configurations étudiées. Les moyennes sont réalisées sur l'ensemble des configurations (36 pour les atomes de silicium et 72 pour les atomes d'oxygène).

A partir de ces configurations, une étude sur la diffusion et la stabilité de ces défauts intrinsèques a été réalisée (voir [67] et [A6, A7]). Ces calculs démontrent bien la complexité des structures que l'on peut trouver dans la silice amorphe du fait de la multiplicité des sites possibles. Certains défauts chargés peuvent posséder jusqu'à trois structures différentes comme la lacune d'oxygène chargée +1, qui correspond au défaut de type E', défaut particulièrement important dans la silice sous irradiation. De cette étude, il ressortait que le défaut le plus stable est l'interstitiel d'oxygène chargé -2.

Dans le cadre de nos études sur les fibres optiques sous irradiation, l'objectif principal est de calculer les propriétés optiques des défauts dans la silice. Afin de calculer dans un premier temps les propriétés optiques d'un défaut neutre, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation des propriétés de la lacune d'oxygène neutre, correspondant à ce qu'on appelle « Oxygen Deficient Center » ou ODC(I). Nous avons pu établir des corrélations entre différents paramètres comme entre l'énergie de formation et la distance Si-Si constituant le dimère dans la lacune d'oxygène neutre. Cette corrélation avait déjà été trouvée par des calculs *ab initio* mais avec une méthode « embedded cluster » [68]. Nous avons étendu cette corrélation au cas du Ge-ODC(I) [A16] (voir Figure 42).

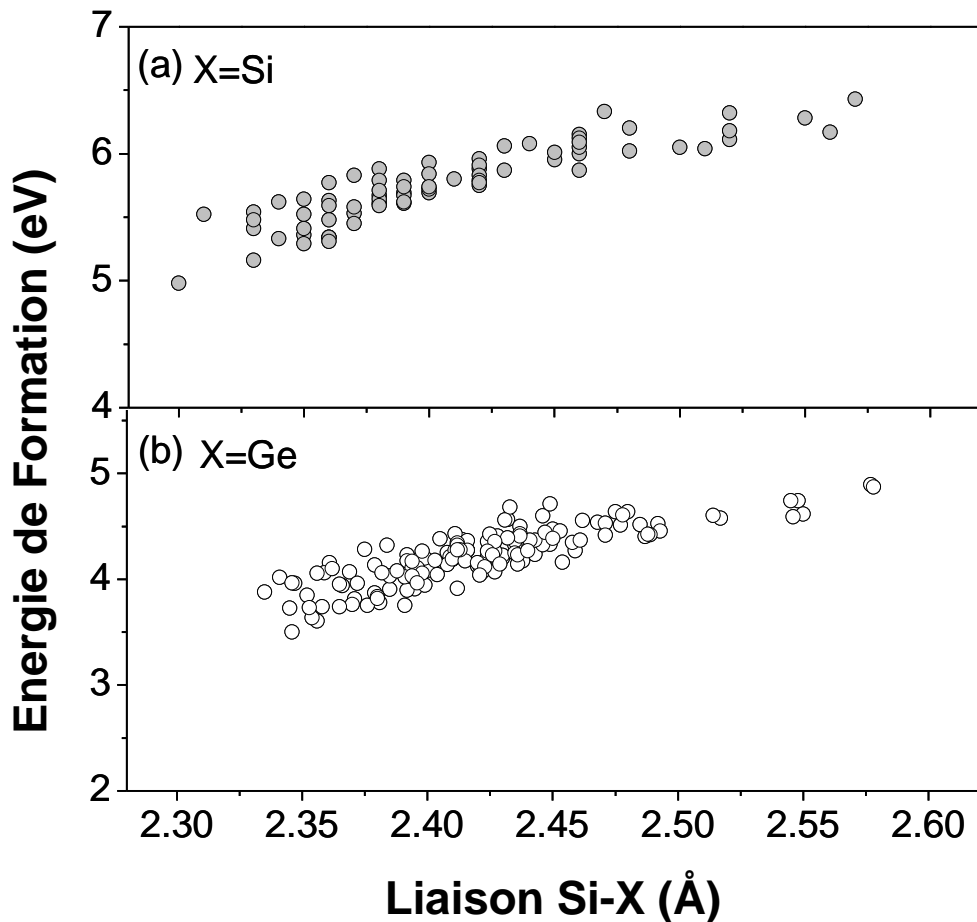


Figure 42 : Energie de formation en fonction de la longueur du dimère Si-X (X=Si ou Ge).

De même, nous avons pu mettre en évidence une corrélation entre l'énergie de formation et la pression locale avant la création du défaut aussi bien pour une lacune d'oxygène (voir Figure 43) que pour l'interstitiel d'oxygène et la lacune et l'interstitiel de silicium [A5]. Ces différentes corrélations ont été étudiées également dans la boîte à 192 atomes et le même type de corrélation est retrouvé faisant ainsi la démonstration que la cellule à 108 atomes est assez grande.

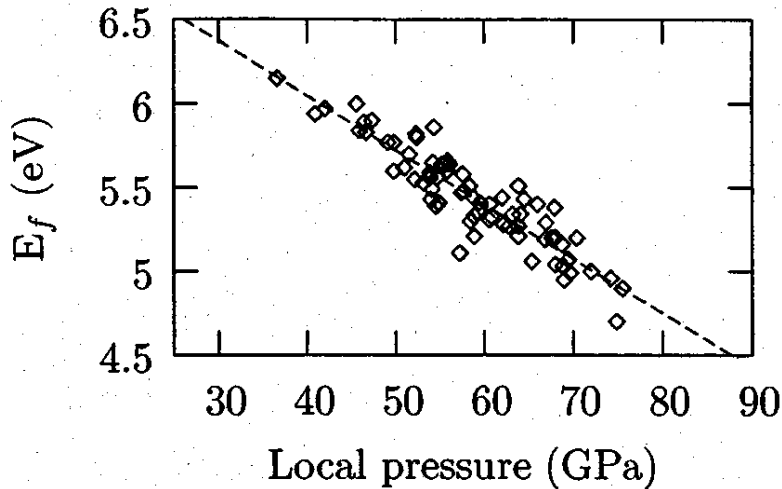


Figure 43 : Energie de formation en fonction de la pression locale initiale. Le coefficient de corrélation de 0,92 [A5].

A partir de nos calculs, nous n'avons pu démontrer aucune autre corrélation. Le grand nombre de configurations différentes rend la recherche de corrélation entre les différentes caractéristiques des défauts – structurales (longueurs de liaison, angle), énergétiques (énergie de formation) ou autres- très complexe. Une analyse statistique plus poussée serait nécessaire.

Le Germanium est un des dopants le plus utilisé en microélectronique et dans les fibres optiques. Dans les fibres optiques, il est inséré pour modifier l'indice de réfraction de la silice. Il est tétravalent comme le silicium et se placera en position substitutionnelle d'un atome de Silicium dans la silice. Nous avons donc pu étudier l'influence du Germanium au travers de la comparaison des défauts SiODC(I) et GeODC(I). L'introduction du Germanium rend encore plus complexe l'analyse, puisqu'il double le nombre de lacunes possible (144 GeODC(I) pour 72 SiODC(I)). L'effet du germanium a été discuté dans [A22]. La présence de Germanium facilite la création de lacunes d'oxygène en diminuant leur énergie de formation par rapport au cas SiODC(I) (voir Figure 44) et polarise ou amplifie la polarisation de la liaison X-Si (voir Figure 45). Comme cela est discuté par la suite, ces différences ont une grande influence sur les propriétés optiques des deux défauts.

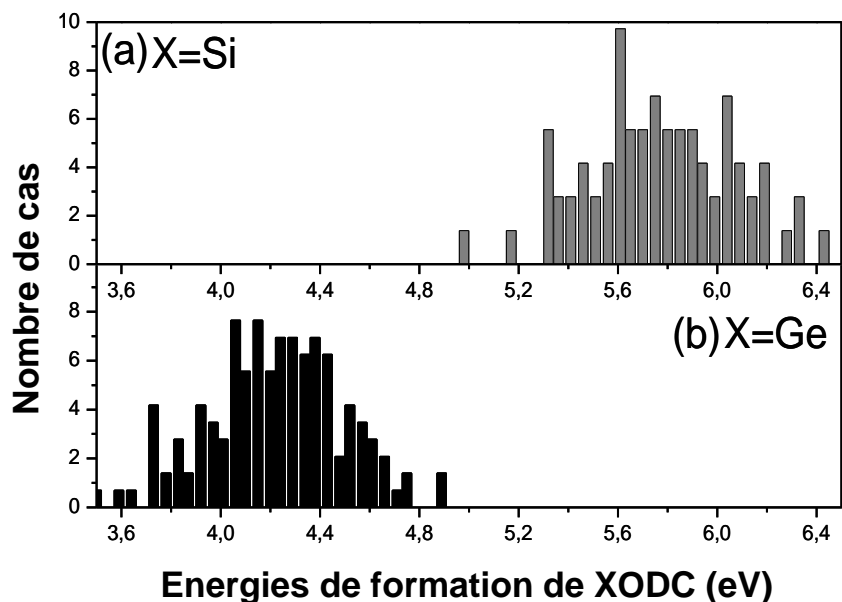


Figure 44 : Distribution de l'énergie de formation du XODC(I) : (a) X=Si ; (b) X=Ge.

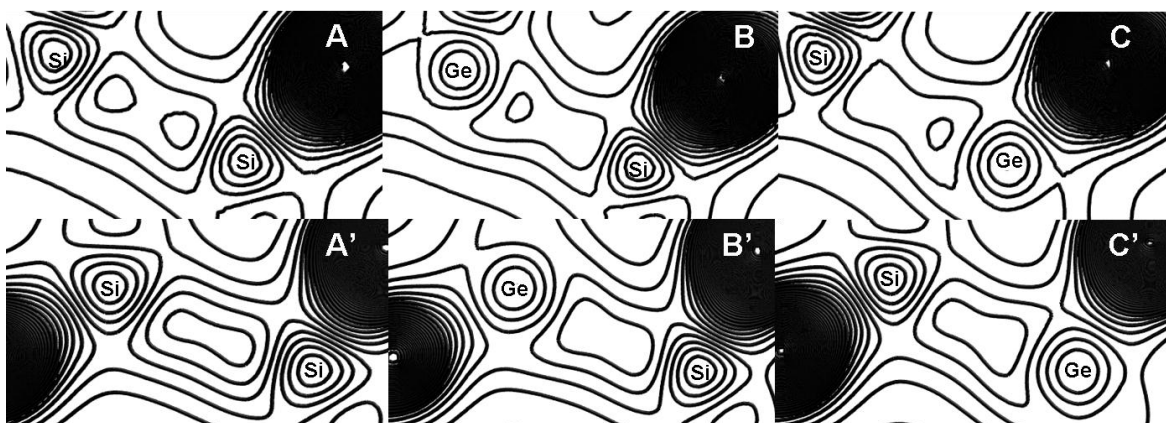


Figure 45 : Distribution de charge 2D pour deux sites de défauts (A,B,C) et (A',B',C'). Sont présentés le SiODC(I) et ses deux GeODC(I) correspondants.

Dans le cadre des études du durcissement des fibres optiques, l'objectif était de calculer les propriétés optiques de ces défauts. Pour décrire les propriétés optiques, nous devons nous appuyer sur une description de la structure électronique correcte. Dans le Tableau 7, nous avons résumé les différents calculs effectués sur la cellule de silice amorphe pure sans défaut à 108 atomes. A partir d'un calcul DFT, nous trouvons une bande interdite de 5,2 eV, soit plus de 40% d'erreur. Les raisons de cette sous-estimation sont décrites dans le partie II.2.2 de ce document.

	LDA	HSE03	HSE06	PBE0 ($\alpha=0,25$)	PBE0 ($\alpha=0,35$)	G_0W_0	Exp. [69, 70, 71]
Bande interdite (eV)	5,2	6,9	7,3	8,0	9,1	9,3	~9

Tableau 7 : Valeur calculée de la bande interdite (en eV) de la silice amorphe selon les différentes méthodes utilisées.

En 2006, il était difficile d'utiliser d'autres méthodes afin d'obtenir une valeur plus précise de la bande interdite sur une cellule de plus d'une centaine d'atomes. Nous avons donc effectué des calculs de conductivité optique à partir du formalisme de Kubo-Greenwood comme décrit dans [A8]. Les résultats obtenus montraient une sous-estimation systématique des bandes d'absorption des défauts par rapport aux résultats expérimentaux. Sur la Figure 46 est donné en exemple le résultat obtenu pour le SiODC(I). La bande d'absorption est centrée sur 6,2 eV au lieu de 7,6 eV expérimentalement. Ce type de calcul ne prenait pas du tout en compte la physique due à l'exciton.

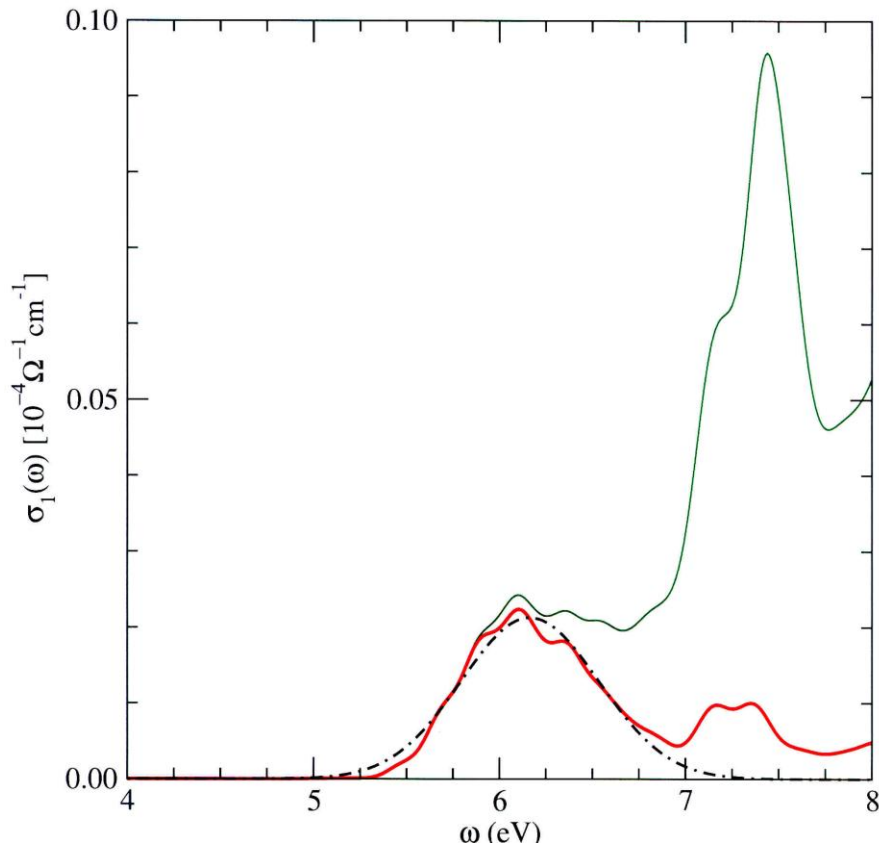


Figure 46 : Conductivité optique du SiODC(I) : spectre complet (en vert) ; contribution du dimère Si-Si constituant le SiODC(I) (en rouge) et fit gaussien (en noir).

A partir de 2006, nous avons donc collaboré avec l'Université de Modène sur le développement du code SaX utilisant les méthodes de perturbation à plusieurs corps à la DFT décrite dans la partie II.2.3 de ce document. L'objectif était d'obtenir un code GW/BSE pouvant

être utilisé sur des cellules de simulation de la taille de celle que nous utilisons, c'est-à-dire de l'ordre de la centaine d'atomes. Sur ce projet, le CEA-DAM-DIF n'a pas développé le code mais est intervenu en tant que bêta-testeur, notamment dans la phase d'optimisation au niveau de la parallélisation du code.

En plus de cela, une étude a été réalisée utilisant les fonctionnelles hybrides qui ont été introduites dans les nouvelles versions des codes *ab initio* comme VASP (non publié). Bien sûr, là aussi, l'étude reste dans un cadre DFT (approche à l'état fondamental, ne prenant pas en compte les effets excitoniques). Comme le montre le Tableau 7, les valeurs de bande interdite théoriques obtenues sont améliorées : l'erreur passe de 40% à 20 ou 10% selon la fonctionnelle hybride utilisée. La bande interdite expérimentale peut être retrouvée en ajustant le paramètre α dans la fonctionnelle hybride. Cette approche fonctionnelle hybride ne nous a pas paru satisfaisante pour les raisons suivantes :

- ne prenant pas en compte les effets excitoniques, le calcul d'absorption optique ne pourra pas prendre en compte la contribution de l'exciton importante dans la silice ;
- l'introduction du paramètre α à ajuster pose problème à partir du moment où la silice sera dopée. Quelles valeurs du paramètre devons-nous choisir en fonction du dopant et de sa concentration sachant que les valeurs de bandes interdites ne sont pas disponibles pour chacune des valeurs de concentrations?

Nous sommes donc passés aux méthodes plus lourdes théoriquement et au niveau temps de calcul que sont les méthodes de perturbation à plusieurs corps à la DFT. Depuis 2011, le code SaX tourne en mode production sur différents supercalculateurs. Cela nous a permis de calculer de façon précise la bande interdite (voir Tableau 7). Sur la Figure 47, nous avons représenté la densité d'état de la silice sans défaut pour la structure quartz et amorphe ainsi que la valeur de l'auto-interaction $|SI|$ projetée sur les fonctions d'ondes, qui permet de quantifier le niveau de localisation de l'état électronique ($|SI|=1$: état totalement délocalisé de type ondes planes ; $|SI|>1$ l'état est localisé proportionnellement à la valeur de $|SI|$). La Figure 47 met bien en valeur la localisation de type Anderson [72] en bord de bandes introduites par le désordre de la silice amorphe.

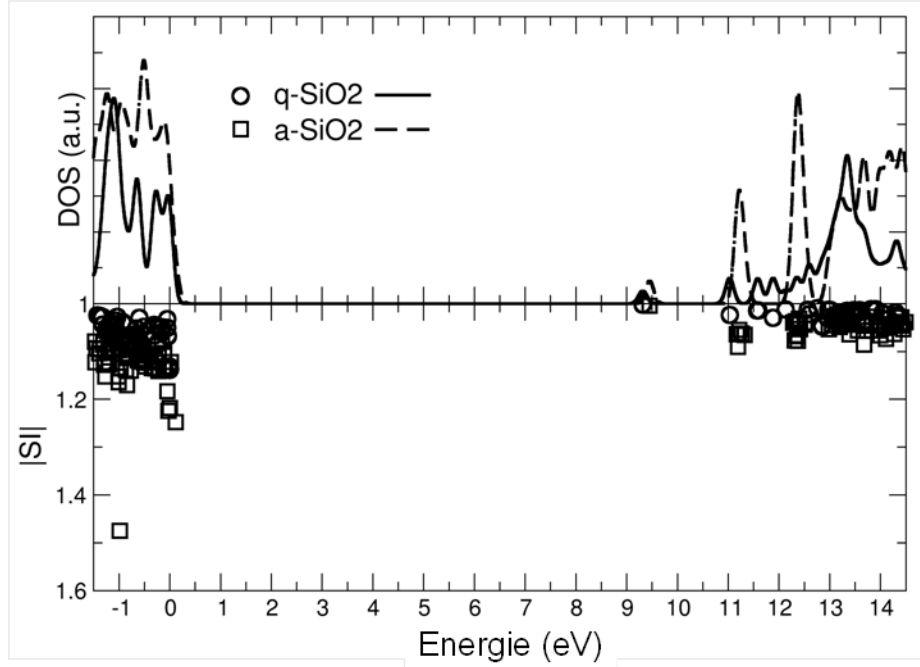


Figure 47 : En haut : Densité d'état (en unité arbitraire) en fonction de l'énergie (en eV) pour la silice en structure α -quartz (q-SiO₂) et amorphe (a-SiO₂). Un élargissement gaussien de 0,1 eV a été utilisé. ; En bas : mesure de la mesure de l'auto-interaction ($|SI|$) pour chaque état électronique.

Les calculs effectués avec le code SaX en GW nous ont permis d'obtenir de façon précise la position des états introduits dans la densité d'état ainsi que leur niveau de localisation (voir Figure 48) et leur densité de charge (Figure 49).

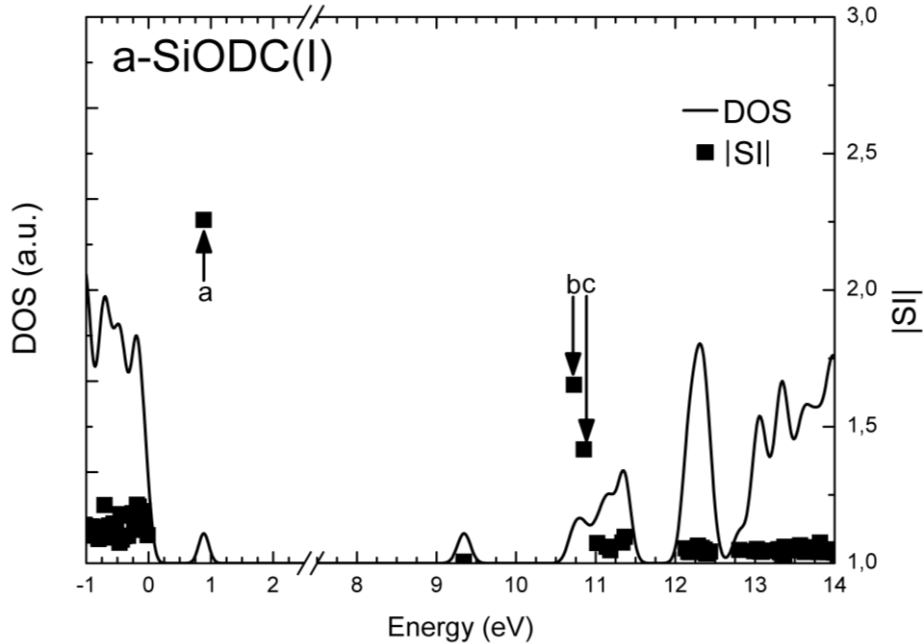


Figure 48 : Densité d'état et valeur absolue de l'auto-interaction pour une configuration SiODC(I) dans la silice amorphe. Les états électroniques a,b et c sont ceux introduits dans la densité d'état par le défaut.

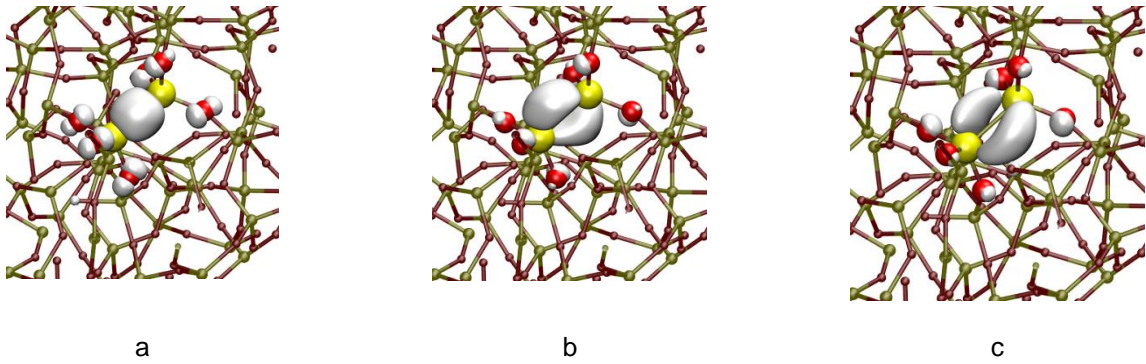


Figure 49 : Densité de charge des états électroniques introduits par la présence du défaut SiODC(I). Les lettres correspondent à celles utilisées dans la Figure 48.

Nous avons pu obtenir le même type de résultat pour un GeODC(I), comme illustré Figure 50 et Figure 51.

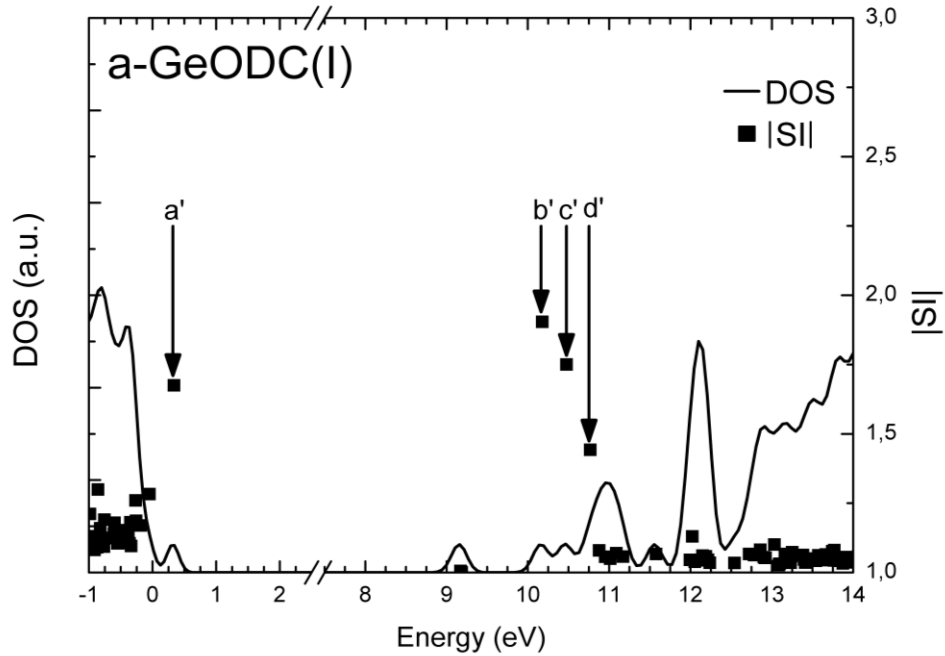


Figure 50 : Densité d'état et valeur absolue de l'auto-interaction pour une configuration GeODC(I) dans la silice amorphe. Les états électroniques a', b' et c' sont ceux introduits dans la densité d'état par le défaut, d' est introduit par la présence de l'atome de Germanium.

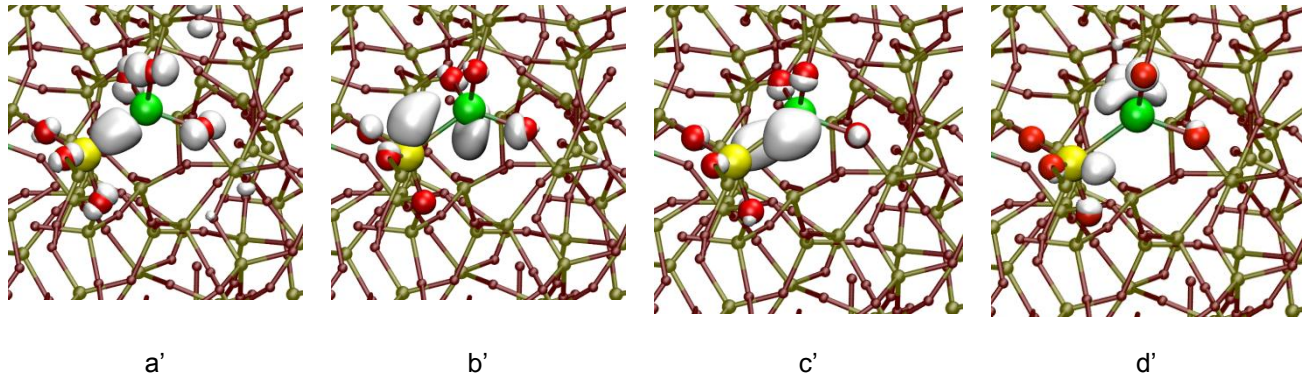


Figure 51 : Densité de charge des états électroniques introduits par la présence du défaut SiODC(I). Les lettres correspondent à celles utilisées dans la Figure 48.

Cela nous a permis d'étudier l'influence du Germanium sur les propriétés d'un ODC(I). Le Germanium, par exemple, introduit dans la densité d'état un niveau localisé, qui ne dépend pas du défaut (appelé d' sur la Figure 50), qui peut capturer une charge, expliquant la présence de défaut de GeO_4^- . La polarisation dans le dimère Si-Ge et le désordre introduit par le Germanium vont totalement changer la nature des transitions optiques dans la silice comme illustré Figure 52 et Figure 53. Sur la Figure 52 est représentée l'absorption optique d'un SiODC(I). Elle reproduit très bien la valeur expérimentale du pic d'absorption d'un SiODC(I) à 7,6 eV [73]. Ces calculs permettent de montrer notamment que cette transition n'est pas composée d'un seul mais de deux pics dûs aux transitions entre le niveau plein introduit par le défaut dans la bande de valence et les deux niveaux introduits par le défaut dans la bande de conduction et qu'il existe une autre bande d'absorption très faible due à la transition entre le niveau plein introduit par le défaut dans la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

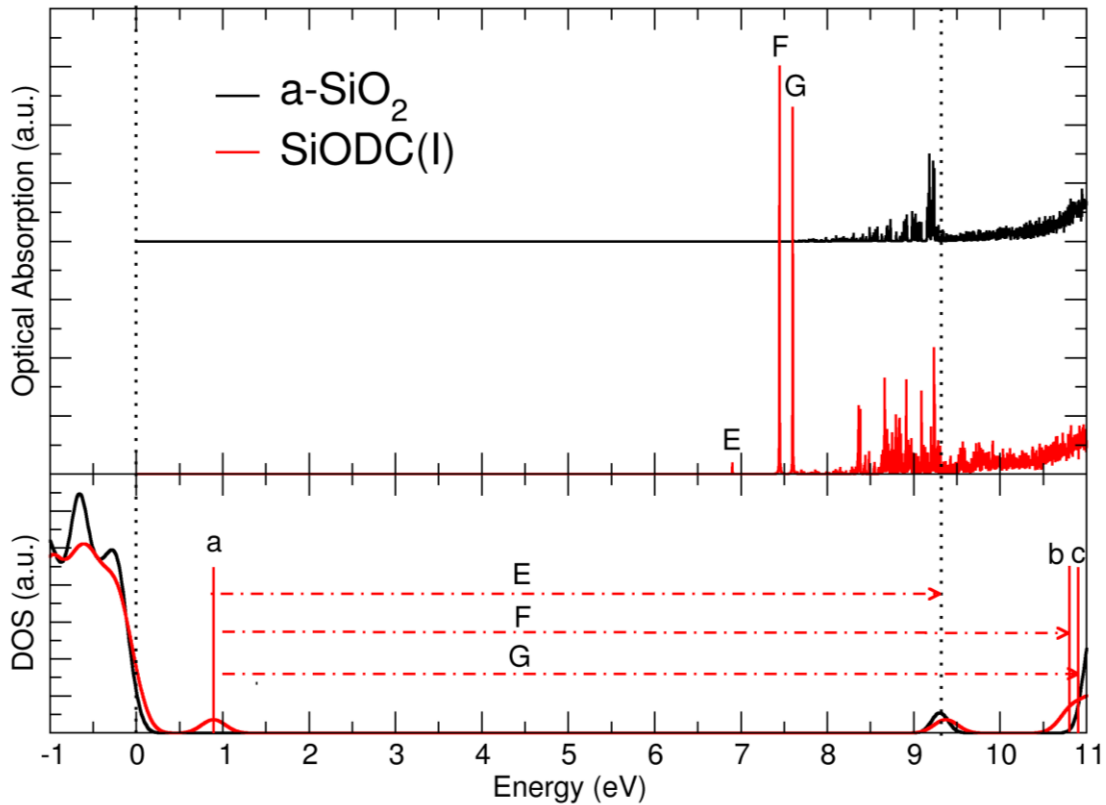


Figure 52 : Spectre d'absorption optique (en haut) et densité d'états (DOS en bas) de la silice amorphe sans défaut (--) et d'une configuration SiODC(I) (—). Les notations des défauts sont les mêmes que sur la Figure 48. Les lettres en majuscules indiquent les transitions optiques. Le spectre d'absorption optique de la silice amorphe sans défaut a été décalé pour des raisons de clarté.

Du point de vue expérimental, le GeODC(I) restait très peu observé. En effet, l'introduction d'un seul germanium va totalement changer la nature de ces transitions. Comme le montre la Figure 53, la signature optique du GeODC(I) est une série de pics de faible amplitude en comparaison à celle du SiODC(I). Cette série est située entre 7,2 et 8,0 eV et est due à une transition entre une série de niveaux situés en haut de la bande de valence et les deux niveaux dus aux défauts dans la bande de conduction. Ces niveaux en haut de la bande de valence sont particulièrement localisés à cause du désordre introduit par la présence du Germanium. Cette faible amplitude peut s'expliquer par le peu de couplage entre les niveaux réalisant la transition. Cela explique pourquoi ce défaut avait été si peu observé expérimentalement.

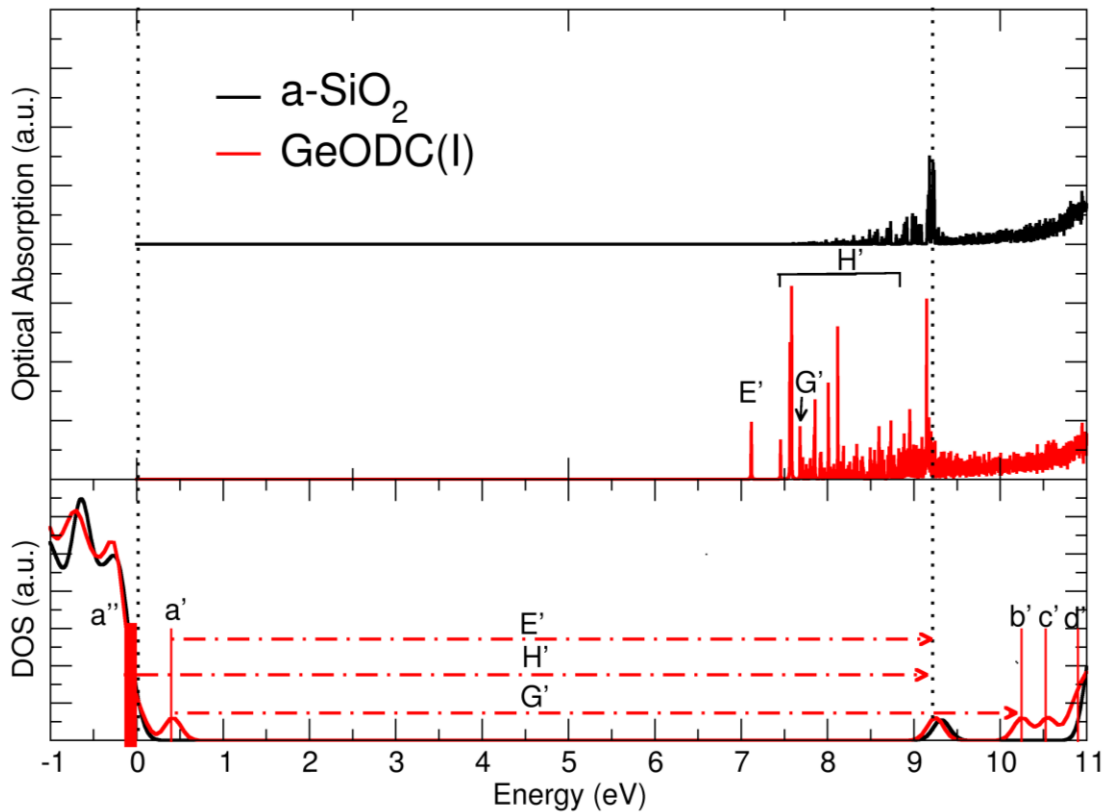


Figure 53 : Spectre d'absorption optique (en haut) et densité d'états (DOS en bas) de la silice amorphe sans défaut (--) et d'une configuration GeODC(I) (—). Les notations des défauts sont les mêmes que sur la Figure 50. Les lettres en majuscules indiquent les transitions optiques. Le spectre d'absorption optique de la silice amorphe sans défaut a été décalé pour des raisons de clarté. L'échelle est la même que sur la Figure 52 afin de pouvoir comparer l'amplitude des spectres.

II.4.2 Les défauts dans le dioxyde d'hafnium

Ces travaux ont été réalisés au cours du stage post-doctoral de Valérie Cuny (voir partie I.3.3.) qui a été soutenu par l'ANR dans le cadre du projet LN3M (voir partie I.4.3.2). Dans cette étude, il s'agissait de mieux comprendre la physico-chimie des défauts et l'influence des dopants ou impuretés dans le dioxyde d'hafnium. Les calculs *ab initio* ont été réalisés seulement en DFT avec le code VASP sur une structure de HfO2 monoclinique (voir Figure 54). Ce travail a conduit à la publication d'un article dans « Journal of Applied Physics » [A18] et un autre dans les actes de la conférence « MRS Spring Meeting 2007 » [A9].

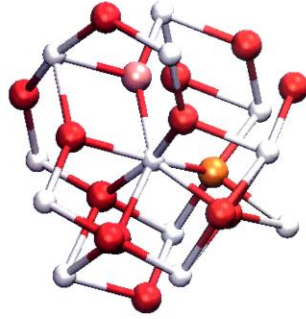


Figure 54 : Partie de la structure de HfO₂ monoclinique indiquant en blanc les atomes d’hafnium et en rouge les atomes d’oxygène. Plus précisément, il existe deux types de coordination dans le dioxyde d’Hafnium pour l’atome d’oxygène : l’atome en rose correspond à un oxygène de coordination 3 et celui en orange de coordination 4.

Nous avons pu ainsi caractériser structurellement et électroniquement le dioxyde d’hafnium. Bien sûr, là aussi, nous obtenons une sous-estimation sur la bande interdite d’environ 30% par rapport à la valeur expérimentale d’environ 5,7 eV [74] (voir Figure 56).

La première partie de ce travail a donc été l’étude des défauts intrinsèques neutres et chargés dans le dioxyde d’hafnium au travers du calcul de la configuration atomique, l’énergie de formation, l’énergie d’ionisation ou encore l’affinité électronique. Nous n’exposons ici que les résultats pour les défauts dus à l’oxygène, car des études ont révélé que les lacunes d’oxygène sont responsables du courant de fuite par effet tunnel [75]. Dans le Tableau 8 sont données les principales valeurs pour les défauts avec la notation suivante :

$$D_n^q$$

Où D est le défaut (lacune d’oxygène D=V; interstitiel d’oxygène D=O) et n est la coordination du défaut (n= 3 ou 4). Nous avons donc pu caractériser les défauts en calculant leurs structures atomiques et électroniques (Figure 55 et Figure 56) mais aussi la variation de l’énergie de formation en fonction de l’énergie de Fermi (Figure 57) ou encore leurs énergies d’ionisation ou leurs affinités pour les électrons ou les trous (Tableau 8).

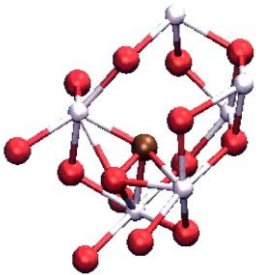
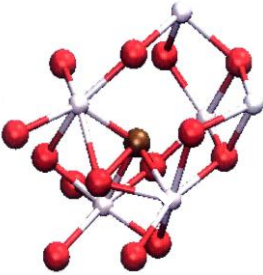
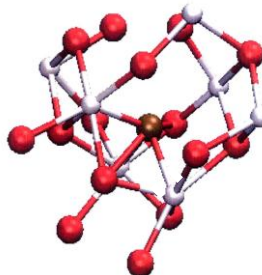
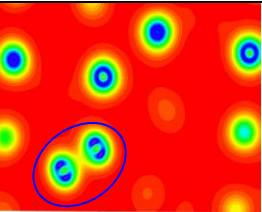
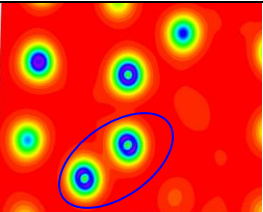
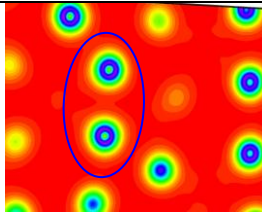
Défaut	O_3^0	O_3^-	O_3^{2-}
Structure atomique			
Distance O-O _{interstitiel} (Å)	1,50	1,98	2,36
Densité de charge 2D			

Figure 55 : Configuration des interstitiels d'oxygène neutres et chargés. L'atome en bronze représente l'interstitiel d'oxygène.

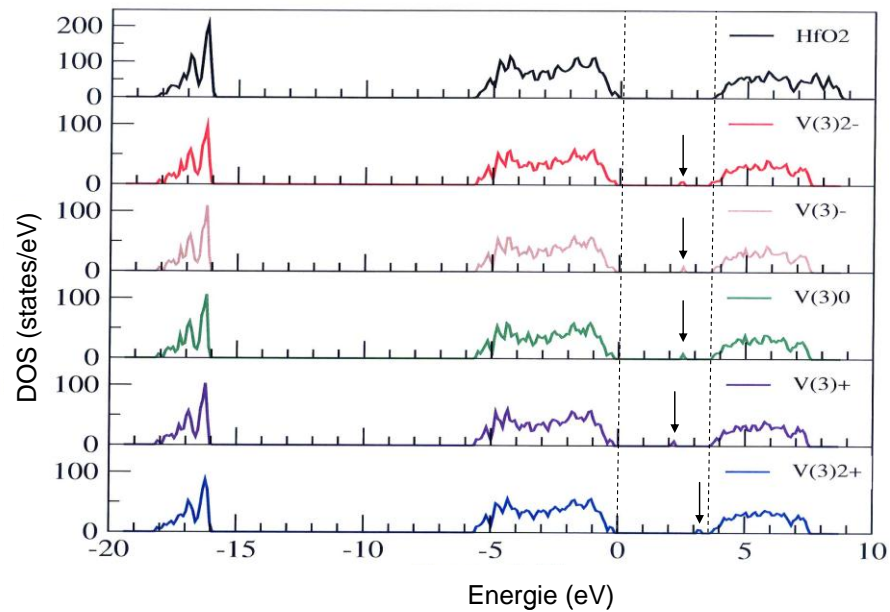


Figure 56 : Densité d'états (DOS) de HfO_2 avec ou sans défaut. Les deux traits tiretés délimitent la bande interdite et la flèche indique le défaut introduit dans la bande interdite

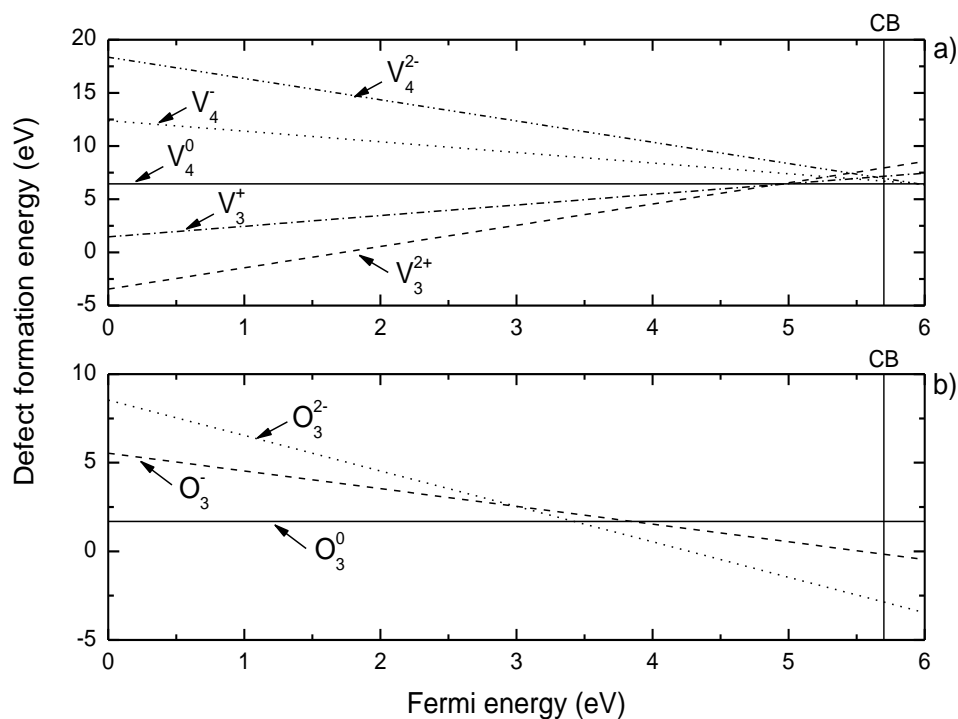


Figure 57 : Énergies de formation en fonction de l'énergie de Fermi dans le « band gap » expérimental pour les lacunes (a) et interstitiels (b) d'oxygène à différents états de charge dans m-HfO₂. La ligne verticale indique la position expérimentale du bas de la bande de conduction (CB).

Défauts	V ₃ ⁺	V ₄ ⁺	V ₃ ⁰	V ₄ ⁰	V ₃ ⁻	V ₄ ⁻	V ₃ ²⁻	V ₄ ²⁻	O ₃ ⁰	O ₃ ⁻	O ₃ ²⁻
Energie d'ionisation (eV)	3,69	4,04	3,35	3,81	1,77	1,92	1,82	1,83	5,42	5,41	5,40
Affinité électronique (eV)	2,70	3,21	1,75	1,82	1,74	1,81	X	X	3,92	4,77	X
Affinité pour les trous (eV)	2.82	2.48	2.98	2.47	3.93	3.86	3.93	3.89	X	1.76	0.98

Tableau 8 : Energies d'ionisation et affinités (en eV) pour des lacunes et des interstitiels d'oxygène neutres et chargés.

Pour résumer l'ensemble des résultats, qui ont été comparés à d'autres résultats théoriques comme ceux de Foster *et al.* [76], on peut dire :

- qu'un interstitiel d'oxygène neutre forme une liaison covalente avec l'atome d'oxygène le plus proche et cette liaison disparaît dans le cas d'un interstitiel chargé,
- que les lacunes d'oxygène V⁺ et V²⁺ sont plus stables dans la coordinence 3 et les lacunes V⁺, V⁻ et V²⁻ dans la coordinence 4,
- que la formation d'une lacune d'oxygène neutre n'entraîne pas de déplacement important des atomes d'hafnium autour de ce défaut,
- que les défauts les plus aptes à servir de pièges à électrons sont V₃⁺, V₃²⁺, O₃⁰ et O₃⁻,

- que l'introduction de lacunes d'oxygène neutres ou chargées dans HfO_2 entraîne l'apparition de niveaux d'énergie dans la bande interdite comme montré sur la Figure 56. Ces niveaux sont peu profonds (proches de la bande de conduction).

A partir de ces configurations, nous avons pu calculer l'influence de différents dopants et impuretés sur les propriétés électroniques des défauts. L'objectif ici est de trouver un moyen d'inhiber ces défauts et donc d'éliminer les niveaux introduits dans la bande interdite sans changer celle-ci, c'est-à-dire sans modifier les propriétés isolantes du dioxyde d'hafnium. Nous avons pu étudier trois éléments :

- l'Azote : en incorporant l'azote, il est possible de réduire les courants de fuite et d'éliminer les niveaux d'énergie induits par les lacunes d'oxygène (voir entre autres [77,78]) ;
- le Fluor : il semblerait que le fluor ait le même effet que l'azote. Il ferait disparaître l'état de gap induit par une lacune d'oxygène [79,80] ;
- le Chlore : concernant le chlore, il est considéré comme un contaminant après déposition lors du procédé de dépôt par couches atomiques (ALD) pendant lequel sont utilisés des précurseurs HfCl_4 .

L'incorporation de l'azote, du fluor et du chlore a été étudiée en les introduisant à différentes positions :

- En position substitutionnelle :
 1. un atome de chacune de ces espèces est introduit à un site lacunaire neutre (substituant une lacune d'oxygène),
 2. chaque impureté est incorporée en un site substitutionnel (substituant un atome d'oxygène) proche d'une lacune d'oxygène neutre,
 3. chaque impureté est incorporée en deux sites substitutionnels (substituant deux atomes d'oxygène) proches d'une lacune d'oxygène neutre.
- En position interstitielle :
 4. chaque atome est introduit dans un système sans lacune à un site interstitiel
 5. dans un système avec lacune à un site interstitiel proche de la lacune d'oxygène neutre,
 6. dans un système avec lacune à un site interstitiel loin de la lacune d'oxygène neutre.

Le résumé des effets en fonction de la position de chacun de ces atomes est donné dans le Tableau 9.

	N	Cl	F
1. En substitution d'une lacune d'oxygène	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Réduction de la bande interdite.	Ne rajoute pas d'état dans la bande interdite. Ne réduit pas la bande interdite.
2. En substitution proche d'une lacune d'oxygène	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Ne réduit pas la bande interdite.	Ne rajoute pas d'état dans la bande interdite Ne réduit pas la bande interdite.
3. Double substitution proche d'une lacune d'oxygène	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Ne réduit pas la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Ne réduit pas la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Ne réduit pas la bande interdite.
4. En position interstitielle dans un système sans lacune	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Ne réduit pas la bande interdite.	Ne rajoute pas d'état dans la bande interdite Ne réduit pas la bande interdite.
5. En position interstitielle proche d'une lacune	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Ne rajoute pas d'état dans la bande interdite Ne réduit pas la bande interdite.
6. En position interstitielle loin d'une lacune	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite au-dessus du haut de la bande de valence. Réduction de la bande interdite.	Rajoute un état dans la bande interdite en-dessous du bas de la bande de conduction. Ne réduit pas la bande interdite.

Tableau 9 : Description des différentes positions de l'azote (N), du chlore (Cl) et du Fluor (F) et leurs conséquences sur les propriétés du matériau. En vert les situations où les propriétés isolantes du HfO_2 ne seront pas impactées ; en rouge celles où elles seront impactées.

En position substitutionnelle ou interstitielle dans un système avec lacune, l'atome de Fluor va donc permettre de réduire le courant de fuite s'il est assez proche de la lacune (moins de 4,3 Å). Dans un système sans lacune, il ne modifiera pas les propriétés du système.

Enfin, une étude sur la diffusion de ces espèces dans le dioxyde d'hafnium a été réalisée, montrant que le fluor s'incorpore mieux que l'azote (voir Figure 58).

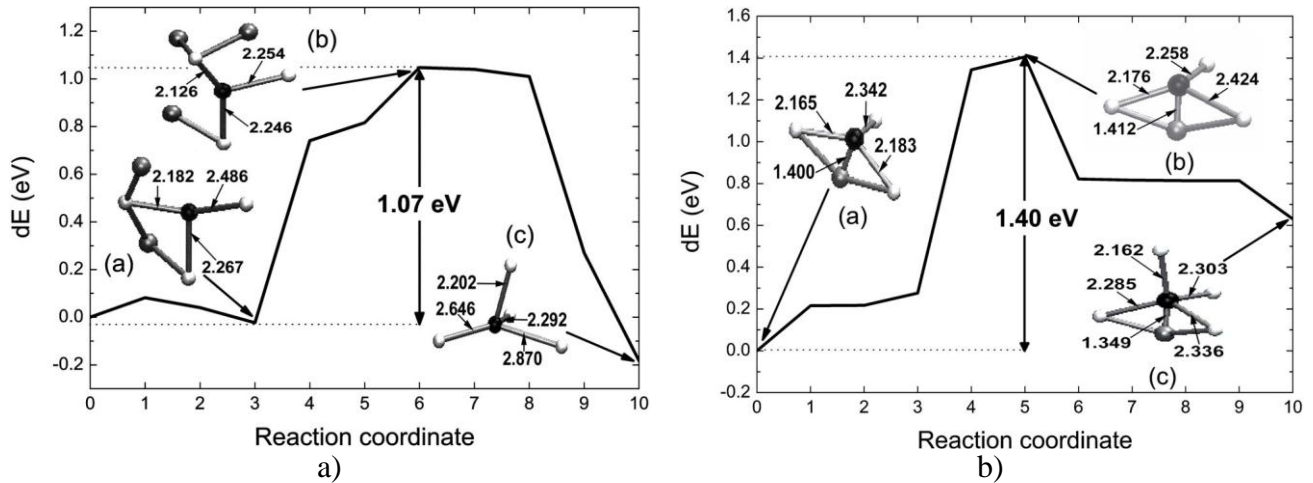


Figure 58 : Chemin de migration d'un atome de a) Fluor et b) Azote. Les longueurs de liaison indiquées sur les configurations atomiques sont en Angström. Les atomes d'oxygène sont en blanc, ceux d'hafnium en noir et le fluor et l'azote en noir.

II.5 Ingénierie des interfaces à l'échelle atomique

Dans cette partie, nous ne travaillons plus à construire l'interface à partir du dépôt comme fait dans la partie II.3, mais nous construisons l'interface à la main afin d'évaluer les barrières énergétiques entre les matériaux, c'est-à-dire l'alignement de bandes des matériaux à partir de calculs *ab initio*. Ici, nous nous sommes particulièrement concentrés sur l'interface HfO₂/SiO₂, ses propriétés et l'influence que peuvent avoir les défauts et les dopants à cette interface sur cet alignement de bandes, afin de pouvoir le calibrer. Ce travail a été réalisé pendant les deux années de post-doctorat réalisé par Abram Van Der Geest (voir parties I.3.3 et I.4.1.5).

Une partie des résultats obtenus sont présentés dans [A24]. En liaison avec les expérimentateurs du CEA-DRT-LETI, les dopants étudiés sont l'aluminium (Al), le lanthane (La) et le magnésium (Mg). On cherche à évaluer le décalage de bande (VBO pour «Valence Band Offset») entre le HfO₂ et le SiO₂. Ce calcul s'effectue en deux étapes :

1. On calcule en DFT le potentiel macroscopique en fonction de la distance perpendiculaire à l'interface
2. En considérant que les matériaux sont dans leur état massif suffisamment loin de l'interface, on utilise la différence d'énergie entre le potentiel électrostatique du massif et la bande de valence de chaque matériau pour évaluer VBO. Ici, l'utilisation de la DFT seule entraîne des erreurs dues au problème d'évaluation de la bande interdite (voir parties II.2.2 et II.2.3). Un calcul G_0W_0 est alors réalisé afin de corriger ces erreurs.

VBO à l'interface, VBO_{int} , est alors calculé de la façon suivante :

$$E_{v,i,int} = V_{int,i} + (S_i + \Delta_{GW,i})$$

$$VBO_{int} = E_{v,HfO_2,int} - E_{v,SiO_2,int}$$

$$VBO_{int} = (S_{HfO_2} + \Delta_{GW,HfO_2}) - (S_{SiO_2} + \Delta_{GW,SiO_2}) + \Delta V$$

Où $V_{int,i}$ est le potentiel électrostatique du matériau i à l'interface, S_i est la différence d'énergie entre la bande de valence et le potentiel électrostatique pour le matériau massif i obtenu en DFT, $\Delta_{GW,i}$ est la correction G_0W_0 à l'énergie de la bande de valence, $E_{v,i,int}$ est l'énergie de la bande de valence du matériau i à l'interface et enfin ΔV est la marche de potentiel qui peut être approximée au 1^{er} ordre comme un dipôle localisé à l'interface, défini par la densité de charge et l'espacement d à l'interface (voir Figure 59)

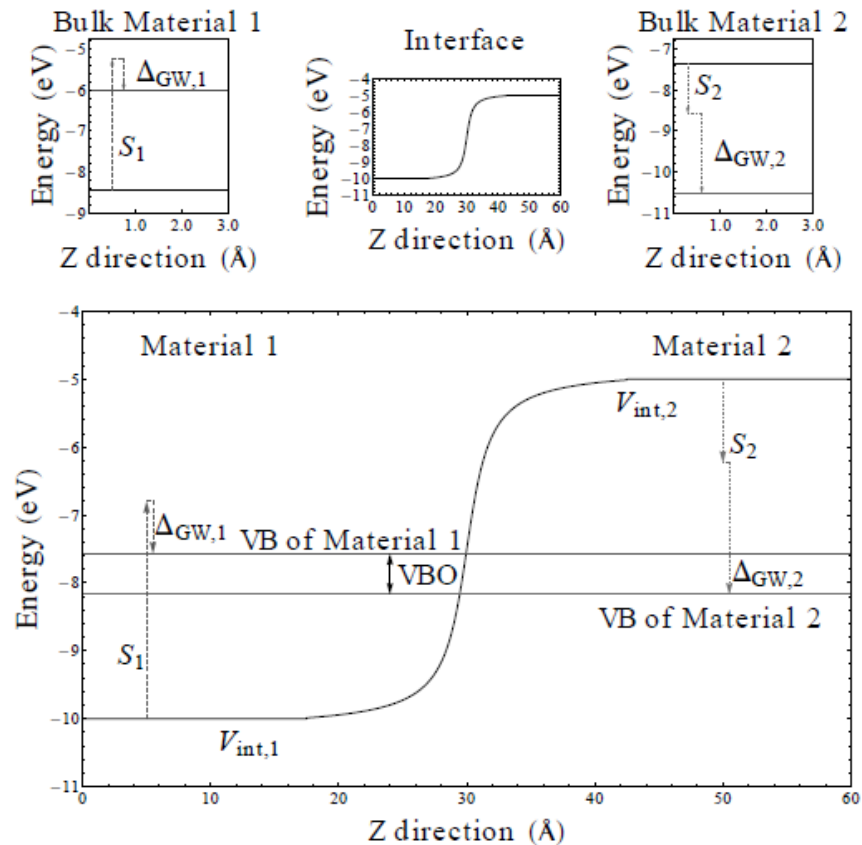


Figure 59 : Les trois encarts montrent les trois composantes (à gauche et à droite : différence d'énergie entre la bande de valence et le potentiel électrostatique pour chacun des matériaux massifs, au milieu : le potentiel électrostatique du matériau i à l'interface) combiné dans la figure principale afin de déterminer le décalage de bande VBO.

Pour appliquer cette méthode, nous devons construire des interfaces modèles, sachant qu'expérimentalement la structure atomique de l'interface HfO_2/SiO_2 est inconnue. Comme cela est justifié dans [A24], nous avons utilisé la phase monoclinique de HfO_2 et la phase cristobalite de la silice. A partir de là, nous avons généré deux modèles (A) pour une interface $HfO_2(001)/SiO_2(101)$ et (B) pour une interface $HfO_2(\bar{1}01)/SiO_2(\bar{1}10)$ (Figure 60) et nous avons

obtenu des valeurs de VBO en bon accord avec les expériences de spectroscopie de photoélectrons X (XPS), qui donnent un intervalle de VBO de 1,0 à 1,9 eV [81,82].

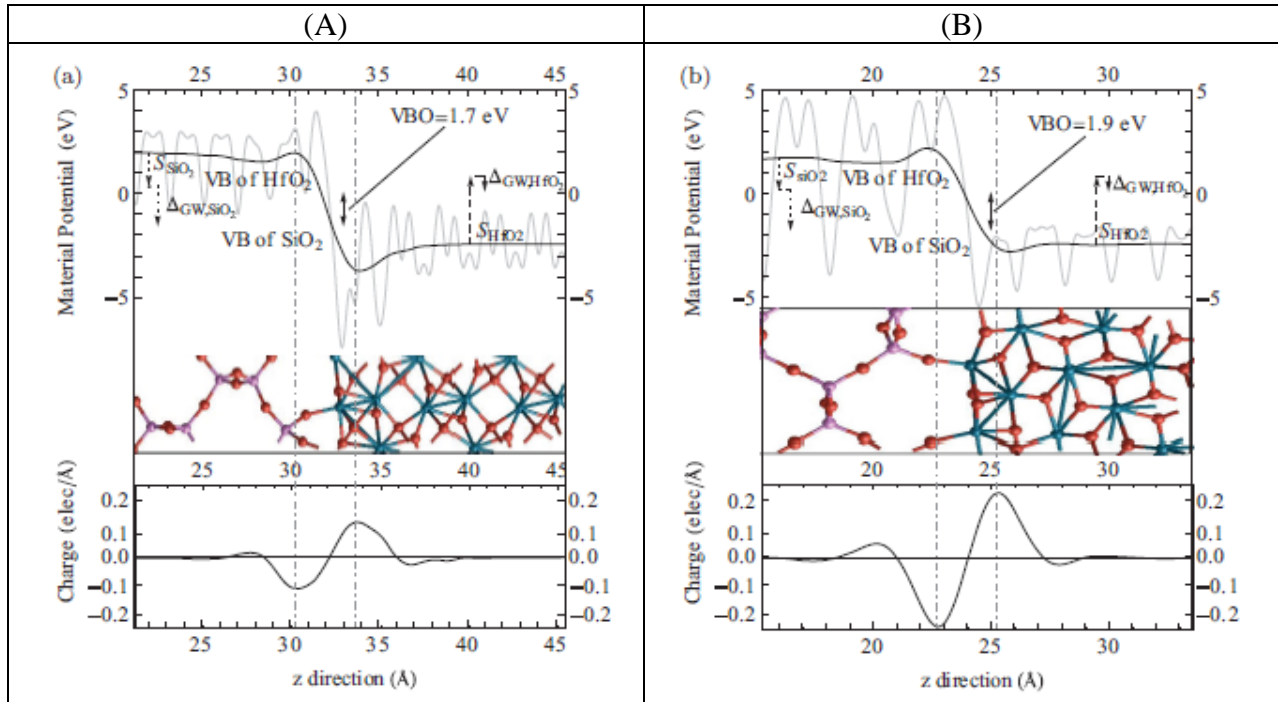


Figure 60 : Au milieu : Interfaces modèles générées en *ab initio* (A) : HfO₂(001)/SiO₂(101) et (B) : HfO₂(101)/SiO₂(110) avec en haut : leur potentiel électrostatique (en noir le macroscopique et en gris le microscopique) et en bas la variation de la densité de charge à l'interface. Les atomes d'Hafnium sont en bleu, ceux d'Oxygène en rouge et ceux de Silicium en violet.

A partir de ces interfaces, nous avons pu regarder l'effet sur VBO de la présence des dopants La, Al et Mg en position substitutionnelle de Hf ou de Si (Figure 61 et Figure 62) et étudier les niveaux introduits par les défauts dans la densité d'état du matériau (Figure 63).

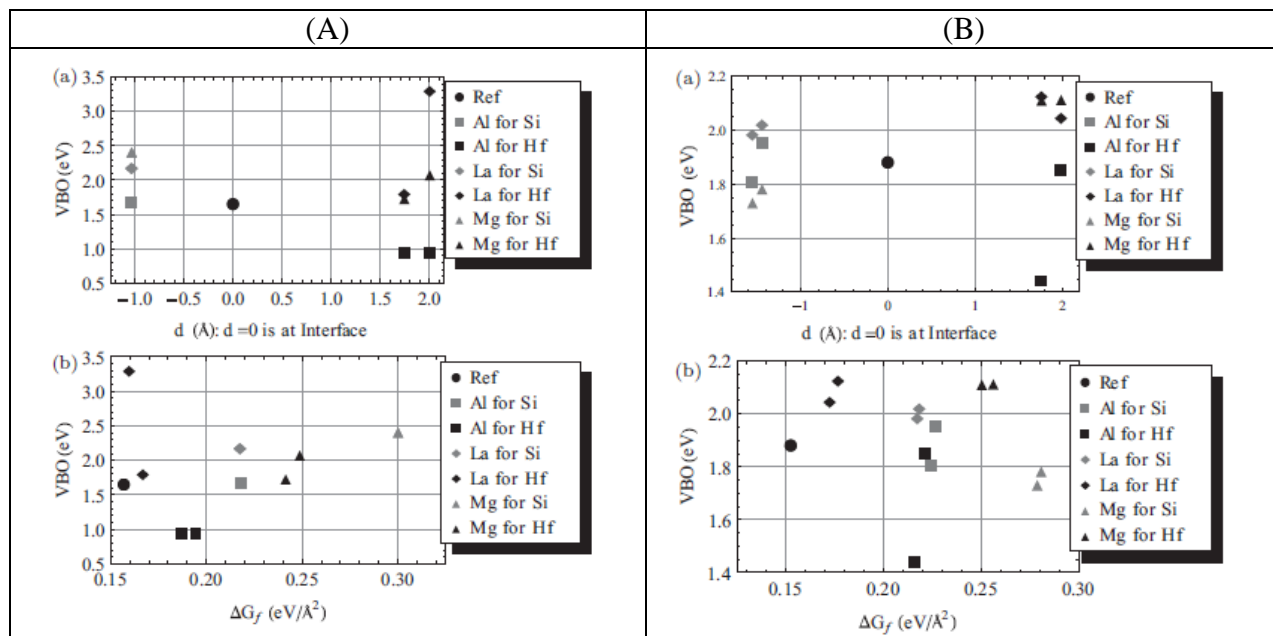


Figure 61 : Représentation schématique des différences de VBO pour les deux interfaces étudiées (A) et (B) en fonction de la distance à l'interface (courbes (a)) et de l'énergie de formation (courbes (b)). Le système de référence est l'interface sans dopants.

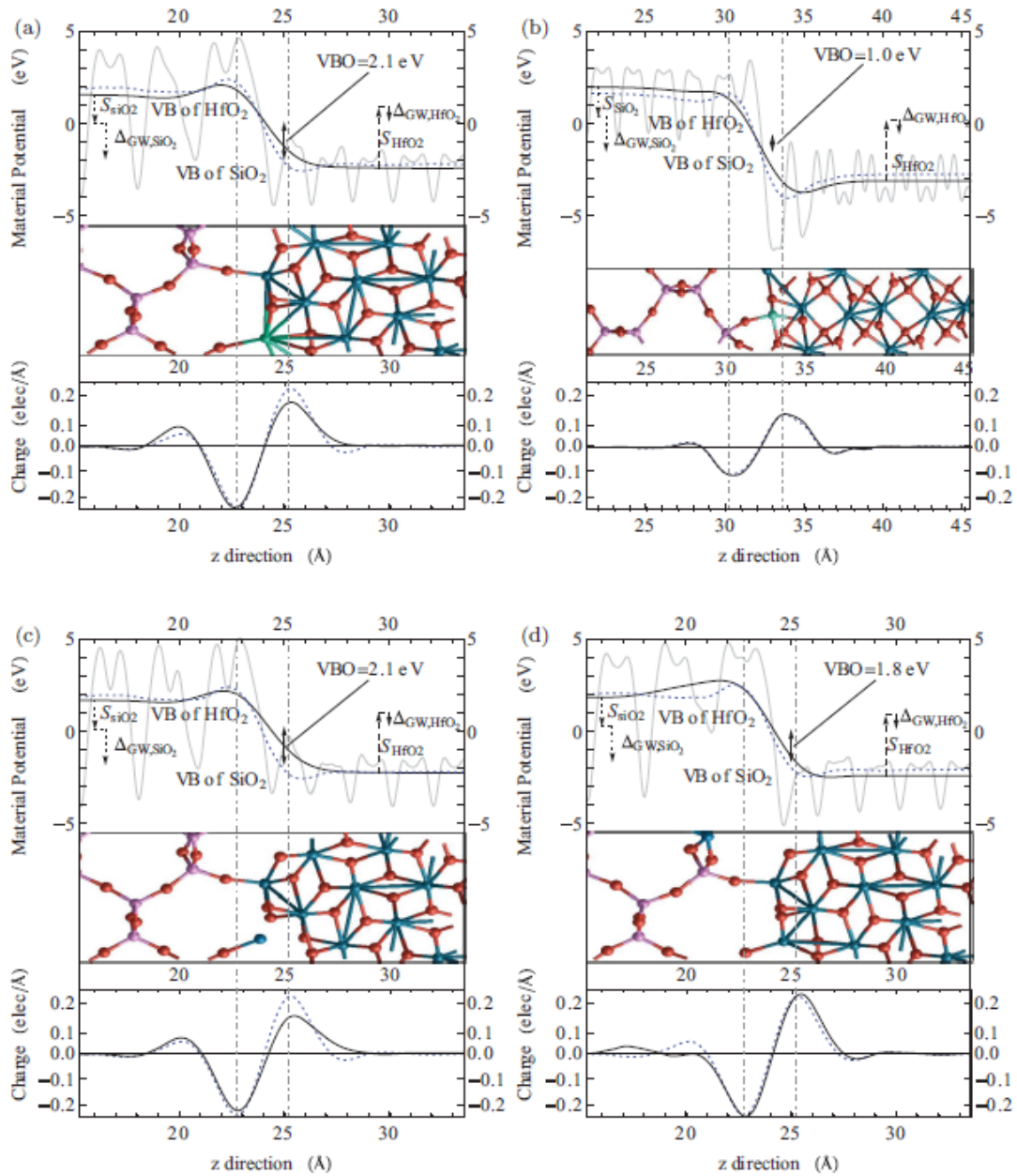


Figure 62 : Pour toutes les courbes : au milieu : Interfaces modèles générées en *ab initio*, en haut : leur potentiel électrostatique (en noir le macroscopique et en gris le microscopique) et en bas la variation de la densité de charge à l'interface. Les courbes sont faites pour des dopants en positions substitutionnelles (a) La pour Hf dans le système (B) , (b) Al pour Hf dans le système (A), (c) Mg pour Hf dans le système (B), (d) Mg pour Si dans le système (B).

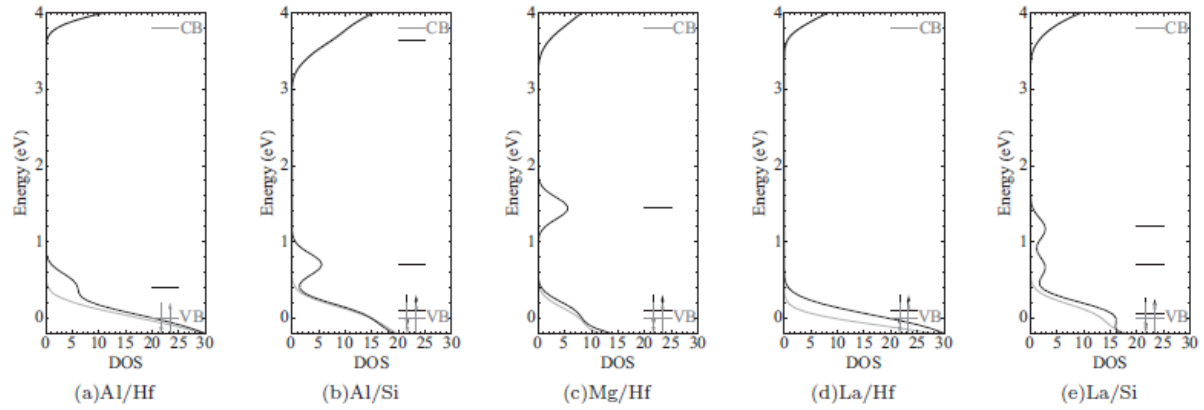


Figure 63 : Densité d'états pour le spin up (en noir) et spin down (gris) pour des dopants en positions substitutionnelles (a) Al pour Hf dans le système (A) (b) Al pour le système (B) (c) Mg pour Hf dans le système (A) et La pour Hf dans le système (B). Le haut de la bande de valence est décalé à 0 eV

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire, j'ai pu retracer mes recherches effectuées dans un laboratoire du Département de Conception et Réalisation des Expérimentations (DCRE) du CEA-DAM-DIF. Arrivé en 2002 au DCRE, j'y ai développé une activité en simulation à l'échelle atomique dans le cadre des études menées sur le durcissement aux irradiations des composants micro et optoélectroniques. Pour cela, j'ai commencé à travailler avec les chercheurs de ce groupe qui réunissait très majoritairement des expérimentateurs spécialistes de ce domaine. J'ai ensuite pu développer cette activité en montant des collaborations avec des instituts français, comme le CNRS/LAAS à Toulouse, le LabHC de l'université de Saint-Etienne ou encore le CEA-LETI à Grenoble, et étrangers comme l'université de Rutgers aux Etats-Unis ou le CNR-IOM de Trieste en Italie. Ces collaborations se sont concrétisées au fil des années par des articles, la participation commune à des workshops et des conférences ainsi qu'à leur organisation, la soumission de projets nationaux (ANR) et européens et la création d'Equipes de Recherche Commune (ERC). Tous ces éléments m'ont permis de mettre en place un cadre sur lequel s'appuieront mes activités de recherche à court et moyen termes. Trois domaines complémentaires sont clairement identifiés, correspondant aux trois axes de collaboration mis en place :

- La croissance de couches minces et le calcul multi-échelle pour les procédés de fabrication en microélectronique,
- L'ingénierie des interfaces dans les composants électroniques,
- La caractérisation des défauts dans les matériaux pour le durcissement des composants.

Le premier axe, mené en collaboration avec le CNRS-LAAS de Toulouse, a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de base de la formation des interfaces oxydes-semiconducteurs pour les composants microélectroniques. Les deux types de procédés de fabrication étudiés sont l'oxydation thermique pour la croissance de silice amorphe sur silicium et le dépôt par couche atomique (« ALD » pour « Atomic Layer Deposition ») d'oxyde à forte constante diélectrique sur silicium. Lorsque ces travaux ont commencé, la plupart des calculs à l'échelle atomique était réalisée en *ab initio* ou en dynamique moléculaire classique à partir de modèles d'interface construits manuellement. Si cela permettait de recouper certaines grandeurs physiques calculées avec les caractérisations expérimentales d'interfaces, ces approches ne décrivaient pas les premières étapes du dépôt et leurs résultats n'étaient donc souvent pas directement applicables par les expérimentateurs à leur procédé de fabrication. Par conséquent, seule une investigation des réactions fondamentales se déroulant à l'échelle atomique à partir de la première molécule déposée sur le substrat pouvait aider à une meilleure compréhension des phénomènes.

Pour rompre avec les approches conventionnelles, nous avons fixé nos objectifs par rapport aux besoins des expérimentateurs :

- Optimisation de la cinétique de croissance,
- Compréhension de la formation des défauts à l'interface,
- Guérison des défauts,

- Réduction de la contamination des couches par des précurseurs ou des impuretés.

Pour cela, nous avons été amenés à associer des méthodes quantiques basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et une approche Monte Carlo Cinétique. Les méthodes quantiques DFT sont les plus précises mais restent limitées en tailles et en temps caractéristiques. A contrario, les techniques de type méthodes Monte-Carlo peuvent atteindre les échelles d'espace et de temps d'intérêts pour l'expérimentateur, mais nécessitent l'identification des phénomènes physico-chimique se déroulant au cours du procédé étudié. A partir de là, notre stratégie a été d'exploiter en parallèle ces deux types de code mais en les gardant toujours liés entre eux et avec les données venant des expérimentateurs, afin d'améliorer la compréhension à l'échelle atomique tout en restant réaliste. Il s'agit aussi de limiter le nombre de calculs DFT, qui restent assez lourds, en exploitant au maximum les possibilités du code Monte Carlo. Cette approche originale et ambitieuse s'est concrétisée au travers d'une série d'études mêlant calculs *ab initio*, développement de codes Monte Carlo Cinétique et échanges avec des expérimentateurs travaillant sur le dépôt de couches minces pour la microélectronique comme Yves Chabal de l'université de Rutgers et Gilles Dujardin du Laboratoire de Photophysique Moléculaire et les technologues du CEA-LETI. Ces études ont notamment permis de développer deux codes Monte Carlo Cinétique : OXCAD pour l'oxydation thermique et HIKAD pour l'ALD avec leurs bases de données de calculs *ab initio*. Pour construire ces codes, il a fallu mettre en place notre algorithme Monte-Carlo Cinétique en temps continu basé sur réseau dans les deux cas particuliers étudiés, construire notre système cristallographique, définir une dynamique temporelle, optimiser et filtrer les différents événements afin d'intégrer les mécanismes calculés en *ab initio*. Ces codes et leurs calculs *ab initio* associés ont pu aider à la compréhension des premières étapes du procédé de fabrication en mettant en évidence, entre autres, les configurations atomiques nécessaires à la croissance et, dans le cas de la silice, à son amorphisation, la formation des défauts, le rôle des précurseurs ou encore le caractère exothermique de la réaction d'oxydation du silicium.

Aujourd'hui, nous pouvons considérer qu'une première étape est franchie dans la mise en œuvre de notre approche multi-échelle. Au-delà de cette première étape, le champ reste ouvert suivant au moins deux orientations :

- Utilisation des acquis méthodologiques à de nouvelles applications d'intérêt technologique,
- Ouverture de l'approche associant DFT et technique de Monte Carlo à des combinaisons plus complexes, en ajoutant des techniques existantes ou à inventer.

Sur le plan des applications d'intérêt technologique, les sujets déjà abordés - oxydation de Si et dépôt des matériaux à forte constante diélectrique - sont encore loin d'être élucidés. Alors que la question de la germination des îlots de SiO₂ et celle de la formation de structures locales avec une symétrie hexagonale semblent avoir été résolues, le problème de la croissance de ces îlots, aboutissant à la formation des couches amorphes, reste encore posé. La démarche adoptée jusqu'ici sera entreprise pour le dépôt successif de molécules d'oxygène en grand nombre. Nous avons déjà amorcé cette étude en introduisant des simulations en dynamique moléculaire, en supplément des calculs DFT et de la technique de Monte Carlo.

Concernant les matériaux à forte constante diélectrique, la simulation du dépôt des couches minces de HfO_2 et ZrO_2 a été achevée, mais de nombreux cas restent encore à étudier. En particulier :

- Les oxydes d'aluminium qui sont largement utilisés dans la fabrication des mémoires,
- Les oxydes de magnésium qui sont appelés à jouer un rôle important en spintronique,
- Les oxydes de lanthane qui sont amenés à remplacer les oxydes de hafnium dans le futur proche,
- Les oxydes complexes, mélangeant l'azote et le silicium à HfO_2 , qui présentent une structure amorphe,
- L'oxydation de nouveaux substrats de la microélectronique comme les matériaux III-V, le germanium et les alliages SiGe, réputés pour leur mobilité élevée et/ou la rapidité des composants fabriqués.

Sur le plan des développements méthodologiques, deux approches sont en cours d'évaluation et constituent des points importants de notre activité future :

- L'association de la Dynamique Moléculaire, en particulier la Dynamique Moléculaire quantique, aux calculs DFT conventionnelle et aux techniques de Monte Carlo,
- Le développement d'une méthode de Monte Carlo hyperthermique qui est une approche intermédiaire entre la technique de Monte Carlo classique et la Dynamique Moléculaire. Cette approche permet d'accéder à des trajectoires atomiques approchées avec un temps de calcul minimal.

Parmi ces applications, plusieurs sont susceptibles de faire appel à une nouvelle technique expérimentale, appelée ALDO pour «Atomic Layer Deposition and Oxidation », qui combine l'oxydation et le dépôt par couche atomique. Même si cette technique est fondamentalement différente des deux méthodes au niveau expérimental, la simulation du procédé peut être parfaitement réalisée à partir des approches dont nous disposons.

Concernant l'approche Monte Carlo hyperthermique, la description des dépôts par oxydation thermique et ALD nécessite l'introduction de nouveaux phénomènes afin de dépasser le stade des premières couches déposées. Notamment, le point dur pour l'oxydation thermique est le fait que les réactions sont particulièrement exothermiques, ce qui semble jouer un rôle important dans l'incorporation des atomes d'oxygène dans la couche de silicium et dans l'amorphisation de la silice amorphe. Le développement de l'approche Monte Carlo hyperthermique pourra s'avérer intéressant pour application à de nouvelles thématiques de notre laboratoire comme les matériaux énergétiques ou les problèmes de déplacement atomique dû aux radiations, thématiques que nous souhaitons développer à l'avenir.

Dans le deuxième axe, il s'agit de se concentrer sur les interfaces utilisées dans les technologies en cours de développement au CEA-LETI au travers de l'exploration à l'échelle atomique des propriétés électriques d'interfaces d'oxydes défectueux. Notre objectif principal dans cet axe est la compréhension des problèmes de fiabilité dans les composants. Pour ces études, nous nous sommes placés dans le cadre de la DFT et au-delà en utilisant la méthode G_0W_0 afin d'obtenir des valeurs de décalage de bandes associés à des travaux de sortie effectifs

dans la même gamme de valeur que celle observée expérimentalement. L'évolution des méthodes à N corps de type GW a permis l'application de ces théories à des problèmes appliqués.

A l'intérieur de ce cadre, nous avons généré des modèles d'interface pour examiner :

- Les décalages de bandes dus à un défaut, comme la lacune d'oxygène à l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$,
- Les effets de la substitution du défaut par des impuretés ou des dopants,
- La stabilité dans le temps de ces défauts et dopants dans des oxydes sous-stœchiométriques, par l'étude de leur migration.

Nous avons aujourd'hui démontré l'intérêt de ces méthodes pour des applications technologiques, notamment pour la réalisation des composants. Le défi qui nous attend est la construction de base de données en microélectroniques, en complément des méthodes de caractérisation physico-chimique (XPS EELS, TEM,...) et électrique expérimentales, utilisées habituellement. Cet effort continuera dans les années qui viennent avec la mise en place d'une approche couplée expérience-simulation avec le LETI. En outre, les études devront prendre en compte l'arrivée de nouveaux matériaux comme le Germanium ou les III-V.

Pour le troisième axe, il s'agissait d'améliorer la caractérisation des défauts générés sous irradiation dans les oxydes. Pour cette tâche, nous nous sommes principalement concentrés sur les défauts dans la silice amorphe, qui est le matériau d'intérêt pour l'étude du durcissement des fibres optiques. Ce travail, mené en collaboration étroite avec le LabHC de l'université de Saint-Etienne, a pour objectif principal de compléter les bases de données expérimentales existantes en évaluant les propriétés structurales, électroniques et optiques des défauts dans la silice amorphe, pure et dopée.

Lorsque ces travaux ont démarré, la plupart des calculs étaient réalisés :

- Soit par des méthodes de clusters ou de clusters entourés qui permettent d'accéder assez directement aux propriétés optiques mais qui interdisent une bonne description du milieu amorphe et l'introduction de multiples dopants ou impuretés,
- Soit par des calculs à cellule périodique dans le cadre de la DFT, empêchant toute évaluation correcte de la bande interdite et donc des propriétés optiques.

Pour dépasser cet état de l'art, notre but a été de pouvoir utiliser des supercellules périodiques afin de bien décrire le milieu amorphe et de pouvoir faire varier le dopage avec des méthodes de perturbation à plusieurs corps (MBPT) permettant une bonne évaluation des excitations électroniques, de la bande interdite et des propriétés optiques. Or, au début de notre étude, la plupart des codes MBPT ne pouvait pas traiter des cellules aussi grandes que celles nécessaires à la description d'un amorphe et d'un défaut. Pour cela, nous avons donc soutenu le développement du code SaX réalisé en Italie par l'université de Modène et le CNR-IOM de Trieste.

Ce code MBPT, spécialement dédié aux calculs utilisant des supercellules, a tout d'abord été validé sur le calcul de l'absorption optique d'un défaut modèle, la lacune d'oxygène neutre dans la silice pure (SiODC). Il a permis d'expliquer le cas particulier de la lacune d'oxygène neutre dans la silice dopée Germanium (GeODC). Pour les défauts dans la silice dans le cadre du durcissement des fibres optiques, la faisabilité du calcul des propriétés optiques des défauts est

aujourd'hui bien démontrée à partir des résultats obtenus sur les défauts de type ODC dans la silice pure et dopée germanium.

Avec les outils déjà élaborés et validés dans la thématique sur les défauts dans les matériaux, nos activités de recherche se poursuivront suivant les deux axes :

- Application des outils à des cas d'intérêt technologique,
- Développements méthodologiques au niveau du code GW/BSE SaX, qui se poursuivra afin de le rendre encore plus performant.

Dans cet axe, les développements méthodologiques seront intimement liés aux applications. L'objectif pour le futur proche est double :

- Calculer les propriétés optiques par des calculs GW/BSE de défauts chargés (c'est-à-dire possédant un électron non apparié) qui sont particulièrement important dans le cas de matériau sous irradiation,
- Etudier l'influence d'autres dopants que le germanium sur les propriétés des défauts ponctuels afin de continuer à construire une base de données de défauts.

Pour le premier point, un travail important d'amélioration et d'optimisation du code SaX est en cours au travers de la prise en compte du couplage spin-orbite et des effets de la charge portée par les défauts. Pour le second point, une série de calculs en dynamique moléculaire *ab initio* seront nécessaires afin de générer des cellules de silice amorphe contenant différentes concentrations de dopants.

Un point important au niveau de l'approche couplée expérience-simulation concerne la prise en compte des phénomènes d'interactions entre les différents dopants et impuretés présents dans les différentes couches de silice constituant les fibres optiques. Ce type d'études a commencé sur les échantillons canoniques côté caractérisations expérimentales et devra donc être complété par la simulation numérique. La détermination de corrélation entre les différentes propriétés structurales, énergétiques et optiques de la silice nécessitera un traitement par des outils de mathématiques statistiques à cause de la nature amorphe de la silice. Cette étude statistique est rendue possible par la grande taille des supercellules utilisées dans les simulations. En effet, cette grande taille nous permet de distribuer les défauts en diverses positions, avec des environnements différents, ce qui est le cas dans un matériau amorphe réel. L'étude statistique portera alors sur un ensemble relativement important de configurations à l'échelle atomique.

Afin de compléter les données sur les défauts, deux nouvelles caractéristiques seront étudiées en plus des propriétés structurales, électroniques et optiques. Il s'agit du temps de vie des défauts au travers de l'étude de leur diffusion et de la signature par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) théorique de la configuration de défauts. Pour ce dernier point, nous travaillons en collaboration avec le CNR-IOM de Trieste pour la partie théorique et l'université de Palerme pour la partie expérimentale.

Enfin, au travers d'une collaboration avec l'école Polytechnique de Bari et l'université de Nova Gorica (voir II.1.4), une réflexion a été entamée sur le développement d'un code à plus

grande échelle pouvant simuler la transmission de la lumière en fonction des défauts présents. Tous les calculs effectués sur la silice pour les fibres optiques pourront servir aux études de durcissement pour l'électronique pour les composants à base de silice. Le code SaX sera utilisé aussi pour l'étude des oxydes à forte permittivité pour la microélectronique comme le dioxyde d'hafnium.

Mon bilan et mes perspectives de recherche sont regroupés autour de trois thématiques qui sont très complémentaires. En effet, elles s'intéressent toutes à deux problématiques fondamentales d'une grande importance, à l'heure actuelle, dans notre communauté du calcul à l'échelle atomique : le dépassement de la DFT pour une meilleure description de la structure électronique et la remontée des échelles à partir des calculs quantiques.

De plus, travailler sur des thématiques différentes m'a beaucoup appris du point de vue technique puisque j'ai été amené à utiliser et adapter différentes méthodes à l'application d'intérêt. Par rapport, à mon travail de thèse au cours duquel j'avais travaillé sur la DFT et la dynamique moléculaire *ab initio*, j'ai dû développer mes compétences dans de nouveaux domaines théoriques comme les méthodes de perturbation à plusieurs corps de type GW/BSE et Monte Carlo Cinétique. J'ai aussi participé, soutenu et aidé aux développements de codes de calculs sur ces deux thématiques.

Etant le seul théoricien sur ces thématiques dans mon laboratoire, j'ai dû faire preuve à la fois d'une grande autonomie et d'un grand sens de l'échange avec les expérimentateurs et les autres groupes. Tout au long de mon travail, j'ai énormément progressé en travaillant en contact permanent avec des expérimentateurs et des technologues. Mon objectif a toujours été de coupler expériences et simulations au travers de réalisation de calculs théoriques et d'expériences dédiées, tout en continuant à faire avancer les codes et la théorie.

Au cours de mes activités de recherche, j'ai été amené à encadrer et diriger des jeunes chercheurs, et je les ai encouragés à valoriser leurs travaux par des publications ou des présentations en conférence. Cet aspect de mon action m'a particulièrement motivé, car il m'a permis de confronter au quotidien mes idées à celles d'esprits neufs, motivés et curieux. De même, j'ai eu beaucoup de plaisir à donner des cours sur mon domaine à des étudiants pas toujours spécialistes des méthodes *ab initio*.

Parallèlement à l'encadrement des doctorants et post docs, j'ai établi de nombreuses collaborations, informelles ou bien formalisées par des conventions. Dans les années qui suivront, je continuerai à poursuivre mes travaux de recherche décrits ci-dessus dans le cadre des équipes de recherche commune (ERC) avec l'université de Saint-Etienne d'un côté et le LAAS, le LETI, l'INPT et l'ONERA de l'autre. Je m'y attacherai aussi à développer d'autres collaborations aussi bien au niveau national qu'international.

Enfin, au-delà des acquis scientifiques et techniques, j'ai aussi participé à la direction d'équipe et à la gestion de la recherche. Sur le plan hiérarchique, mes activités transverses dans le laboratoire et mes qualités personnelles m'ont amené à prendre par deux fois la direction du laboratoire afin de pallier à l'absence d'un chef de laboratoire. J'ai donc eu la chance de pouvoir suivre et accompagner sur une période assez longue l'ensemble des études menées dans le laboratoire. Ceci m'a donné une vue globale des actions menées et un rapport très enrichissant

aux tâches plus administratives et managériales. Mon objectif principal étant la recherche, je suis revenu à la technique mais je reste aujourd'hui suppléant au chef de laboratoire. Je compte mettre à profit cette expérience pour valoriser, dans le futur, mes actions de direction de la recherche.

ANNEXE Sélection de publications classées par thèmes.

ANNEXE I.1. Les procédés de fabrication en microélectronique

A. Hemeryck, A.J Mayne, N. Richard, A. Estève, Y. J. Chabal, M. Djafari Rouhani, G. Dujardin et G. Comtet, « *Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during initial O₂ oxidation of Si(100)-(2x1)* », The Journal of Chemical Physics **126**, 114707 (2007).

A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani, et Y. J. Chabal, « *Fundamental steps towards interface amorphization during silicon oxidation: Density functional theory calculations* », Physical Review B **79**, 035317 (2009).

A. Estève, M. Djafari Rouhani , A. Dkhissi , C. Mastail , G. Landa , A. Hemeryck et N. Richard, « *Logiciel Hikad : modéliser l'organisation atomique durant la croissance de HfO₂ sur silicium* », Techniques de l'Ingénieur, re123, avril 2009.

Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during initial O₂ oxidation of Si(100)-(2×1)

A. Hemeryck

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, 7 Avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, France

A. J. Mayne

Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire, CNRS, Université de Paris-Sud, Bâtiment 210, 91405 Orsay, France

N. Richard^{a)}

CEA-DIF, BP 12 91680 Bruyères-le-Châtel, France

A. Estève

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, 7 Avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, France

Y. J. Chabal

Laboratory for Surface Modification, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854

M. Djafari Rouhani

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, 7 Avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, France

G. Dujardin and G. Comtet

Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire, CNRS, Université de Paris-Sud, Bâtiment 210, 91405 Orsay, France

(Received 17 October 2006; accepted 16 January 2007; published online 21 March 2007)

First principles calculations and scanning tunneling microscopy studies of the oxidation of Si(100)-(2×1) surfaces by molecular oxygen reveal that the surface silanone (O)(Si=O) species is remarkably stable, constituting the key intermediate for initial oxidation. The propensity for oxygen to remain within the top surface layer as opposed to incorporating within Si–Si backbonds is surprisingly high. This resistance to incorporation into a cubic lattice even at higher coverages could be a factor to facilitate surface amorphization in subsequent steps. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2566299]

I. INTRODUCTION

Silicon oxidation represents a model system to investigate the pathways for oxygen incorporation into and amorphization of a crystalline lattice because it leads to the formation of a crystalline/amorphous interface with extremely few electronic defect states. Controlling semiconductor oxidation and understanding the origin of morphological changes upon oxidation are critical for future nanoengineered structures based on all types of semiconductor substrates (group IV, III-V, etc.). Although the oxidation of silicon has been extensively studied for over 40 years, an atomic level picture remains elusive. Several studies of O₂ oxidation of Si, based on infrared¹ and electron energy loss spectroscopy,^{2,3} UV and x-ray photoemissions,⁴⁻⁶ microscopy,^{7,8} and theory,⁹⁻¹⁶ have suggested specific reaction pathways, all of them involving Si–Si backbond insertion (i.e., with no modification of the cubic framework). However, the uniqueness of any model derived so far re-

mains an issue because the mechanisms for O₂ dissociation and incorporation into Si have not been considered comprehensively enough.

A new element critical to understanding initial oxidation is the recent identification of a specific silanone species (O)Si=O, shown to be a metastable intermediate during O₂ exposure to clean Si(100)-(2×1).¹ This observation, featuring both a surface Si=O (double bond) and an O atom inserted into the associated Si–Si bond of the top double layer, has provided strong evidence that an oxygen molecule does not fully incorporate into the Si network (i.e., does not incorporate both O atoms into Si–Si bonds) over a range of temperatures (80–350 K), and has suggested that oxygen could dissociate on a single Si–Si dimer. Indeed, complete incorporation of oxygen into the Si surface (Si–O–Si bonds) only occurs upon annealing to 500 K. However, this vibrational study has not addressed the mechanism of formation of the silanone species. In particular, it cannot prove that the (O)Si=O occurs on a single dimer because it cannot probe the surface at low enough coverages. Uncovering the pathways to form this rather unusual configuration and the subsequent incorporation of the surface oxygen (Si=O) into

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: +33-1-69-26-55-78; Fax: +33-1-69-26-50-78; Electronic mail: nicolas.richard@cea.fr

the Si are two critical issues to resolve if one wants to understand how the Si–SiO₂ interface is formed.

In this paper, we present a comprehensive theoretical study, based on extensive first principles considerations of possible pathways for O₂ dissociation, and complement these calculations by low temperature scanning tunneling microscopy (STM) studies of O₂ adsorption at very low coverages. We calculate that, while oxygen configurations previously considered theoretically by other groups can occur, the metastable Si=O moiety plays a central role before incorporation of oxygen atoms into Si. Furthermore, by considering a wide range of different initial positions with respect to the surface Si atoms, we find theoretically that the two-oxygen structure, (O)Si=O, is most likely to be formed indicating that the incorporation of oxygen atoms into Si is a complex chemical process where oxygen atoms tend to avoid initially direct insertion into Si–Si bonds of the silicon network. Silanone formation at very low coverages is confirmed by STM studies that clearly show that this particular structure is formed within single dimers. Interestingly, calculations show that from the initial silanone configuration, full oxygen incorporation into Si–Si backbonds (i.e., into the bulk) must be driven by the complex formation of surface Si–O–Si bonds, where the Si atoms are *not* nearest neighbors in the silicon network. This finding is important to understand how silicon oxide eventually forms, and could give insight on oxidation of all semiconductor surfaces.

Previous density functional theory (DFT) calculations of O₂ reaction on Si(100) (Refs. 10, 12, and 15) have stressed that the need for O₂ to undergo a triplet to singlet transition prior to chemisorption is responsible for the poor sticking coefficient observed experimentally.¹⁷ Furthermore, various pathways have been considered^{10,12} for oxygen incorporation involving nondissociative chemisorption. With such configurations, these authors have considered dissociative pathways to fully incorporate oxygen into Si, none of which have reproduced the observed silanone structure, (O)Si=O.¹ We show here (see Fig. 1) that, for all starting configurations including those considered previously, the silanone structure is the most stable intermediate at low coverages and is also the most likely metastable configuration kinetically reachable given all possible O₂ approaches. These results had not previously been reached primarily because incorporation into the Si–Si backbonds (i.e., below the surface) had been thought to be the most energetically favorable configurations and because a limited set of starting configurations was used.

II. METHODS

The calculations are performed using the DFT/plane wave code VASP,^{18,19} using a parametrized generalized gradient approximation.²⁰ The ions are described by ultrasoft pseudopotentials.²¹ The energy cutoff is fixed at 475 eV for the wave function basis set expansions. We take into account spin polarization to properly describe the triplet state of the O₂ molecule before dissociation. All the atomic relaxations are done using the conjugate gradient method. The Brillouin zone is sampled at the Γ point. The energy barriers have been calculated using the nudged elastic band method.^{22,23} The

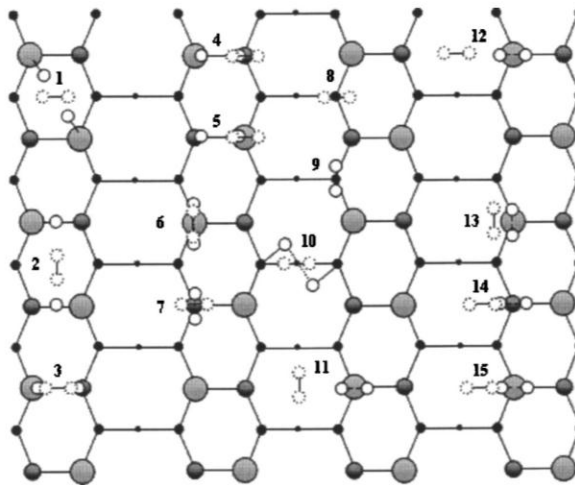


FIG. 1. Top view of a buckled Si(100)- $p(2\times 2)$ surface as used in our calculations. The size of the circles indicates the layer to which the silicon atoms belong. Oxygen atoms are in white and silicon atoms are in gray. The dashed circles represent the starting position of each oxygen molecule for each numbered configuration. The full circles represent the associated structure of oxygen molecules after minimization.

Si(100) surface is then modeled by a periodic cell of a slab consisting of six layers of eight silicon atoms exhibiting four dimer units on its surface, i.e., able to handle the $p(2\times 2)$ reconstruction with a buckling along the dimer row and the buckling alternates along those rows.^{24,25} The $p(2\times 2)$ arrangement is one of the most stable reconstruction of silicon surface and has been stabilized at low temperatures. It is therefore the best model of the clean Si(100) surface, making it possible to test more reaction pathways involving interaction with two neighboring dimer units. The silicon dangling bonds underneath the surface are passivated with hydrogen atoms. The two bottom layers of the Si(100) surface and the hydrogen atoms are kept fixed during relaxations to simulate the bulk, while the top four layers are allowed to reconstruct. A vacuum zone of 10 Å is placed above the slab, giving a cell dimension of $a=b=10.91$ Å and $c=17.91$ Å. As shown in Fig. 2, various positions and orientations of the oxygen molecule above the silicon surface are tested to probe the possible reaction sites. During the reaction, the spin and the orientation of the molecule are allowed to change along the reaction pathway.

III. THEORETICAL RESULTS

In agreement with previous work, we find that the O₂ chemisorption barrier is due to an activation that appears in the triplet state before triplet-to-singlet transition and consider various starting O₂ configurations [with respect to the Si(100)- $p(2\times 2)$ surface] to investigate oxygen incorporation. Fifteen configurations for adsorbed molecular oxygen (1–15 in Fig. 1) are presented, fourteen of which exhibit an “on top” configuration, and one is spontaneously dissociated into two adjacent dimers (2, also considered by Kato *et al.*). Specifically, (i) 11 configurations present partially dissociative chemisorbed states upon a single surface dimer unit with

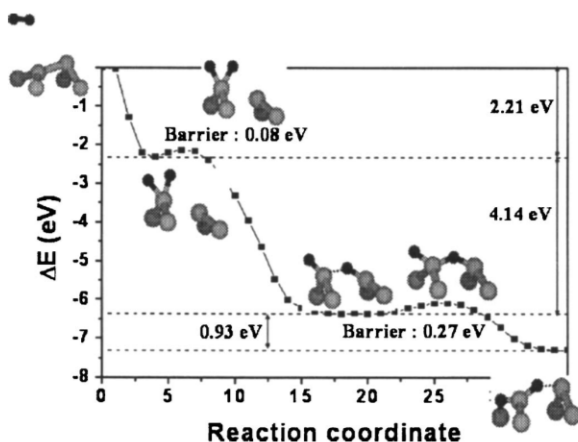


FIG. 2. Energy pathway showing the incorporation of structure 15 (top left) into a stable silanone-type structure (bottom right). The energy is plotted against the reaction coordinates. The line is a guide to the eyes. Some dimer unit structures are given at the main steps of the reaction pathway. Oxygen atoms are in black and silicon atoms are in gray.

8 of them on a single silicon atom, (ii) 3 react within two adjacent dimer units, and (iii) 1 reacts in the channel separating the dimer rows (2 are not shown¹). The probability to reach the positions described in (ii) and (iii) is very low, in agreement with the described “narrow barrierless channel for dissociation” for configuration 2.¹⁰ For instance, a 0.1 Å displacement away from configuration 2 in any direction leads to different end structures where again an on-top oxygen atom can be found. By considering all surface phenomena (chemisorption, migration, and dissociation), our calculations reveal that the hypersurface potential probed by the O₂ molecule is surprisingly “soft” and exhibits multiple equivalent structures with almost no barrier between them. Moreover, they show that the on-top configuration (Si=O or strand) is the critical and dominant intermediate structure essential to oxygen mobility. Hence the term “strand” captures the properties of this key intermediate and will be used in the rest of this paper.

To initiate the incorporation process, we first consider the behavior of a single oxygen atom attached to a surface Si atom (i.e., a strand). We investigate whether this strand can migrate towards the dimer, the backbond sites, or the siloxane sites (the pathways are shown on Table I). We call “siloxane” the position of an oxygen atom forming a Si–O–Si bridge between two adjacent dimers. We find that incorporation into the dimer bond (0.11 eV barrier) is far easier than insertion into the backbond (0.38 eV) and than into the siloxane structure (0.79 eV). We then calculate a complete pathway for generating a silanone species. To do so, the non-dissociated chemisorbed structure 15 is taken as the starting point because it is the most commonly found in Fig. 1 and is trivially reachable from configurations 5–8 and 11–15. The pathway leading to a stable silanone-type structure is detailed in Fig. 2. From the initial nondissociated position of the oxygen molecule on top of a single surface silicon atom, an activation of 0.08 eV is needed to allow the dangling bond of the silicon atom at the opposite side of the dimer

TABLE I. Energy barriers for the incorporation of an on-top oxygen in (1) dimer, (2) backbond, and (3) siloxane structures.

#	1	2	3
E Barrier (eV)	0.11	0.38	0.88
Starting Position			
Final Position			

unit to react with one oxygen atom. This reaction leads to two strands (Si=O), one on each side of the dimer unit with a gain in energy of 4.14 eV. Next, one of these oxygen strands is incorporated by force into the backbond, leading to a silanone structure with an oxygen atom inserted into a backbond with the other oxygen atom attached on top of the silicon atom, as shown in Fig. 2. This process requires a barrier of 0.27 eV and provides an energy gain of 0.93 eV. The total gain of the reaction is then 7.29 eV.

Finally, we calculate several possible end structures obtained after oxygen incorporation, including those considered previously,^{10,12} and summarize the results in Fig. 3. The silanone structure is the most stable at 0.15 eV, more stable than those with oxygen atoms inserted into two adjacent backbonds of the same dimer unit. This finding has a dramatic implication, the further incorporation of oxygen at higher temperature (i.e., at ~500 K when the silanone structure disappears),¹ because it shows that incorporation into the crystalline Si network is unfavorable. It points to the fact that oxygen incorporation process is far more complex than has been proposed in the past, and that a substantial rearrangement of the Si atoms must be required. The driving force for such a structural modification is a key element for network amorphization.

While the above calculations provide a comprehensive and strong support for the silanone structure, the uniqueness

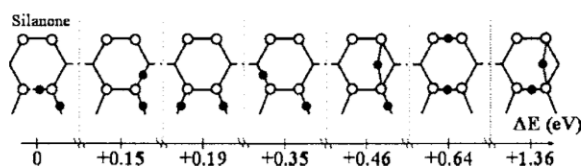


FIG. 3. Relative stability of dimer units containing two inserted oxygen atoms; the silanone structure is taken as a reference. Oxygen atoms are in black and silicon atoms are in white.

of the process still cannot be unambiguously proven. Consequently, experimental studies are critical. Previous IR studies suggested that the silanone structure is preferred, even at reasonably high coverages. But these measurements cannot reproduce the very low coverage conditions addressed theoretically. Therefore, a low coverage STM study was performed.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS: SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

For the STM experiments, as-doped Si(100) samples are cleaned by 1100 °C annealing in UHV to remove the native oxide before its transfer to a standard Omicron variable temperature STM in an UHV chamber operated at 2×10^{-11} Torr. The sample is cooled to 35 or 61 K with a continuous flow liquid helium cryostat attached to the back of the sample by means of a copper braid. The temperature is measured using a silicon diode on the cold block holding the sample. Oxidation of the surface is achieved by backfilling the STM chamber with a fixed quantity of pure O₂ gas (5.0, Air Liquide). Typical exposures of 0.1–0.2 L are obtained by dosing at a pressure of 5×10^{-10} Torr for 200–400 s (corresponding to coverages of 2.0% to 4.4% ML). During oxygen exposure of the surface, the STM tip is retracted by several microns to avoid shadow effects under the tip apex.

STM images are obtained for both filled and empty states by scanning the tip back and forth at –2 and +2 V, respectively, with typical tunneling currents of ~0.5 nA (Fig. 4). Prior to oxygen exposure, three types of defects appear: (1) bright relative to clean dimers for both polarities (labeled *b/b*), (2) dark for both polarities (*d/d*), and (3) dark in the filled states (–2 V) and bright in the empty states (+2 V) (*d/b*), clearly visible in Figs. 4(a) and 4(b). Previous studies using a variety of techniques, including STM,^{26,27} ultraviolet photoemission spectroscopy,²⁸ and time-of-flight scattering and recoiling spectroscopy,²⁹ have shown that some of the *d/d* sites can be due to the adsorption of water on the surface or to missing dimer defects.^{30,31} Indeed, dark islands²⁶ as well as pairs and chains²⁷ have been observed to form. The *b/b* sites correspond to adsorbed impurities such as silicon adatoms,^{32,33} and the *d/b* sites to type *C* defects due to a single missing silicon atom^{32,34} or even the dissociative adsorption of water.^{35–37} Clearly, the density of some of these defects depends in part on the background pressure (Table II gives the statistics both in numbers and as a percentage of a monolayer). These three types of defects are therefore characteristic of the initial “clean” surface.

STM images of the surface after oxidation are shown in Figs. 4(c) and 4(d) where the 2×1 symmetry of dimer rows is clearly visible as well as a number of defects. Each 40×40 nm² image contains about 2800 dimers. A *new type of site* is clearly observed, in addition to the three defect sites described above. Figures 4(e)–4(h) show that this new site appears dark in the filled state images (–2 V) and half dark and half bright in the empty state images (+2 V) (i.e., *d/db*). A careful examination of the images in Figs. 4(c) and 4(d) reveals the existence of two patterns, one exhibiting a dark/bright electron density parallel to the dimer row [Fig. 4(f)],

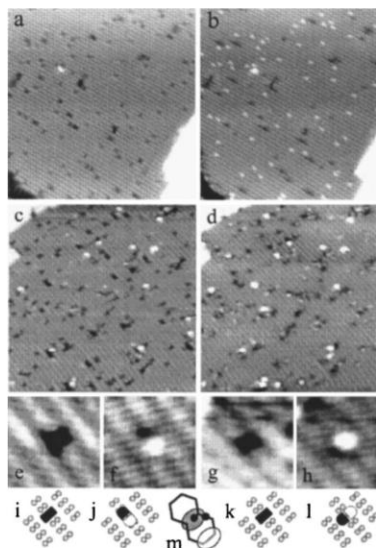


FIG. 4. Four 40×40 nm² STM images of the Si(100)- 2×1 surface at 61 K. (a) and (b) are filled and empty state images of the same area of the surface before oxidation and (c) and (d) after oxidation (0.2 L), respectively. The surface biases were –2 and +2 V, respectively. The tunnel current was 0.5 nA. The four 3.8×3.8 nm² STM images [(e)–(h)] show a close-up of two of the new isolated (*d/db*) sites in the filled [(e) and (g)] and empty states [(f) and (h)]. With respect to the dimer row, the dark/bright electron density is parallel in (f) and perpendicular in (h). The schematic diagrams of each STM image [(e)–(h)] presented in (i)–(l), respectively, indicate the extent of the electron density relative to the silicon dimer rows. (m) shows the silanone structure at double size.

and the other perpendicular to the dimer row [Fig. 4(h)]. The schematic diagrams in Figs. 4(i)–4(l) summarize these observations.

A comprehensive analysis of all the defect sites confirms that at least half of the *d/db* features are new. The rest probably results from oxygen reacting with some of the original *d/b* defects (Table II). Upon oxygen treatment, some of the *d/b* sites disappear becoming either *d/d* or *d/db* sites. The latter *d/db* sites, originating from the reacted *d/b* sites, do not account for all the new *d/db* sites. In fact, a majority of the *d/db* sites can be unambiguously shown to be due to O₂ reaction with clean silicon dimers. For these *d/db* sites, 70% were oriented parallel to the dimer row [Figs. 4(f) and 4(j)] and 30% perpendicular to the dimer row [Figs. 4(h) and 4(l)]. The sticking coefficient for O₂ on clean Si(100) could be estimated by analyzing the density of the new defect sites, yielding $\sim 0.06 \pm 0.04$, in agreement with earlier studies.¹⁷ The large error bar (about 20%) results from the fact that an accurate estimation of the exposure is difficult to obtain due to the experimental conditions. In particular, this large error bar makes it impossible to determine if there is any temperature effect.

We now argue that a majority of the *d/db* sites correspond to *isolated* silanone (O)Si=O structures. Previous experiments on Si(111)- 7×7 surfaces^{6,38–40} have shown that oxygen adsorption modifies the local density of states (LDOS) of the silicon surface. An oxygen atom on top of a Si adatom reduces the LDOS giving a dark site in empty

TABLE II. Showing the number of sites (not clean dimers) observed on the surface before and after oxidation. The surface was exposed to three different quantities of O₂ and two different temperature: 0.1 L (35 K), 0.15 L (35 K), and 0.2 L (61 K)^a.

Clean surface	35 K	% ML	35 K	% ML	61 K	% ML			
<i>b/b</i>	2 ± 1	0.1	4 ± 2	0.1	20 ± 4	0.7			
<i>d/d</i>	55 ± 7	2.0	38 ± 6	1.4	46 ± 7	1.6			
<i>d/b</i>	73 ± 9	2.6	49 ± 7	1.8	81 ± 9	2.9			
Total	130 ± 11	4.6	91 ± 10	3.3	147 ± 12	5.3			
After deposition	0.1 L ^a	% ML	Diff	0.15 L ^a	% ML	Diff	0.2 L ^a	% ML	Diff
<i>b/b</i>	9 ± 3	0.3	7	6 ± 2	0.2	2	27 ± 5	1.0	7
<i>d/d</i>	74 ± 9	2.6	19	55 ± 7	2.0	17	132 ± 11	4.7	86
<i>d/b</i>	39 ± 6	1.4	-34	27 ± 5	1.0	-22	48 ± 7	1.7	-33
<i>d/db</i>	65 ± 8	2.3	65	51 ± 7	1.8	51	63 ± 8	2.3	63
Total	187 ± 14	6.7		139 ± 12	5.0		270 ± 16	9.6	

^aThe errors in the exposures are about 20%, i.e., ±0.02, ±0.03, and ±0.04, respectively. For each exposure, the coverage as a percentage of a monolayer and the difference after oxidation are given in separate columns. For the different sites, the standard error square root of *n* is given.

state images, whereas an oxygen atom in a backbond gives a bright site. Adsorption on a dimer of a Si(100) surface can also modify the electronic structure of a neighboring dimer through an elastic interaction via the substrate.^{41,42} Applying these concepts to our observation, we can compare the characteristics of the new *d/db* sites with the structures in Fig. 3. We find that there are four configurations with an asymmetry parallel to the dimer row. Among all four, the silanone structure, causing a dark feature within the dimer, is clearly *the most stable*; the others are 0.19, 0.46, and 1.36 eV higher in energy. Charge transfer from a neighboring dimer to the oxygen atoms of the silanone group should produce a dark dimer at the position of the silanone group and a bright adjacent dimer on the side where the oxygen is in the backbond giving an asymmetry parallel to the dimer row [Fig. 4(m)]. If we consider the case for the *d/db* site with the asymmetry perpendicular to the dimer row [Fig. 4(h)], there are again four configurations with the silanone structure being the most stable. The others are 0.15, 0.46, and 1.36 eV higher in energy. Thus the silanone structure is the most stable that can explain both the asymmetrical sites observed in the STM images. Although the oxidation of a *d/b* site could also give rise to an asymmetric electron density, in particular, perpendicular to the dimer row, these sites can be identified prior to oxidation and therefore not formed by oxygen reaction.

In general, the interpretation of STM pictures is complicated by the fact that the temperature at which STM observations are made can affect the density of states of adsorbed atoms⁴³⁻⁴⁵ due to the modification of the electron transport in surface states. It is thus possible that, at different temperatures, identical sites might look different or indeed, different sites may look the same as is probably the case of the adsorption of oxygen on the Si(111)-7 × 7 surface (Ref. 40). Despite these uncertainties, the formation of silanone constitutes the best interpretation for the new *d/db* sites observed upon O₂ exposure.

V. CONCLUSIONS

In conclusion, the combination of first principles calculations and low temperature STM data unambiguously shows

that molecular oxygen dissociates on clean Si(100) surfaces both at defect-free dimers as well as at defects. This finding confirms the earlier suggestion of IR absorption studies that the dissociation takes place preferentially on top of a single dimer unit, although dissociation between two adjacent dimer units remains possible along narrow channel pathways (i.e., with a low probability). Full dissociation requires the presence of two proximal dangling bonds, for instance, the two dangling bonds within the same dimer unit. Although the silanone is a metastable structure, it is the *lowest* energy configuration prior to the formation of an oxide and remains stable above room temperature. After O₂ exposure, STM images reveal the presence of a new site on clean silicon dimers, which has an asymmetric density of states at +2 V, in support of the silanone structure (i.e., the lowest energy structure presenting such an asymmetry). Importantly, these results show that the initial formation of oxide does not involve the incorporation of oxygen into Si-Si backbonds (below the top surface plane) of the crystalline Si surface. They therefore suggest that a complex arrangement of surface Si-O-Si involving non nearest neighbor Si atoms must take place to accommodate further oxygen insertion.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank the "Centre de Calcul Recherche et Technologie" of the Commissariat à l'Énergie Atomique," CALMIP, and IDRIS for calculation facilities, the CNRS-NSF (NSF-INT 0341053) and LN3M grants to make this collaboration possible, and NSF (CHE-0415652) for the work done at Rutgers.

¹Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang, and E. Garfunkel, Phys. Rev. B **66**, 161315(R) (2002).

²H. Ibach, H. D. Bruchman, and H. Wagner, Appl. Phys. A: Solids Surf. **29**, 113 (1982).

³R. Ludeke and A. Koma, Phys. Rev. Lett. **34**, 1170 (1975).

⁴H. Ibach and J. E. Rowe, Phys. Rev. B **10**, 710 (1974).

⁵P. Morgen, U. Höfer, W. Wurth, and E. Umbach, Phys. Rev. B **39**, 3720 (1989).

⁶U. Höfer, P. Morgen, and W. Wurth, Phys. Rev. B **40**, 1130 (1989).

⁷I.-W. Lyo, Ph. Avouris, B. Schubert, and R. Hoffman, J. Phys. Chem. **94**, 4400 (1990).

- ⁸T. Uchiyama and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **55**, 9356 (1997).
- ⁹G. F. Cerofolini, G. L. Bruna, and L. Meda, *Appl. Surf. Sci.* **93**, 255 (1996).
- ¹⁰K. Kato, T. Uda, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2000 (1998).
- ¹¹A. A. Demkov and O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2038 (1999).
- ¹²Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* **116**, 5774 (2002).
- ¹³T. Hoshino, M. Tsuda, S. Oikawa, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* **50**, 14999 (1994).
- ¹⁴A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 625 (1996).
- ¹⁵X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016101 (2005).
- ¹⁶K. Kato and T. Uda, *Phys. Rev. B* **62**, 15978 (2000).
- ¹⁷B. A. Ferguson, C. T. Reeves, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **110**, 11574 (1999).
- ¹⁸G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- ¹⁹G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ²⁰J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- ²¹D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- ²²G. Mills, H. Jónsson, and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995).
- ²³H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Cicciotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.
- ²⁴A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995).
- ²⁵A. Incze, R. Del Sole, and G. Onida, *Phys. Rev. B* **71**, 035350 (2005).
- ²⁶L. Andersohn and U. Köhler, *Surf. Sci.* **284**, 77 (1993).
- ²⁷M. Chander, Y. Z. Li, J. C. Patrin, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **48**, 2493 (1993).
- ²⁸C. U. S. Larsson, A. S. Flodström, R. Nyholm, L. Incoccia, and F. Senf, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 3321 (1987).
- ²⁹H. Bu and J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **301**, 285 (1994).
- ³⁰J. Wang, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **47**, 10497 (1993).
- ³¹J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.* **341**, L1042 (1995).
- ³²R. J. Hamers and U. K. Köhler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2854 (1989).
- ³³Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).
- ³⁴K. Hata, S. Ozawa, and H. Shigekawa, *Surf. Sci.* **441**, 140 (1999).
- ³⁵Ph. Avouris and I.-W. Lyo, *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 426 (1992).
- ³⁶M. Nishizawa, T. Yasuda, S. Yamasaki, K. Miki, M. Shinohara, N. Kamakura, Y. Kimura, and M. Niwano, *Phys. Rev. B* **65**, 161302 (2002).
- ³⁷S. Okano and A. Oshiyama, *Surf. Sci.* **554**, 272 (2004).
- ³⁸K. Sakamoto, S. T. Jemander, G. V. Hansson, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **65**, 155305 (2002).
- ³⁹R. Martel, Ph. Avouris, and I.-W. Lyo, *Science* **272**, 385 (1996).
- ⁴⁰A. J. Mayne, F. Rose, G. Comtet, L. Hellner, and G. Dujardin, *Surf. Sci.* **528**, 132 (2003).
- ⁴¹A. J. Fisher, P. E. Blöchl, and G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.* **374**, 298 (1997).
- ⁴²A. M. Stoneham, *Solid State Commun.* **24**, 425 (1977).
- ⁴³G. Dujardin, A. J. Mayne, and F. Rose, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 036802 (2002).
- ⁴⁴R. M. Feenstra, G. Meyer, and K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **69**, 081309 (2004).
- ⁴⁵R. M. Feenstra, S. Gaan, G. Meyer, and K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **71**, 125316 (2005).

Fundamental steps towards interface amorphization during silicon oxidation: Density functional theory calculations

A. Hemeryck,¹ A. Estève,¹ N. Richard,² M. Djafari Rouhani,^{1,3} and Y. J. Chabal^{4,*}

¹CNRS; LAAS; Université de Toulouse, 7 avenue du colonel Roche, F-31077 Toulouse, France

²CEA-DAM-DIF, Bruyères-le-Châtel, 91297 Arpajon Cedex, France

³Université de Toulouse; UPS, INSA, INP, ISAE, LAAS; F-31077 Toulouse, France

⁴Department of Materials Science & Engineering, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75080-3021, USA

(Received 17 August 2008; revised manuscript received 17 November 2008; published 16 January 2009)

Density functional theory calculations reveal a two-step scenario for silicon oxidation nucleation. We detail a quasibarrierless semihexagonal oxide nucleus, involving an unexpected adjacent dimer oxygen bridging bond. It is formed upon O₂ chemisorption at 0.5 monolayer on Si(100)-(2×1). This structure arises from the difficulty to systematically insert oxygen atoms into first neighbor Si-Si bonds. While silanone structures, characterized by a Si=O strand, effectively accommodate oxygen at lower coverages, the stabilization of this hexagonal-like pattern on a cubic substrate at low temperatures and at higher coverages demonstrates the ability of oxygen atoms to deeply modify the arrangement of silicon atoms on the surface and to impose a specific structure. It is believed to offer a key natural pathway toward the formation of an abrupt *crystalline semiconductor/amorphous oxide* transition.

DOI: [10.1103/PhysRevB.79.035317](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035317)

PACS number(s): 68.35.-p, 68.55.A-, 79.60.Jv

I. INTRODUCTION

One of the greatest technological wonder and scientific puzzle of the past 50 yrs is the quality of the silicon/silicon oxide interface. Its interface state density is remarkably low ($<10^{10}$ cm⁻²), indicating that dangling bonds are fewer than 1 in 10 000,^{1,2} yet the oxide is not crystalline and not commensurate. This system is therefore the ultimate model of *amorphous* thin-film growth and interface quality with a crystalline substrate. It embodies the issues related to order/disorder transitions in heterogeneous systems.

The particular issue of Si/SiO₂ has been reconsidered with the need to replace SiO₂ with high-*k* materials for new generation complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) transistors.³ The chemical mechanisms of silicon oxidation and the resulting atomic arrangement at the Si/SiO₂ interface are still far from being understood.^{4,5} There are controversies as to the local order of the interface itself, with suggestions of partial order^{6,7} and evidence for complete disorder.⁸ Since the nature of the Si/SiO₂ interface (even for Si/high-*k* systems where interfacial SiO₂ is also observed⁹) is believed to control most of the electrical properties of Si-based devices, understanding its formation is essential. While there have been numerous theoretical calculations of Si oxidation, most studies have been limited either to structural investigations of oxide structures¹⁰⁻¹² or to restricted O₂ chemisorption paths on Si(100),¹³⁻¹⁷ making it difficult to reveal the overall mechanistic routes leading to optimum interface configurations. The former approach has brought some structural rules, in particular Yamasaki's work,¹² which identifies oxygen specific sites that are necessary to the oxide stability onto silicon. The second approach addresses the physical and chemical interactions involved during O₂ dissociation and oxygen incorporation into silicon, and is essential to establishing the relationship between processing conditions and actual oxide structure formation.

The paper gives an insight into the understanding of oxidation nucleation. Starting with O₂ chemisorption on Si(100)

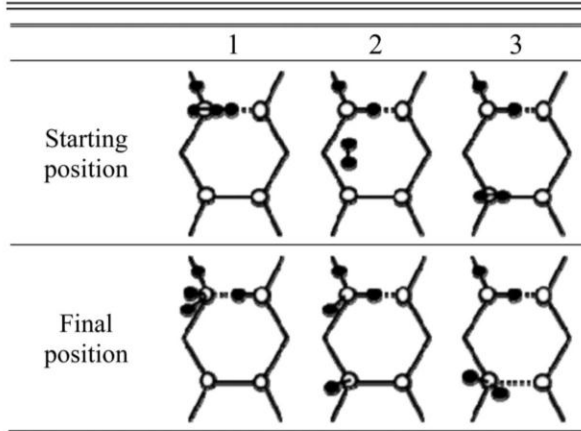
at different coverages, we focus on the identification and formation of the first oxide nucleus, where full oxygen incorporation becomes possible. It is shown that this process requires the local presence of two molecules. The overall mechanistic pathway for nucleation is based on the recognition that (i) the silanone structure, O=Si-O-Si, is the most stable structure for *single* O₂ chemisorption¹⁸ and (ii) two O₂ molecules are necessary to achieve full oxygen incorporation into the Si network (formation of Si-O-Si bonds). The calculations clearly show that this oxide seed, kinetically and thermodynamically favorable, with fully incorporated oxygen, is semihexagonal (SH) (noncubic) on the cubic substrate, clearly pointing to a subsequent pathway for the oxide amorphization.

Recently, a joint experimental [scanning tunnel microscope (STM) and IR spectroscopies] and theoretical investigation¹⁸ has explained the propensity of a single oxygen molecule to remain on top of the silicon surface, whether it is dissociated or not, without full oxygen incorporation. A resulting Si=O "strand" is remarkably stable until more oxygen can migrate and agglomerate. By bringing a second O₂ molecule in the vicinity of an existing silanone species, the local oxidation process can be investigated without the complications of oxygen diffusion (i.e., room-temperature oxidation),¹⁹ thus highlighting the mechanism for oxygen incorporation-induced structural rearrangements.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations are performed with the plane-wave package VASP (Ref. 20) in the framework of the density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation and ultrasoft pseudopotentials²¹ to describe the silicon, hydrogen, and oxygen atoms. The unit cell is composed of a six-layer slab with eight atoms per layer and H termination of the bottom surface (Si₄₈H₁₆). The energy cutoff is fixed at 475 eV for basis set expansions. Due to the large size of our

TABLE I. Top view of starting positions and final configurations for the adsorption process of an O_2 molecule on a silanone containing oxidized surface. Atoms of oxygen are in black and atoms of Si are in white.



supercell (i.e., 17.9, 10.8, and 10.8 Å), the Brillouin zone is sampled at the Γ point which is shown to offer reasonable compromise for a qualitative structural/energetic based study.^{15,18,22,23} The spin polarization is taken into account in the calculations in order to describe adequately the oxygen molecule and its spin modifications.^{13,15,17} The eight surface atoms are $p(2 \times 2)$ reconstructed with four alternating tilted dimers, with one channel between two-dimer rows. A vacuum zone of 10 Å is placed between each slab in the z direction to create a surface. The sixteen silicon atoms of the two bottom layers of the slab and the passivating hydrogen atoms are kept fixed in order to mimic the bulk material. All other atoms are free to relax. The relaxation is performed using the conjugate gradient method. The energy barriers have been calculated using the nudged elastic band method (NEB).²⁴

III. THEORETICAL RESULTS

The starting point of our calculations considers a preoxidized silicon surface containing the silanone structure¹⁸ obtained after adsorption of one O_2 molecule as shown in Table I. The formation of this silanone is calculated to weaken both the dimer bond and the backbonds of the silicon atom of the dimer adjacent to that containing the silanone structure (data not shown). This implies that the lowest barriers for further O_2 dissociation will involve these three bonds. Given this situation, three locations were considered for O_2 approach onto the surface, summarized in the top row of Table I: the oxygen molecule is placed above the silanone structure (number 1), between the two adjacent dimer units (number 2), and above the most weakened silicon atom, on the adjacent dimer (number 3). The resulting coverage after dissociating two O_2 molecules on our unit cell is 0.5. For all three cases, we find that the oxygen molecule chemisorbs without incorporation of any oxygen atom in the Si-Si bonds, similarly to the case of a single oxygen molecule reacting with

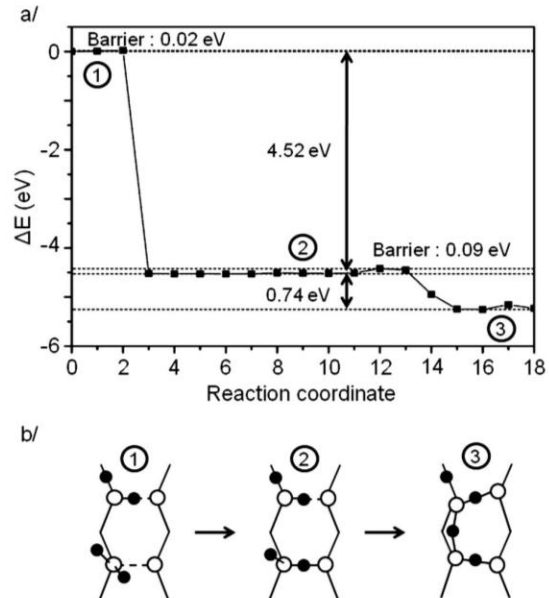


FIG. 1. (a) Energy pathway for oxygen incorporation from the structure shown as 3 in Table I (bottom row). Energy (in eV) is plotted versus reaction coordinates. (b) Reduced slab structures composed of two-dimer units are given at the main steps of the reaction pathway from the starting configuration 1 into the stable SH structure shown in 3. The atoms of oxygen are in black and atoms of Si are in white.

the silicon surface.^{15,18} In case 2, there is a complete dissociation leading to a large energy gain (~ 5 eV) while for cases 1 and 3, the molecule is not fully dissociated with both oxygen atoms attached to one Si surface atom resulting in a lower energy gain (~ 2 eV). Given these relatively large energy gains, the adsorption activation barriers (~ 0.02 eV) are negligible. As previously observed for one O_2 molecule adsorption,¹⁸ there is a propensity for oxygen to remain on top in a strand configuration (Si=O), giving to the O atoms the mobility to migrate into the lowest energy preincorporation geometries. Given this observation, most insight into oxygen incorporation can be gained by starting with configuration 3 (Table I) because there are more options for dissociation pathways. Indeed, position 2 is more limited because the molecule is already fully dissociated. Along the same line, position 1 requires more oxygen migration steps toward an oxygen-free Si-Si bond of one neighboring dimer unit before an additional incorporation mechanism is possible.

Figure 1(a) shows the calculated pathways and associated energies for oxygen incorporation starting from configuration 3. One of the two oxygen atoms is found to incorporate into the Si-Si dimer bond [Fig. 1(b), structure 2], with a net energy gain of 4.52 eV and negligible barrier (~ 0.02 eV). At this step, three migration pathways are possible for the remaining strand oxygen atom: (i) two involving the incorporation into the cubic Si lattice, i.e., toward the two Si-Si backbonds of the dimer unit, and (ii) one in an adjacent dimer bridging site (ADB). This last ADB configuration has been described in Refs. 15 and 23 and is characterized as an

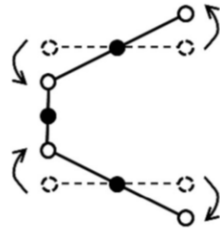


FIG. 2. Schematics illustrating the transition from perfectly aligned dimer units within the dimer row (dash lines) into tilted dimer units (full lines) initiating a SH pattern at the Si/SiO₂ interface. The atoms of oxygen are in black and atoms of Si are in white.

oxygen atom forming a Si–O–Si bridge between two adjacent dimer units perpendicular to the dimer bonds (referred to as “a surface bridging oxygen” in Yamasaki’s work¹²). From thermodynamic considerations, the ADB sites are important to stabilize high coverage layers [>1 monolayer (ML)].

The migration pathway toward the ADB configuration is therefore considered first, resulting in structure 3 in Fig. 1(b). The activation barrier is found to be very small (0.09 eV), negligible compared to previous gains of energy (2.16 and 4.52 eV). This oxygen incorporation step leads to an additional energy gain of 0.74 eV for a total exothermicity as large as 7.42 eV for the full O₂ adsorption/dissociation/incorporation process. The activation barrier for this second oxygen atom migration (0.09 eV) is strikingly low in view of typical surface diffusion barriers for single oxygen atoms (~ 0.9 eV),²² and is due to the large charge transfers arising from the local agglomeration of incorporated oxygen atoms as previously seen in Refs. 23 and 25. In particular, as the ADB configuration is formed during this last step, the oxygen atom belonging to the Si=O strand of the original silanone is fully incorporated into the dimer, facilitating the migration of the second Si=O strand into the ADB site. The initial silanone loss is operated during the chemisorption process of the second approaching O₂ molecule in 1. While in 3, the silanone configuration vanishes as ADB is formed (1.59–1.74 Å original asymmetry of Si=O–Si on dimer containing the silanone structure becomes almost symmetrical: 1.69–1.64 Å).

The energetically favorable incorporation of the overall process (0.74 eV for the last step with a 0.09 eV activation barrier) is in contrast to the difficulty (~ 0.15 eV endothermic process with a 0.63 eV activation barrier) of the Si=O strand of a single silanone to incorporate into the Si–Si network.¹⁸ This underscores the dependence of oxygen incorporation on the surface coverage.

The ADB structure is not an expected configuration for the cubic Si(100) surface because it requires two processes that should cost energy: (i) the rotation of the dangling bonds by a full 90° angle, and (ii) the distortion of the two adjacent dimers. Its calculated stability suggests that, even at 0.5 ML, a fundamental transition is taking place between the Si cubic symmetry (Fig. 2 dashed lines) and the preferred oxide structure involving a SH pattern (Fig. 2 full lines). This SH pattern, in agreement with the experimental observation by

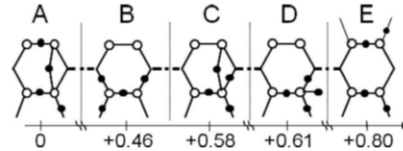


FIG. 3. Relative stability (in eV) of various dimer units containing four oxygen atoms inserted into the surface silicon layer, using the most stable as reference. The atoms of oxygen are in black and atoms of Si are in white.

Ourmazd⁶ that a tridymite structure is to be considered at the interface, is also consistent with the experimental observations of isolated nuclei formed at the primary stages of the oxidation process.^{26–28} The SH pattern constitutes the necessary template for an amorphous SiO₂ network (with local ring structures) to be formed.

To rigorously test that this SH pattern is thermodynamically preferred, all the possible structures associated with one, two, three, and four oxygen atoms have been calculated. For instance, Fig. 3 shows the five possible structures for four atoms. The SH structure (configuration A in the Fig. 3) is 0.46 eV more favorable than the systematic incorporation of all four oxygen atoms within a *single* dimer unit (configuration B). The results point to the competition between the energy gain resulting from oxygen atoms agglomeration (compare B and E, and D and E) and the role of the ADB bond configuration in distributing the oxygen atoms over the two-dimer units (compare C and A).

The SH structure is qualitatively different from any other low energy structure involving fully inserted oxygen atoms because it exhibits primarily Si–O–Si bonds, which maximizes second-nearest neighbors (two-dimer bonds and one ADB). All the other structures involve more nearest-neighbor-inserted oxygen atoms. The stabilization of oxygen atoms widely distributed over the two-dimer units is a unique property of the SH structure. Thus, early in the oxidation process, the oxide imposes its ringlike structure even at coverages as low as 0.5 ML. Interestingly, the SH structure also minimizes the number of dangling bonds within the unit cell, compared to all the other structures (0.5 ML in the present case), and is characterized by the only dangling-bond-free Si³⁺ species, typically observed in the substoichiometric interfacial layer shown in x-ray photoemission spectroscopy (XPS) experiments.^{29–31} These are two critical elements that characterize a full Si/SiO₂ interface.

If instead of forming a SH structure [Fig. 3(a)], oxygen atoms are forced into the existing Si–Si bonds [i.e., within the cubic structure, Fig. 3(b)], then there is a net energy cost of 0.46 eV at that coverage (0.5 ML). On the other hand, the formation of an ADB bond at lower coverages may not be favorable. Indeed, if only one oxygen atom is considered in the eight Si atom unit cell, the energy of the ADB is 1.5 eV higher than that in the insertion into a backbond.²² This observation indicates that the distortion of the two dimers is unfavorable without other oxygen atoms inserted in backbonds. Moreover, this distortion induced by tilted dimer units agrees well with previous theoretical investigations, offering the possibility to an additional oxygen molecule to diffuse in

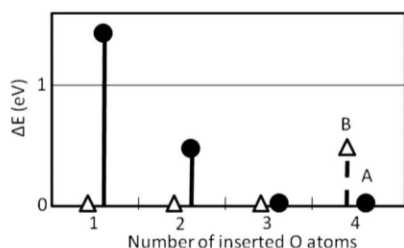


FIG. 4. Relative energies (in eV) of oxidized structures as a function of the number of oxygen atoms (from one to four) inserted into Si(100), using the most stable configuration as the energy reference. Open triangles correspond to oxygen incorporated fully into Si-Si bonds, and dark circles to the most stable structures containing ADB.

its molecular form through the interfacial layer and to penetrate the silicon substrate to pursue the oxidation process at the interface.^{5,32}

This SH pattern structure is shown to induce strain effect in the silicon layer immediately connected to it underneath. Indeed, the silicon atoms below the SH configuration were brought down from their initial crystalline silicon positions. We found a global piling up of the silicon layers as follows: around 0.7 Å for the first silicon layer connected to the SH, and around 0.3 and 0.1 Å for the second and the third submonolayer, respectively. The SH pattern influence therefore propagates from the interface down to the third sublayer of the silicon substrate below the interface as observed in Ref. 33 for a complete oxide coverage of the substrate. Of course, the extrapolation of the SH structure to obtain a full coverage of the substrate and its subsequent relation with defect generation is to be considered with much care. The real interface, involving many layers of oxide, involves also many specific basic mechanisms beyond the one discussed here for nucleation (oxygen diffusion for instance). However, if not direct, the atomic arrangement of the SH and silicon atoms connected to it are consistent with interfaces observed experimentally^{34–36} and associated phenomena that are known to lead to defect generation.³⁷

Figure 4 summarizes the results for one through four oxygen atoms arranged either in the most stable structures containing at least one ADB site or in the most stable structures without ADB sites. In both cases, numerous structures were considered and only the lowest energy configuration is selected. The absolutely lowest energy configuration is chosen as zero of the energy to highlight the energy difference be-

tween the ADB-containing structures and the others. The results for intermediate coverages (two and three oxygen atoms in the unit cell) show that the break even point is with three oxygen atoms, for which the ADB and Si-Si inserted positions give comparable energies. With only one oxygen atom inserted in the silicon,²² the energetic difference between the most stable configuration, which is a backbond oxidation, and an ADB conformation is 1.46 eV. For two oxygen atoms as described in Ref. 18, the 2-O atom structure containing the ADB characteristic, composed by one oxygen atom inserted into a backbond in addition to the ADB oxygen atom, is less stable by 0.46 eV than the most stable structure referred to as the silanone.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, DFT calculations have shown that, at coverages when the interaction of each O₂ molecule remains isolated from other oxygen species, the most stable structures emphasize a silanone configuration characterized by Si=O strands. The presence of Si=O underscores the difficulty for oxygen to fully incorporate into the cubic Si lattice. In general at higher temperatures, there is a propensity for oxygen to agglomerate within a single dimer unit, involving Si-O-Si bonds of nearest-neighbor units.³⁸ A remarkable transition takes place even at low temperatures when the coverage is increased from $\frac{1}{4}$ to $\frac{1}{2}$ ML. This transition, involving the interaction of *two* O₂ molecules, involves a fundamental configuration characterized by an adjacent dimer bridging bond that initiates a SH structure directly on the cubic Si substrate. While this SH geometry is reminiscent of the tridymite structure, the lattice mismatch between a hexagonal tridymite and cubic silicon (~11%) leads to the amorphization of the interface and the subsequently grown oxide. Studies of coverages higher than 0.5 ML will clarify the point at which strain will lead to disorder, but the essential element for symmetry transition is this quasibarrierless formation of the SH structure. Along this line, the recent work by Buczko *et al.*³⁹ opens exciting directions for the present study, i.e., extension of the SH nucleus: equilibrium structures are compared and tridymite-like configuration are shown to be favored.

This work also provides the basis for understanding the stoichiometric layers present in typical thin native oxides (presence of Si³⁺, absence of dangling bonds, and quasilocal order). More generally, the silicon oxidation provides a model system to understand complex crystalline/amorphous abrupt interfaces. Unraveling the mechanism for SH formation on a cubic lattice opens the door to understanding more complex materials such as SiGe, SiC, Ge, III-V semiconductors, and possibly carbon-based materials (graphene).

*chabal@utdallas.edu

¹S. C. Witzak, J. S. Suehle, and M. Gaitan, *Solid-State Electron.* **35**, 345 (1992).

²A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L19 (1998).

³M. T. Bohr, R. S. Chau, T. Ghani, and K. Mistry, *IEEE Spectrum* **44**, 29 (2007).

⁴A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, *Nature (London)* **396**, 58 (1998).

⁵A. M. Stoneham, J. L. Gavartin, and A. L. Shluger, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2027 (2005).

⁶A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).

⁷G. Renaud, P. H. Fuoss, A. Ourmazd, J. Bevk, B. S. Freer, and P.

- O. Hahn, Appl. Phys. Lett. **58**, 1044 (1991).
- ⁸F. R. McFeely, K. Z. Zhang, M. M. Banaszak Holl, S. Lee, and J. E. Bender IV, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2824 (1996).
- ⁹D. A. Muller and G. D. Wilk, Appl. Phys. Lett. **79**, 4195 (2001).
- ¹⁰A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **74**, 1024 (1995).
- ¹¹K.-O. Ng and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **59**, 10132 (1999).
- ¹²T. Yamasaki, K. Kato, and T. Uda, Phys. Rev. Lett. **91**, 146102 (2003).
- ¹³K. Kato and T. Uda, Phys. Rev. B **62**, 15978 (2000).
- ¹⁴Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **41**, 12680 (1990).
- ¹⁵A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève, and M. Djafari Rouhani, J. Non-Cryst. Solids **353**, 594 (2007).
- ¹⁶Y. Widjaja and C. B. Musgrave, J. Chem. Phys. **116**, 5774 (2002).
- ¹⁷X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau, and Z. F. Liu, Phys. Rev. Lett. **94**, 016101 (2005).
- ¹⁸A. Hemeryck, A. J. Mayne, N. Richard, A. Estève, Y. J. Chabal, M. Djafari Rouhani, G. Dujardin, and G. Comtet, J. Chem. Phys. **126**, 114707 (2007).
- ¹⁹M. Ramamoorthy and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **76**, 267 (1996).
- ²⁰G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *ibid.* **59**, 1758 (1999).
- ²¹D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- ²²A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève, and M. Djafari Rouhani, Surf. Sci. **601**, 2339 (2007).
- ²³A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève, and M. Djafari Rouhani, Surf. Sci. **601**, 2082 (2007).
- ²⁴G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Cicciotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.
- ²⁵A. Estève, M. Djafari Rouhani, and D. Estève, Comput. Mater. Sci. **24**, 241 (2002).
- ²⁶T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu, and G. K. Wertheim, Surf. Sci. **478**, L333 (2001).
- ²⁷N. Miyata, H. Watanabe, and M. Ichikawa, Phys. Rev. B **58**, 13670 (1998).
- ²⁸D. Hojo, N. Tokuda, and K. Yamabe, Thin Solid Films **515**, 7892 (2007).
- ²⁹F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988).
- ³⁰F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, and F. Sirotti, J. Non-Cryst. Solids **216**, 148 (1997).
- ³¹J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kakizaki, Phys. Rev. B **63**, 205310 (2001).
- ³²A. Bongiorno and A. Pasquarello, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S2051 (2005).
- ³³A. Bongiorno, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and L. C. Feldman, Phys. Rev. Lett. **90**, 186101 (2003).
- ³⁴S. D. Kosowsky, P. S. Pershan, K. S. Krisch, J. Bevk, M. L. Green, D. Brasen, L. C. Feldman, and P. K. Roy, Appl. Phys. Lett. **70**, 3119 (1997).
- ³⁵S. Dreiner, M. Schürmann, M. Krause, U. Berges, and C. Westphal, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 405 (2005).
- ³⁶A. Bongiorno, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and L. C. Feldman, Phys. Rev. B **74**, 075316 (2006).
- ³⁷C. K. Ong, A. H. Harker, and A. M. Stoneham, Interface Sci. **1**, 139 (1993).
- ³⁸M. K. Weldon, K. T. Queeney, Y. J. Chabal, B. B. Stefanov, and K. Raghavachari, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1795 (1999).
- ³⁹R. Buczko, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **84**, 943 (2000).

Logiciel Hikad : modéliser l'organisation atomique durant la croissance de HfO_2 sur silicium

par Alain ESTEVE , Mehdi DJAFARI-ROUHANI , Ahmed DKHISSI , Cédric MASTAIL , Georges LANDA , Anne HEMERYCK et Nicolas RICHARD

Nous décrivons ici la mise en œuvre d'une stratégie de modélisation multi-niveaux pour la simulation à l'échelle atomique des procédés en Micro et Nano-technologies.

Cette stratégie multi-niveaux combine des calculs quantiques de type fonctionnelle de la densité électronique DFT (*Density Functional Theory*) avec de la **simulation mésoscopique** au travers d'une technique de « Monte Carlo cinétique ».

Nous nous attachons plus particulièrement à détailler les étapes de construction d'un modèle de type « Monte Carlo cinétique » basé sur réseau et d'en souligner le caractère général pour la simulation procédé :

- gestion d'un espace décrit par un réseau de sites ;
- écriture des configurations ;
- liste des mécanismes élémentaires ;
- gestion du temps d'expérience.

Ces éléments généraux sont systématiquement étayés par un exemple d'application sur la croissance des oxydes de grille pour la microélectronique « ultime » : la **croissance par couche atomique (ALD : Atomic Layer Deposition)** de l'oxyde d'Hafnium sur silicium.

Alain ESTEVE, Ahmed DKHISSI, Cédric MASTAIL, Georges LANDA et Anne HEMERYCK sont tous chercheurs au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse.

Mehdi DJAFARI-ROUHANI travaille à l'université de Toulouse au sein de l'UPS.

Enfin, **Nicolas RICHARD** est chercheur au CEA-DAM de Bruyères le Châtel.

1. Contexte

Le développement de la microélectronique, véritable révolution, basée sur la miniaturisation continue de composants de base, tel le transistor MOS (*Metal Oxide semiconductor*), est le fruit d'un cercle vertueux où l'on met en synergie développements expérimentaux, caractérisations et simulations. L'impact de ces dernières se situe à plusieurs niveaux, aussi bien dans le domaine de la représentation fonctionnelle des composants et des systèmes que dans la

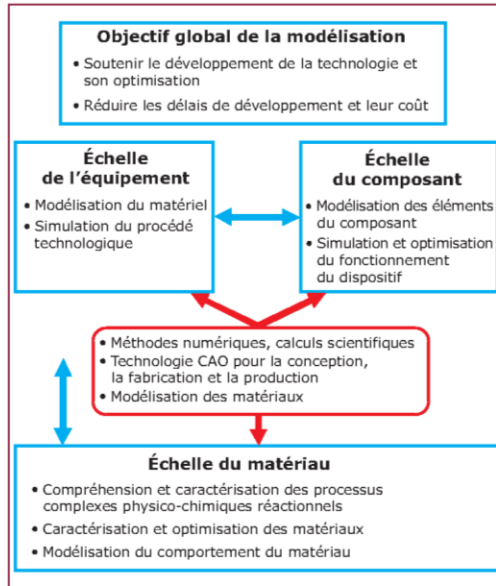


Figure 1 – Champs d'investigation de la modélisation en microélectronique définis dans la feuille de route ITRS

Sur la simulation mésoscopique : Modélisation mésoscopique des polymères [AF 6 045] d'Armand Soldera

Sur l'ALD : Les nanomatériaux énergétiques perspectives d'intégration dans les microsystèmes [NM 5 050]

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors <http://www.itrs.net/>

DFT (Density Functional Theory), ou théorie de la fonctionnelle de la densité, est aujourd'hui une des méthodes de calcul quantique de la structure électronique de la matière les plus utilisées. Elle remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme base de calcul.

modélisation et la simulation des technologies et des procédés de fabrication. C'est le couplage de ces deux axes principaux de la modélisation-simulation qui a permis le développement de composants et de systèmes toujours plus complexes, à un rythme extraordinairement soutenu depuis près de soixante ans.

L'articulation des différents moyens de simulation, en relation avec le développement des filières technologiques, est clairement exprimée dans les « feuilles de route » ou « roadmaps » de la microélectronique (publiées par l'ITRS) (voir figure 1).

Dans ce qui suit, nous nous intéressons plus particulièrement aux modèles physiques de la simulation des procédés technologiques. Nous nous appuyons sur l'exemple de la simulation du dépôt par couche atomique de l'oxyde d'Hafnium. S'agissant d'accompagner les technologies à des échelles nanométriques, les outils de simulation traditionnellement utilisés par les ingénieurs de conception, d'essence macroscopique, le plus souvent basés sur des équations cinétiques phénoménologiques, sont grandement limités, voire obsolètes, s'ils ne sont pas générés au travers d'une démarche ascendante de modélisation (approche « bottom-up »).

C'est ce type de démarche méthodologique que nous détaillons dans un premier temps.

2. Revue des approches méthodologiques de simulation

La figure 2 montre une vue schématique des modèles physiques pouvant être mis à contribution pour la compréhension des procédés technologiques.

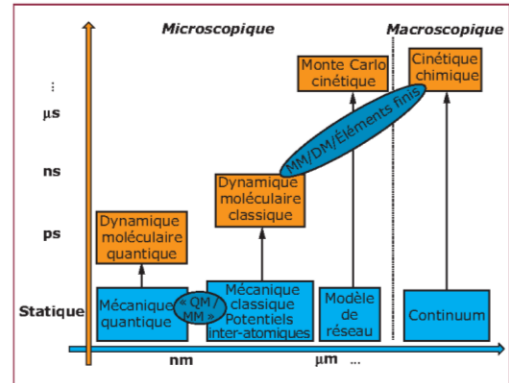


Figure 2 – Hiérarchie des modèles physiques en fonction de leur capacité à tenir compte de la durée d'expérience et de la taille des dispositifs pouvant être simulés

■ On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas de modèle universel permettant de couvrir l'étendue des échelles nécessaires. En effet, il faut considérer, pour l'avenir des technologies, une volonté farouche de les maîtriser à une granularité atomique. Ainsi, le dispositif sera nano-construit atome par atome jusqu'à obtention d'une structure mésoscopique optimale pour une application donnée.

La figure 2 indique toutefois une hiérarchisation des modèles en fonction des échelles spatiale et temporelle. Elle invite donc à la mise en place d'une simulation multi-modèles concertée. Chaque niveau de modélisation a une tâche spécifique et apporte les informations nécessaires au bon déroulement d'autres niveaux de modélisation.

■ Dans ce cadre, la chimie des procédés doit être traitée au niveau quantique, seul niveau de modélisation permettant d'atteindre la complexité des interactions atomiques, particulièrement lorsque des liaisons inter-atomiques sont brisées au cours du processus chimique. Ces données de calculs quantiques doivent ensuite être introduites dans des niveaux de modélisation plus proches des préoccupations expérimentales, le champ d'investigation des calculs quantiques de type DFT étant limité à une centaine d'atomes sans relation directe au temps et aux conditions de pressions de l'expérience.

Ainsi, l'ambition est de bâtir un modèle de type Monte Carlo cinétique, basé sur réseau, qui pourra enchaîner les mécanismes microscopiques isolés par DFT et voir ses résultats confrontés directement avec des données expérimentales. Rigoureusement, la « dynamique moléculaire » pourrait offrir une alternative pour aborder la simulation procédé.

Rappelons qu'un procédé microélectronique engage des structures qui comportent aisément des dizaines de milliers, voire millions d'atomes, les temps d'expériences pouvant atteindre la dizaine de minutes.

■ **Deux limites de la « dynamique moléculaire »** apparaissent alors :

- la limite des temps accessibles à la dynamique moléculaire, typiquement de l'ordre de la nanoseconde, demeure trop éloignée des réalités technologiques ;
- générer des potentiels interatomiques, permettant d'envisager les structures hétérogènes complexes communément attendues dans les interfaces microélectroniques, est un sujet délicat et non résolu en pratique.

De cette façon, la technique de Monte Carlo cinétique s'impose comme une alternative salutaire dans l'optique d'une simulation d'un procédé microélectronique à l'échelle atomique. Si l'on considère, à l'autre bout de l'échelle, les modèles thermodynamiques et cinétiques qui gèrent des grandeurs physiques moyennes, la procédure de Monte Carlo cinétique, quant à elle, envisage un grand nombre de possibilités de chemins réactionnels à l'échelle atomique et en choisit un. Ce chemin est déterminé en accord avec le calcul de probabilités de transition qui, elles-mêmes, sont fonctions d'un nombre aléatoire qui permet de rendre possible des événements intrinsèquement « moins » probables. On se rapproche ainsi des conditions véritables de l'expérience.

3. Application au dépôt ALD de l'oxyde d'Hafnium sur Silicium

L'application que nous visons est la croissance des oxydes ultrarminces pour la microélectronique. Dans ce cadre, le silicium et son interface avec son oxyde, le SiO₂, n'a souffert d'aucune concurrence dans le secteur des oxydes de grille pour la filière MOS sur presque quatre décennies. Cet état de fait est lié aux caractéristiques remarquables de l'interface : stabilité thermique, faible densité de défauts, qualité des propriétés électroniques...

Mais, la réduction des dimensions de cette interface à quelques monocouches atomiques (environ 2 nm et moins) entraîne aujourd'hui des courants de fuite inacceptables (courant tunnel, claquage) [1]. Les limitations physiques et électriques de cette interface atteintes, on songe à son remplacement strict en même temps qu'à d'autres voies de travail plus radicales : changement d'architecture, alternatives issues des nanosciences. La voie « court terme », déjà en phase d'industrialisation, est le remplacement de l'interface Si/SiO₂ par une interface Si/Oxyde à forte permittivité [2].

■ **L'introduction de matériaux à forte permittivité** comme isolants de grille permet d'augmenter l'épaisseur des couches, ce qui a comme conséquence de limiter les courants de fuite par effet tunnel. Mais, ces changements doivent satisfaire un grand nombre de critères : qualité de l'interface, alignement de bande avec le silicium, bande interdite... Des matériaux de première génération ont largement été étudiés depuis le début des années 2000 : Al₂O₃, HfO₂ et ZrO₂.

Pour ce qui concerne les oxydes de grille des transistors MOS, l'intérêt s'est fixé sur l'oxyde d'Hafnium : avec une permittivité d'environ 25, une bande interdite de 5,68 eV, ainsi qu'une bonne stabilité thermodynamique avec le silicium [3].

■ Parmi les différents **moyens de dépôt de ces oxydes à forte permittivité** (MOCVD, MBE...) nous retenons le dépôt par couche atomique, l'ALD (*Atomic Layer Deposition*) qui permet d'obtenir des couches ultrarminces de qualité microélectronique ([4] et [5]). Ce procédé de croissance est fondé sur un « cyclage » auto-saturant d'interactions gaz réactifs/surface : les précurseurs gazeux sont envoyés alternativement dans le réacteur de dépôt, chaque exposition de la surface à un précurseur donné étant séparée de l'exposition au précurseur suivant par une phase de purge.

Un processus standard de dépôt d'HfO₂ par ALD comporte 4 cycles (se reporter aux références de [6] à [22]) :

- dépôt du précurseur métallique sur une surface fonctionnalisée *ad hoc* (exemple : précurseur HfCl₄) ;
- phase de purge ;
- fonctionnalisation des complexes de surface issus de la phase 1, généralement H₂O ou autre espèce oxydante ;
- purge, retour au niveau 1 du cycle, etc. ([23], [24] et [25]).

■ **Pratiquement**, la densité d'atomes métalliques effectivement déposée par cycle va dépendre de la température, de la nature chimique du précurseur, de la réactivité de la surface... Ritala et ses co-auteurs ont observé qu'à un cycle de dépôt d'un précurseur, ne correspond pas la croissance d'une monocouche complète [23]. Ainsi, on saisit la nécessité absolue de compréhension des mécanismes microscopiques élémentaires actifs à chaque semi-cycle, si on veut optimiser les paramètres du dépôt et maximiser le taux de couverture par cycle.

Ceci apparaît encore plus vrai si l'on considère les mécanismes spécifiques à la croissance de la première couche déposée dont dépendent grandement les futures performances électriques du composant ([26], [27], [28] et [29]). Bien sûr, des diffusions et des réactions peuvent altérer cette couche d'interface plus indirectement, lors de recuits par exemple [30].

Ces réactions peuvent être désirables, ou non, et complexifier lourdement la tâche de modélisation : formation de siliciures, de défauts ponctuels ou étendus pouvant modifier considérablement les performances de la couche diélectrique ([30], [31], [32] et [33]). Il faut aussi ajouter les effets de contamination inhérents à la formulation chimique des précurseurs (contamination au carbone, au chlore...) ([21], [34], [35] et [36]).

■ Ce dossier décrit la **mise en œuvre d'une technique de Monte Carlo cinétique** dédiée à la croissance de couches HfO₂ sur Silicium par ALD *via* des précurseurs gazeux HfCl₄ et H₂O. Cette mise en œuvre comporte **quatre phases distinctes** qui seront détaillées au cours des paragraphes suivants :

- la **définition d'un réseau de sites** permettant d'envisager la croissance tout en tenant compte du substrat, c'est-à-dire d'assurer la formation d'une transition entre la structure imposée par le substrat et la couche d'oxyde § 3.2.1 ;

- la **mise en place d'une nomenclature** permettant d'associer au site du réseau défini une information sur la nature chimique de ce site § 3.2.2 ;

Monte Carlo cinétique (KMC pour *Kinetic Monte Carlo*) permet la simulation exacte du comportement de systèmes évoluant selon une équation maîtresse

Sur la DFT

Méthodes de la chimie quantique [AF 6 050] de Ghania Boucekkine

Modélisation moléculaire. Bases théoriques (partie 2) [J 1 012] de H. Toulhoat

Sur le Monte Carlo cinétique :

Modélisation moléculaire. Bases théoriques (partie 3) [J 1 013] de H. Toulhoat

Sur la « dynamique moléculaire » :

Simulations de dynamique moléculaire en biochimie [AF 6 043] de T. Malliavin

— nous introduisons le **concept de mécanismes élémentaires de croissance** et montrons comment ces mécanismes peuvent être déterminés par des calculs au niveau quantique § 3.2.3 ;

— enfin, nous présentons la **gestion du temps** dans notre modèle Monte Carlo § 3.2.4.

Cette gestion permet une relation directe entre la simulation et une expérience réelle de croissance.

3.1 Aspects méthodologiques : calculs DFT

L'état de l'art des modèles existants permet l'étude de ces mécanismes physico-chimiques élémentaires et la littérature sur le sujet est aujourd'hui conséquente : essentiellement *via* les modèles quantiques de type DFT ([36] à [52]). Notre équipe a participé largement à cet effort pour la compréhension des tous premiers stades de la croissance d' Al_2O_3 , de ZrO_2 et de HfO_2 ([50], [51] et [52]).

Les calculs quantiques que nous détaillons § 3.4 sont basés sur la théorie de la « fonctionnelle de la densité électronique » (DFT) au travers de codes de type chimie quantique. Les paramètres de ces calculs incluent : l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3-LYP, qui combine la fonctionnelle d'échange de Becke (B3) [53] avec la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [54]. Tous les électrons sont décrits par des fonctions TZVP (triple zeta valence plus polarization). Pour les électrons de cœur des atomes d'Hafnium, nous utilisons un pseudopotentiel ecp-60-mwb développé par le groupe de Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB) ([55], [56] et [57]).

Le modèle de surface est construit sur la base d'un élément de la surface de silicium, i.e. un dimère de la surface reconstruite 2×1 . Les bords du cluster, censés être connectés au volume du silicium voient leurs liaisons pendantes systématiquement saturées par des atomes d'hydrogène. Une fois minimisés, nous fixons tous les atomes du cluster, exceptés les atomes de silicium du dimère de surface afin de mimer la contrainte imposée par le volume absent ici et d'éviter des changements structuraux inappropriés de la surface. Enfin, les liaisons de surfaces sont systématiquement oxydées : nous incorporons un atome d'oxygène par liaison Si-Si soit 5 atomes d'oxygène (1 dans la liaison dimère, les quatre autres dans les liaisons Si-Si qui connectent le dimère de surface à la subsurface) ([58] et [59]). Une fois, minimisée (cluster $\text{Si}_9\text{O}_6\text{H}_{13}$), la surface présente deux liaisons pendantes qui peuvent être fonctionnalisées à souhait, en fonction des réactions à étudier (réactions avec des surfaces fonctionnalisées OH, H, etc.). Les calculs sont effectués à l'aide des logiciels Turbomole5.5 ([60], [61] et [62]) et Gaussian98 [63].

3.2 Monte Carlo cinétique HIKAD (MCC)

La méthode MCC (ou KMC) est une méthode stochastique dont l'objectif est la simulation à l'échelle atomique des procédés de croissance, l'ambition générale étant de proposer une alternative aux modèles macroscopiques classiques de type TCAD de la microélectronique ou bien à la dynamique moléculaire aux nombreuses difficultés de mise en œuvre évoquées au début de cet article. En effet, le fait de simuler à la granularité microscopique la microstructure

d'interface résultante d'un procédé spécifique est toujours hors de portée des outils actuels. Ainsi, la technique MCC réalise une expérience virtuelle en liaison avec les paramètres du procédé (pressions partielles, température, temps...) ([64], [65]).

Nous détaillons maintenant les différentes étapes nécessaires à l'élaboration du modèle de Monte Carlo cinétique basé sur réseau dédié à la croissance d'oxyde d'Hafnium.

3.2.1 Modèle basé sur un réseau de sites

Une étude cristallographique est tout d'abord nécessaire. L'objectif est clairement de trouver un compromis permettant la mise en place d'une structure d'interface sur un réseau simplifié où vont pouvoir cohabiter les différentes structures natives des éléments de l'interface : dans notre cas le Silicium et l'oxyde d'Hafnium.

Une deuxième contrainte s'ajoute à la stricte dimension cristallographique. Les précurseurs moléculaires ont une chimie de décomposition sur la surface qui est complexe et peu connue.

Il est ainsi important de développer un formalisme où les sites du réseau seront capables de décrire simultanément des structures cristallines variées pouvant comporter divers éléments.

Nous incluons ici des possibilités de précurseurs complexés sur la surface dans des états semi-moléculaires, des contaminations liées à des décompositions non maîtrisées.

■ **L'oxyde d'Hafnium existe sous plusieurs phases cristallines.** À basse température, on observe une phase monoclinique. À plus haute température, cette structure évolue vers une phase tétragonale et enfin, une phase cubique. Expérimentalement, des joints de grains sont observés pour des oxydes épais et après recuit thermique. Quoi qu'il en soit, les structures de l'interface avec le silicium, ou plus exactement avec l'oxyde de silicium ultramince générée à l'interface en cours de dépôt, ne sont pas connues.

De ce fait, nous avons pris l'option d'une étude de type coïncidence de réseaux cristallins : l'idée étant de faire correspondre au mieux du Silicium et de l'oxyde d'Hafnium. Il apparaît que la phase cubique d' HfO_2 est la plus à même de coïncider avec la surface du Silicium (100). Ce choix, qui n'est, ni réellement en accord, ni en contradiction avec les résultats expérimentaux, nous facilite grandement la tâche : nous devrons considérer une transition de type cubique sur cubique.

- **Côté surface de silicium**, nous considérons un réseau cubique où les nœuds peuvent accueillir des fonctions OH qui sont les sites typiquement attendus pour favoriser le greffage des précurseurs métalliques. En effet, nous considérons que l'oxyde de silicium ultrafin généré au cours de la croissance restera imprimé par la structure du silicium sous-jacente.

- **Côté oxyde**, le repérage des sites s'opère au travers d'une cellule unité à deux dimensions définie de telle sorte qu'aucune ambiguïté n'est possible sur la nature des atomes, des groupes d'atomes et de leur position dans la cellule. Si nous

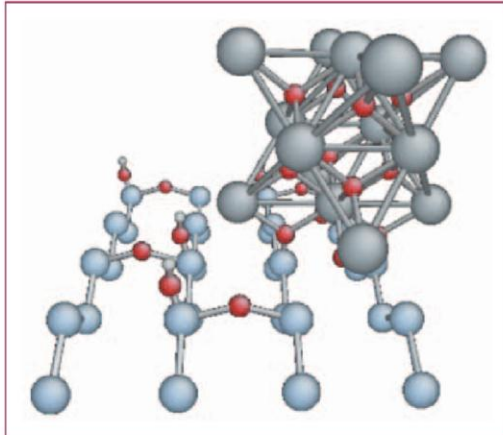


Figure 3 – Superposition du motif élémentaire d'HfO₂ sur silicium oxydé

considérons la superposition de la maille cubique d'une surface (100) de silicium, et que nous la surimposons à la maille conventionnelle de l'oxyde d'Hafnium dans sa phase cubique, la fluorite, nous obtenons, après rotation de la cellule d'Hafnium, une projection des sites telle que schématisée sur la figure 3, qui montre une adéquation maximale entre les deux structures.

- Les atomes de silicium sont positionnés sur les sites du réseau cristallin. C'est une **simplification de vue** dans la mesure où la chimie qui est considérée sur ces sites est celle de précurseurs réagissant sur des sites OH eux mêmes greffés sur des ponts Si-O-Si du substrat. En effet, pour simplifier la vision « réseau », les ponts Si-O-Si et fonctions OH ne sont pas représentés.

Suivant les tables cristallographiques [66], la distance séparant deux atomes de silicium de la surface est de 3,84 Å. Si nous portons notre regard sur le paramètre de maille de la phase fluorite d'HfO₂, 5,04 Å, la distance séparant deux atomes d'Hafnium dans la demie diagonale de la base de la cellule cubique est de 3,57 Å. Il apparaît donc possible d'accommoder idéalement ces deux structures, Si(100) et Hf(100), moyennant une mise en tension de la couche d'oxyde et, également, une rotation de 45° des cellules d'Hafnium. Il est alors envisageable de couvrir sans défauts la surface du substrat avec l'oxyde. C'est bien sûr ce que l'on désirerait obtenir en réalité. La figure 4 est une vue de dessus de cette configuration d'interface idéale : les différents atomes sont représentés par des symboles pour plus de lisibilité.

- La cellule unité de l'oxyde d'Hafnium est représentée par une maille cubique, en pointillés sur la figure 4. Bien sûr, ceci ne permet pas de constituer la totalité de la **maille conventionnelle**. Pour cela, il faut superposer deux niveaux de cellules-2D ainsi définies. Par convention, la première couche d'Hafnium est représentée par les ronds verts, couche $k = 2$ ($k = 1$ représente le Silicium). Nous trouvons ensuite deux sites Oxygène au dessus des atomes d'Hafnium, couche

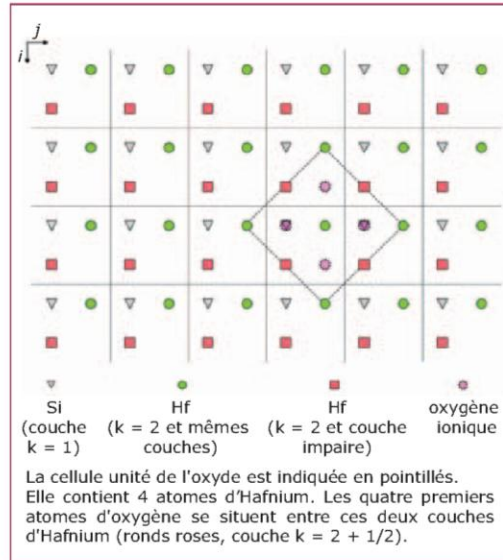


Figure 4 – Vue de dessus d'une couverture idéale de la couche d'oxyde sur silicium

$k = 2 + 1/2$, puis à nouveau une couche d'atomes d'Hafnium décalée par rapport à la première (carrés roses au centre des faces de la cellule unité, couche $k = 3$).

■ Nous venons de jeter les bases du modèle de réseau nécessaire au traitement de la croissance de couches HfO₂ sur Silicium. Pour rendre le logiciel Monte Carlo plus performant dans sa gestion du réseau, nous prédéfinissons également des **tableaux de voisinages**. Ces tableaux permettent de connaître instantanément les sites voisins d'un site spécifique ce qui est une routine permanente de la recherche des configurations, impactant la détermination des probabilités d'occurrence par site. Nous définissons ici les 12 premiers voisins de chaque site, en tenant compte des conditions aux limites périodiques qui permettent de simuler un substrat infini.

3.2.2 Nomenclature, écriture des configurations

Au travers d'un modèle de réseau, nous définissons un maillage dont les nœuds permettent de localiser les positions atomiques. Il s'agit maintenant de formaliser la nature chimique de ces sites de réseau : c'est le rôle des configurations, c'est-à-dire du type d'occupation du site.

Ainsi, la configuration nous renseigne sur le type d'atome.

On peut étendre le concept à un groupe d'atome et à son arrangement atomique autour du site, c'est-à-dire de la nature même de la structure locale d'un groupe

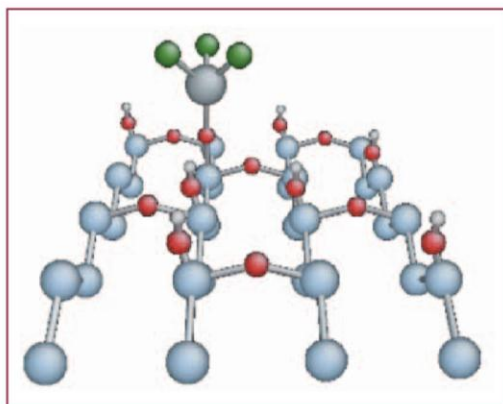


Figure 5 – Hafnium de surface dans un état non cristallin : complexe $-O-HfCl_3$ chimisorbé à la surface du substrat après réaction avec un OH de la surface

d'atomes. Ainsi, chaque élément de la table des configurations contient plusieurs champs d'occupation :

- occupation du métal qui a pour valeur 0 si non occupée ;
- 1 si l'atome d'Hafnium est non cristallin, c'est-à-dire encore dans une configuration de type moléculaire ;
- 2 si l'atome d'Hafnium est dans une position cristalline.

Ces différences sont nécessaires car elles conditionnent la réactivité ultérieure du substrat avec la phase gazeuse.

À titre d'exemple, la figure 5 montre un précurseur greffé chimiquement à la surface du substrat. L'atome d'Hafnium est ainsi dans un état non cristallin, car trois atomes de Chlore demeurent liés à ce noyau métallique. Il est donc également important de considérer ces espèces dans les champs d'occupation du modèle Monte Carlo. Sont donc définis des champs spécifiques pour la présence de Cl, de groupe OH. Ces deux champs peuvent atteindre le chiffre 4, coordination maximale des noyaux métalliques non cristallins.

De la même manière, les atomes d'oxygène ont aussi un champ d'occupation spécifique dans la cellule unité du réseau d'oxyde : deux champs en fait, Oa et Ob qui peuvent être vides ou occupés. Ces atomes ne doivent pas être confondus avec les atomes d'oxygène des groupes hydroxydes OH ou bien de la liaison covalente $-O-Hf$ qui sont dans des états non cristallins. Dans la pratique, ces atomes d'oxygène sont le fruit de mécanismes dits de « densification » qui permettent d'opérer la transition entre état non cristallin et état cristallin (décrit plus loin).

Nous tenons aussi compte d'autres mécanismes de contamination des sites comme la présence de molécules résiduelles d'HCl ou d'eau au voisinage d'un atome d'Hafnium. Par convention, la molécule d'eau chimisorbée après hydrolyse de la surface aura une valeur d'occupation de 3 dans le champ d'occupation du métal. En conclusion, chaque élément de notre

Par cristallin, nous entendons un atome d'Hafnium qui occupe un espace autour du site du réseau avec une conformation électronique favorisant des liaisons avec les atomes d'oxygène proches, voisins eux même en adéquation avec la phase cristalline.

Par opposition, un atome d'hafnium non cristallin aura une configuration électronique de type moléculaire, comme par exemple un précurseur greffé à la surface (caractérisé aussi, nous le verrons, par une sous-coordination, inférieure ou égale à 4).

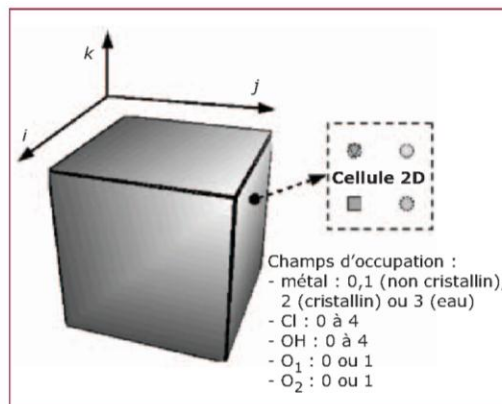


Figure 6 – Champs d'occupation possibles au sein d'une cellule unité d'oxyde d'Hafnium

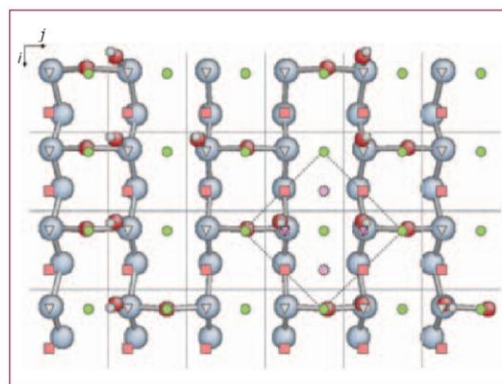


Figure 7 – Correspondance du modèle de réseau avec la configuration chimique de la surface

tableau est une structure qui possède plusieurs champs d'occupation (métal, Cl, OH, Oa, Ob, HCl) qui peuvent prendre plusieurs valeurs, résumés dans la figure 6.

Ce tableau d'occupation a un rôle majeur au cours de l'exécution du logiciel. En permanente évolution, il est amendé, modifié en fonction du déroulement phénoménologique. L'utilisation des indices de localisation sur des sites prédéfinis permet une représentation qui garantit une gestion optimale de données réduites en nombre.

C'est aussi le biais nécessaire à la mise en place d'une modélisation à l'échelle atomique d'une structure mésoscopique sur une échelle de temps conséquente.

La figure 7 montre une vue plus réaliste de la manière dont est traitée la surface du substrat de départ. C'est un point clef de la simulation de la croissance car l'interface résultante est éminemment influencée par les caractéristiques du substrat

initial : rugosité, nombre et localisation des sites réactifs... Pour plus de clarté, nous superposons la charte de réseau à une vision plus chimique des éléments présents à la surface et implicitement prise en compte dans notre logiciel Monte Carlo : ponts siloxanes et groupes OH. Les atomes d'hydrogène de saturation des liaisons pendantes de surface ne sont pas représentés. Ainsi, les atomes de silicium prennent la place des triangles de la figure 4 (deux niveaux d'atomes de silicium sont représentés, la surface et la subsurface). Les fonctions OH et les ponts siloxanes sont déterminés au début de la simulation au travers d'un module spécifique de préparation du substrat. C'est donc l'opérateur qui gère les proportions de ces espèces et les repositionne à la surface.

3.2.3 Mécanismes élémentaires et événements

Commençons tout d'abord par définir les terminologies de mécanismes et d'événements. Un mécanisme est sensé représenter un processus chimique élémentaire. L'événement, quant à lui, est étroitement lié à la procédure de Monte Carlo : il est défini par un mécanisme auquel il associe un temps d'occurrence sur un site particulier du système. La pertinence d'une approche Monte Carlo et, surtout, son degré prédictif seront étroitement liés à la qualité des mécanismes pris en compte. C'est encore plus vrai pour l'étude de systèmes dont la chimie est complexe, ce qui est la caractéristique première des phénomènes d'oxydation.

Dans cette optique, la compréhension des mécanismes chimiques élémentaires devient un enjeu crucial qui doit être poursuivi parallèlement à la mise en place de la technique de Monte Carlo. Ces processus physico-chimiques peuvent être recherchés à l'aide de modélisations quantiques ou de moyens de caractérisation adaptés : infrarouge, XPS, ..., si possible *in situ*.

À titre d'exemple, la figure 8 montre comment une modélisation quantique permet de déterminer avec précision les chemins énergétiques d'un mécanisme de décomposition d'un précurseur sur un site de la surface du substrat.

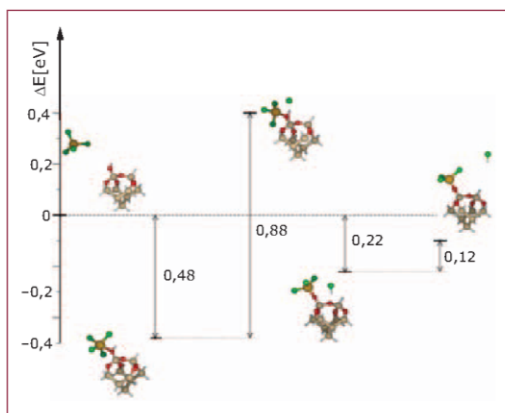


Figure 8 – Calcul au niveau DFT de la dissociation d'un précurseur (HfCl_4) sur un élément de la surface du substrat

Ces valeurs d'énergies, essentiellement les énergies d'activation du mécanisme, sont les paramètres d'entrée de la simulation Monte Carlo. Elles sont nécessaires à la détermination des probabilités d'occurrence des mécanismes. Ces résultats de calculs quantiques sont discutés dans la première partie du § 3.3.

3.2.4 Dynamique temporelle

La méthode de Monte Carlo cinétique diffère des méthodes de Monte Carlo à l'équilibre usuelles de la physique (algorithme de Métropolis) en ce sens que l'on y introduit le temps. Différentes options algorithmiques sont possibles pour conduire le Monte Carlo cinétique. Nous décrivons ici l'une d'elles, qui, par rapport à l'algorithme plus conventionnel BKL (Bortz, Kalos et Lebowitz), est plus apte à gérer l'introduction de mécanismes multiples, particulièrement des mécanismes qui doivent être déclinés en sous-mécanismes avec des valeurs d'énergies d'activation pouvant être variables. Dans ce cas, les probabilités ne sont pas traitées globalement en fonction des divers mécanismes introduits, elles sont générées pour un site et dépendent quantitativement de ce site. Cela est nécessaire par exemple pour la prise en compte des déformations locales ou d'une chimie complexe où les probabilités sont évaluées site à site.

■ Lorsqu'un calcul est lancé, après de nécessaires procédures d'initialisations (paramètres physico-chimiques, nature, taille du substrat, événements, voisinages atomiques...), un **inventaire complet** de tous les événements possibles sur chaque site du système est effectué. Ainsi, des mécanismes probables se voient attribuer des temps d'occurrence spécifiques. On attribue aux autres événements, impossibles à mettre en œuvre, un temps correspondant au temps final de l'expérience simulée. De cette façon, ces événements ne pourront jamais se produire.

■ Le **temps d'occurrence** associé à un événement m sur un site (i, j, k) est donné par la relation :

$$t_{i,j,k,m} = \frac{-\log(Z)}{\lambda_m}$$

avec

$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k_B T}\right)$$

avec Z nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1,

λ_m probabilité d'occurrence du mécanisme par unité de temps,

ν de l'ordre de la fréquence de vibration du cristal,

ΔE_m énergie d'activation associée au mécanisme,

k_B constante de Boltzmann,

T température.

Les deux mécanismes d'arrivée (1- arrivée du précurseur, et 2- arrivée de molécules d'eau) obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann de la phase gazeuse et possèdent des expressions différentes :

$$\lambda_{gr} = Cst P S / \sqrt{MT}$$

avec Cst constante,

P pression exercée par la phase gazeuse,

S	portion élémentaire de surface 2D de notre cellule,
M	masse molaire des espèces chimiques considérées,
T	température.

■ De cette manière, nous collectons une liste considérable de temps d'occurrence t que l'on organise dans une sorte de « **calendrier des événements** » à venir.

Ce n'est en fait pas tout à fait le cas. En effet, ce calendrier est constamment réactualisé en fonction des événements effectués et des changements conformationnels induits par ces événements. À chaque cycle Monte Carlo, le temps minimum de tous les temps calculés est recherché au sein du calendrier. À ce temps, correspond un événement qui est effectivement réalisé. Ce temps est ainsi retiré du calendrier global, ainsi que certains autres : en effet un événement et le changement de configuration correspondant altèrent localement le système. Certains événements peuvent donc devenir obsolètes, ils doivent être réévalués. Nous en reparlerons § 3.2.5. Ensuite, l'algorithme revient en début de cycle Monte Carlo où un nouveau temps minimum est recherché.

Il est important de spécifier qu'à côté de cette dynamique temporelle événement par événement, coexiste une autre dynamique temporelle imposée par la simulation d'une expérience où le séquençage temporel est important. C'est le cas de l'ALD.

Nous pouvons donc, au sein du modèle Monte Carlo, gérer ce dernier séquençage au travers de l'interface utilisateur. Les différentes phases de l'ALD sont modifiables au niveau des temps associés à chaque phase, ainsi qu'aux niveaux des caractéristiques associées de pression et de température.

Rappelons que l'ALD est constituée de 4 phases distinctes :

- dépôt du précurseur métallique ;
- purge ;
- fonctionnalisation de la couche déposée ;
- purge.

3.2.5 Sites à probabilités modifiées

Avant d'aborder la section des résultats, nous présentons un dernier élément de notre algorithme Monte Carlo qui accélère considérablement les calculs, c'est la gestion de *sites à probabilités modifiés*. Rigoureusement, lorsque l'on réalise un événement, la modification induite et l'incrément de temps font qu'au cycle Monte Carlo suivant la totalité des probabilités par site devrait être recalculée. Ceci conduirait à une lourdeur désastreuse des calculs pour les systèmes de grande dimension visés par la technique de Monte Carlo.

Dans notre modèle, nous conservons la quasi-totalité des probabilités déjà calculées, seuls les sites voisins de l'événement courant voient leur probabilité et donc leur temps d'occurrence modifiés.

De cette façon, on considère qu'un site éloigné de celui où se déroule un événement n'est pas impacté par cet événement, ce qui semble raisonnable. Cependant, cette zone d'influence est à déterminer en fonction du type d'événement considéré. Elle peut être variable.

3.3 Résultats DFT : liste préliminaire de mécanismes

À ce jour, de nombreuses études quantiques se sont penchées sur la physico-chimie des réactions possibles durant les différentes phases d'exposition de l'ALD : successivement, exposition de la surface aux précurseurs métalliques, exposition de la surface aux espèces oxydantes. Nous voulons maintenant dresser un bilan de ces études de manière à donner une idée, aussi claire que possible, des événements qui seront, par la suite, au cœur de l'approche Monte Carlo. Cet inventaire doit également permettre d'évaluer l'état des connaissances sur la chimie du dépôt ALD afin de mesurer l'effort qui reste à fournir à ce niveau de modélisation.

■ Réactions précurseur/surface

Nous présentons en premier lieu le diagramme d'énergie relative au chemin réactionnel de décomposition de HfCl_4 sur une surface de silicium oxydée (voir figure 8). Le précurseur se chimisorbe tout d'abord sur la surface, au voisinage direct des fonctions OH du substrat : l'énergie d'interaction est alors de 0,48 eV, sans modification notable de l'intégrité du précurseur.

Pour la suite du chemin réactionnel, des calculs analogues aux nôtres, majoritairement émis par l'équipe de Musgrave à Stanford, montrent le même comportement qualitatif [67], [68]. Une barrière de dissociation de 0,88 eV est nécessaire pour décomposer le précurseur illustrant au passage une propension du précurseur à préférer retourner dans la phase gazeuse plutôt qu'à réagir avec les groupes OH. Au-delà du point de transition de la barrière de dissociation, une molécule HCl est formée qui peut rester adsorbée à la surface sur un pont siloxane. Le temps de résidence de ce produit de réaction est important car il conditionne la réversibilité de la réaction de dissociation du précurseur. Si HCl reste présent, le complexe de surface issu de la dissociation du précurseur peut se recombiner pour former à nouveau HfCl_4 .

Cependant, le calcul montre qu'HCl est très faiblement lié à la surface (0,12 eV). De ce fait, le produit de réaction, une fois créé, est très vite évacué dans le système de pompage du dispositif expérimental.

■ Réactions d'hydrolyse

Le second semi-cycle de l'ALD, où l'on introduit l'espèce oxydante dans le réacteur de dépôt, est en principe dédié à la refunctionalisation de la surface, c'est-à-dire à la régénération des terminaisons réactives aux précurseurs métalliques. Nous étudions ici la réaction d'hydrolyse dans laquelle, grâce à des molécules d'eau, on veut régénérer des fonctions OH à la surface de l'échantillon. Nous présentons sur la figure 9 deux chemins d'hydrolyses de surfaces complexées à l'aide des réactions précurseur/surface vues précédemment. La figure présente ce même chemin réactionnel en considérant un complexe de surface à

base d'Hafnium et un autre à base de Zirconium : soient $\text{SiO}_2\text{-O-HfCl}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-O-ZrCl}_3$.

Le tableau 1 qui résume les valeurs d'énergie pour les deux chemins, indique également les valeurs obtenues par l'équipe de Musgrave ([67], [68] et [69]). Les deux chemins sont globalement similaires. Sur HfCl_3 (ou ZrCl_3), la molécule d'eau s'adsorbe en cédant un électron à une orbitale de l'atome d'Hafnium. L'énergie d'interaction est alors de 0,68 eV. L'état de transition pour la dissociation de la molécule d'eau est atteint lorsque la distance Hf-O (O d' H_2O) est de 1,9 Å. La distance Hf-Cl augmente elle à hauteur de 3,8 Å, ce qui indique que cette liaison est cassée à la transition. La réaction de dissociation est endothermique : après une activation de 0,97 eV, le gain n'est que de 0,19 eV.

■ Mécanismes de densification

Au delà des mécanismes réactionnels classiques de type gaz/surface, nous voulons introduire un autre type de mécanismes : les mécanismes de densification. En effet, si nous considérons les précurseurs métalliques typiques de la croissance ALD ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{N}(\text{HfCl}_4, \text{ZrCl}_4\dots))$) dans la phase gazeuse, les noyaux métalliques entretiennent des liaisons covalentes avec leurs monomères, ils ont une faible coordination, typiquement trois ou quatre en fonction du métal. Cependant, la couche d'oxyde métallique faisant suite à l'exposition successive du précurseur métallique et de l'oxydant va résulter en une couche

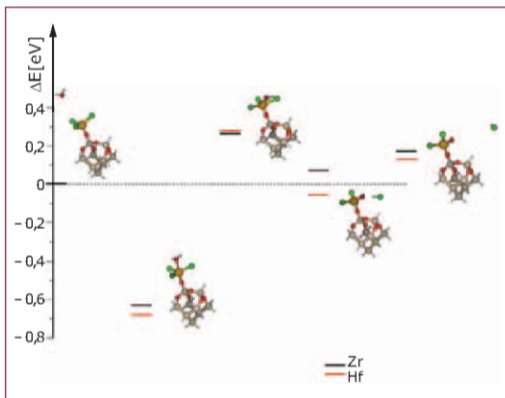


Figure 9 – Chemin réactionnel et énergies associées des réactions d'hydrolyses de complexes de $\text{SiO}_2\text{-O-HfCl}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-O-ZrCl}_3$ via H_2O

dont les noyaux métalliques seront caractérisés par une coordination plus importante, jusqu'à 8 pour l'oxyde d'Hafnium. Cette transition nécessaire métal-covalent/métal-ionique n'a que très peu été abordée dans la littérature pour ce qui concerne les technologies de dépôt (CVD ou ALD).

Dans nos travaux les plus récents sur le sujet, nous montrons que ce processus chimique est le résultat de l'action d'espèces oxydantes ; la présence d'atomes d'oxygène autour d'un noyau métallique a pour effet de modifier la structure électronique de ce dernier conduisant à une modification de la répartition des atomes périphériques (atomes d'oxygènes et autres atomes, Cl, C, N etc...). Ceci a pour effet d'augmenter la coordination, à la fois des atomes métalliques, mais aussi des atomes d'oxygène, ce qui conduit à une structure plus dense localement (arrangement de type « structure ionique »). Nous attendons de plus amples travaux au niveau DFT (des études sont actuellement engagées au sein de notre équipe).

3.4 Résultats de simulation au niveau Monte Carlo cinétique

■ Effets des sites réactifs en surface

L'hydroxylation des substrats de silicium peut être effectuée de diverses manières [70], [71] ce qui permet d'atteindre des degrés divers de densité de fonction OH en surface. Au niveau de nos simulations, nous faisons donc varier cette concentration de OH sur la surface, respectivement 25 %, 50 % 75 % et 100 % (100 % de OH implique que l'on a un groupe OH par atome de silicium de la surface). Entre ces OH, les ponts siloxanes sont positionnés de manière aléatoire. Enfin, nous étudions un cinquième cas où l'on introduit une contrainte au positionnement des groupes OH : on impose la limite d'un seul OH par dimère de surface. On obtient alors une couverture de 47 %. Sur ces substrats, nous effectuons une première phase d'ALD assez longue, 100 ms à une température de 300 °C.

La figure 10 rassemble les résultats obtenus. Nous pouvons voir que, globalement, la couverture de précurseurs déposés est accrue lorsque la densité surfacique de OH augmente. La cristallinité de la couche suit la même tendance (cristallinité au sens des sites de réseaux ioniques, en opposition aux sites non ioniques de type moléculaires discutés auparavant).

Les triangles indiquent le taux de cristallinité. L'accroissement de la cristallinité est induit par la capacité des précurseurs à se dissocier sur deux fonctions OH lorsque celles-ci sont voisines sur le substrat.

Tableau 1 – Comparaison des niveaux d'énergie (en eV) des réactions $\text{Si-O-M}(\text{Cl})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (M = HF, Zr)

	Complexe $\text{M-Cl}_3\text{-H}_2\text{O}$	État de transition	Complexe $\text{M-OHCl}_2\text{-HCl}$	Désorption de HCl
M = HF	0,68	0,97	0,63	0,20
M = Zr	0,62	0,90	0,69	0,09
M = Zr (résultats de Musgrave (d'après [71]))	0,78	0,88	0,75	0,05

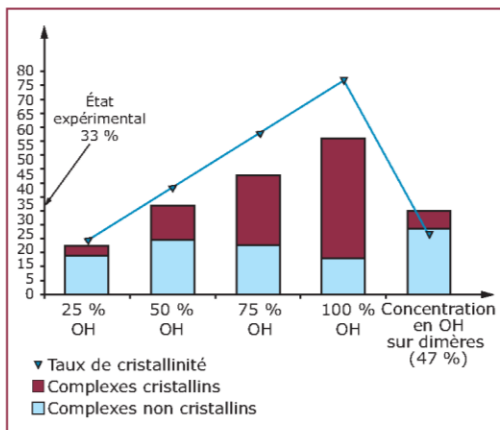


Figure 10 – Évolution du taux de couverture et de la cristallinité de la couche d'oxyde déposée après un cycle ALD en fonction du taux initial de OH sur le substrat

Expérimentalement, à la fin d'un cycle complet, effectué à une température de 300 °C sur un oxyde chimique, la couverture obtenue est de 35 % [70]. Nous montrons ainsi des résultats de simulation tout à fait convenables en considérant des surfaces respectivement à 50 % et 47 % de sites OH.

Il se trouve que ces taux de OH, à 300 °C sur une surface d'oxyde, sont en adéquation avec les prédictions du modèle de Zhuralev [72]. L'accord expérience/simulation est ici encourageant dans la mesure où les données d'entrée du modèle Monte Carlo, mécanismes et énergies d'activation, sont les données brutes extraites du niveau DFT de simulation.

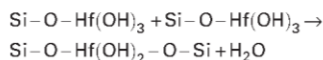
■ **Calibration des mécanismes de densification préliminaires**

Comme nous l'avons déjà vu, les mécanismes de densification sont encore trop mal connus pour pouvoir être décrits avec assurance et précision [73]. Dans l'approche Monte Carlo, nous avons introduit des mécanismes permettant des transitions entre complexes de surfaces non cristallins, entre ces complexes et la surface. Au cours de ces mécanismes, les atomes d'Hafnium, ainsi que certains atomes d'oxygène, transitent vers des sites du réseau ionique cristallin prédéfini.

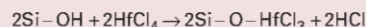
Il nous faut aussi attribuer des énergies d'activation à ces mécanismes. Nous avons utilisé une valeur d'activation arbitraire de 0,5 eV pour débiter les simulations. En début de la croissance, la densification n'a pas d'impact si la densité surfacique de sites OH est faible. En effet, la densification ne deviendra possible en surface que lorsque deux sites OH seront voisins, comme exprimé par l'équation ci-après :



Ou entre deux complexes de surface non cristallins (après hydrolyse des complexes) :



Notons que, si deux sites de surface OH sont voisins, mais que l'énergie de densification est trop élevée, alors on a la possibilité de voir deux complexes non cristallins se former comme suit :



La compétition entre densification et croissance « d'arbres covalents », c'est-à-dire de structures non densifiées et non cristallines, peut être quantifiée du point de vue des résultats expérimentaux du taux de couverture [70]. On peut ainsi considérer que la présence d'environ 90 % de groupes OH va mener à un taux de couverture de l'oxyde d'approximativement 80 %.

Exemple :

Afin d'effectuer un étalonnage de cette énergie, nous simulons une phase de dépôt du précurseur métallique à 300 °C pendant 200 ms, et faisons varier l'énergie d'activation liée aux mécanismes de densification de 0,3 à 1,8 eV. La figure 11 indique les résultats obtenus, taux de couverture en fin de cycle et taux de cristallinité en fonction de l'énergie d'activation considérée :

- lorsque l'énergie de densification est faible (de 0,3 à 1,3 eV), on observe une cristallinité importante liée au fait que la surface est saturée en sites OH ;
- à de plus hautes énergies, on obtient des complexes chimisorbés non densifiés, ce qui résulte en une cristallinité moindre, mais avec un taux de couverture supérieur ;
- à 1,5 eV d'activation, nous obtenons 80 % de taux de couverture, ce qui correspond à l'attente du modèle par rapport à l'expérience.

Ce résultat ne doit pas occulter le faible degré de précision des mécanismes de densification et la prise en compte d'une seule énergie pour les décrire. Cependant, l'étalonnage présenté ici montre que l'on peut, en comparant des résultats de simulation Monte Carlo avec des résultats expérimentaux, obtenir des informations difficilement accessibles par d'autres moyens de simulation, tout en conservant une grande précision dans l'estimation. En effet le changement de comportement du simulateur, dans le cas présenté en figure 11, s'opère au dixième d'eV près, ce qui est tout à fait remarquable lorsque l'on désire avoir une estimation énergétique des phénomènes.

Dans l'attente d'informations complémentaires, nous adopterons la valeur de 1,5 eV pour les mécanismes de densification dans les résultats cinétiques présentés ci-après.

■ **Cinétique de croissance**

À ce stade, nous avons validé une liste d'événements et d'énergies associées dans une approche de Monte Carlo pour l'étude des tous premiers stades de la croissance ALD. Nous nous intéressons maintenant à la simulation de plusieurs cycles ALD dans des conditions usuelles de croissance : 300 °C, 1,33 mbar de pression pour chacun des précurseurs. Les durées d'injections sont de 50 ms et sont suivies de phases de purge de 4 s.

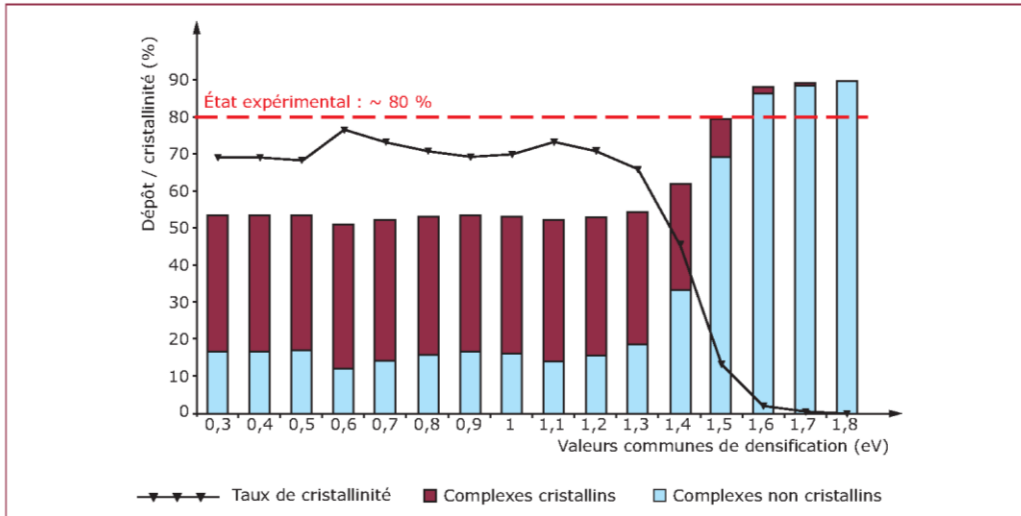


Figure 11 – Étalonnage de l'énergie d'activation attribuée aux mécanismes de densification dans leur ensemble (1^{er} semi-cycle, 300 °C, 200 ms, 90 % OH en surface)

Expérimentalement, plusieurs modes de croissance sont observés [70], [71]. Après le premier cycle, où sont consommés un grand nombre de précurseurs métalliques sur les sites réactifs OH de la surface, on observe un régime transitoire lent qui permet d'atteindre, après plusieurs cycles, la couverture totale du substrat. Ensuite, c'est un régime permanent de croissance plus rapide qui prend place, où HfO_2 est déposé sur HfO_2 .

Exemple :

Nous considérons une simulation sur 10 cycles de croissance (avec des substrats 20 x 20 atomes).

La figure 12 présente l'évolution temporelle de la couverture et de sa cristallinité. On remarque une cinétique de croissance importante au premier cycle (44 %). Ce taux de croissance, légèrement plus important que celui observé expérimentalement (35 %) est très certainement lié à la méconnaissance du substrat de départ, à la surestimation du nombre de groupes OH dans le modèle de Zhuravlev [72].

Des cycles 2 à 5, la couverture augmente graduellement pour atteindre une couverture de 73 %. Au-delà du cycle 5, la couverture n'augmente plus.

Deux facteurs expliquent ce décrochage de la croissance par rapport à l'expérience. Il n'existe pas de mécanismes de migrations qui pourraient induire des transferts de matière au sein de la couche. Plus dommageable est le manque d'efficacité des mécanismes de densification introduits dans le Monte Carlo.

On aboutit à la même conclusion si l'on s'attache à analyser la cristallinité de la couche d'oxyde formée. Il se stabilise à 62 % de la couche ce qui semble peu élevé dans l'optique d'une couche finale ionique. Là encore, les mécanismes de densification ne permettent pas directement d'accroître la coordination.

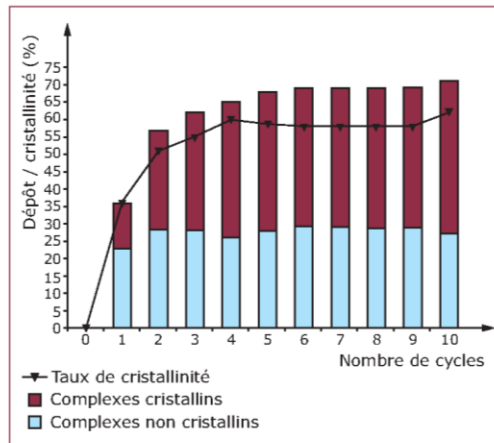


Figure 12 – Évolution du taux de couverture de la couche d'oxyde formée et de sa cristallinité en fonction du nombre de cycles ALD

D'autres effets pourraient augmenter le taux de couverture, comme l'ouverture de ponts siloxanes, mécanisme proposé dans la littérature qui serait en accord avec une croissance lente de la couche après une cinétique élevée dans les premiers cycles [70], [71]. L'ouverture de ponts siloxanes prendrait alors place durant la phase d'hydrolyse et nécessiterait une activation conséquente : il en résulterait une régénération de sites OH réactifs sur les portions de la surface non encore couvertes par l'oxyde.

Quoiqu'il en soit, il n'existe pas aujourd'hui de consensus sur ce sujet. Dans cet axe de travail, notre ambition est de mieux comprendre et d'améliorer les mécanismes de densification déjà introduits [73].

Sur le développement des nanotechnologies

Picotechnologies
[NM 130] de J. Gourdon

4. Conclusion

Nous avons présenté une approche multi-niveaux originale dont l'objectif est de fournir un outil Monte Carlo cinétique, baptisé Hikad, dédié à la croissance d'oxyde d'Hafnium sur Silicium. En premier lieu, nous détaillons les résultats de calculs *ab initio* qui permettent de comprendre la chimie complexe des mécanismes de croissances. Ces informations sont à la base de la constitution d'une liste d'événements propres à faire fonctionner les aspects phénoménologiques de la technique de Monte Carlo. Nous présentons également les bases de construction de la procédure de modélisation Monte Carlo cinétique, additionnellement à la liste des mécanismes élémentaires pris en compte, la gestion d'un modèle de réseau, l'écriture des configurations, la dynamique temporelle. Nous présentons enfin des exemples concrets de simulation Monte Carlo qui permettent une comparaison étroite avec une technique de croissance très prometteuse : l'ALD.

Ces résultats préliminaires montrent qu'une compréhension à l'échelle atomique des phénomènes de croissance, mécanismes, cinétiques, structuration à l'échelle mésoscopique du dépôt de films à haute permittivité (HfO₂), devient accessible.

Enfin, nous avons délibérément montré les aspects généraux de la constitution d'un modèle Monte Carlo cinétique baigné dans une stratégie multi-niveaux de simulation (DFT + Monte Carlo). En effet, la méthode est générique dans ses concepts de base. Il nous semble que de nombreux développements technologiques en nano et bionanotechnologies pourraient bénéficier de ce type d'approche.

Remerciements

Ce travail a été soutenu par le programme ANR LN3M n° ANR-05-CICG-0003-02

Logiciel Hikad : modéliser l'organisation atomique durant la croissance de HfO₂ sur silicium

par **Alain ESTEVE**

Chercheur au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse

Ahmed DKHISSI

Chercheur au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse

Cédric MASTAIL

Chercheur au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse

Georges LANDA

Chercheur au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse

Anne HEMERYCK

Chercheur au LAAS-CNRS de l'université de Toulouse

Mehdi DJAFARI-ROUHANI

Travaille à l'université de Toulouse au sein de l'UPS

et **Nicolas RICHARD**

Chercheur au CEA-DAM de Bruyères le Châtel

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1] PACKAN (P.A.). – *Science*. 285, p. 2079 (1999).
- [2] WILK (G.D.), WALLACE (R.M.) et ANTHONY (J.M.). – *Journal of Applied Physics*. 89, p. 5243 (2001).
- [3] WILK (G.D.) et MULLER (D.A.). – *Applied Physics Letter*. 83, p. 3984 (2003).
- [4] GEORGE (S.M.), OTT (A.W.) et KLAUS (J.W.). – *Journal of Physical Chemistry*. 100, p. 13121 (1996).
- [5] XU (Z.), HOUSSA (M.), GENDT (S.D.) et HEYNS (M.). – *Applied Physics Letter*. 80, p. 1975 (2002).
- [6] FERRARI (S.), SCAREL (G.), WIEMER (C.) et FANCIULLI (M.). – *Journal of Applied Physics*. 92, p. 7675 (2002).
- [7] PARK (H.B.), CHO (M.J.), PARK (J.), LEE (S.W.), HWANG (C.S.), KIM (J.P.), LEE (J.H.), LEE (N.I.), KANG (H.K.), LEE (J.C.) et OH (S.J.). – *Journal of Applied Physics*. 94, p. 3641 (2003).
- [8] KAWAHARA (T.) et TORII (K.). – *IEICE Transactions On Electronics*. E87C (1), p. 2-8. (2004).
- [9] GANEM (J.J.), TRIMAILLE (I.), VICKRIDGE (I.C.), BLIN (D.) et MARTIN (F.). – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interaction with Materials and Atoms*. 219, p. 856 (2004).
- [10] GREEN (M.L.), HO (M.Y.), BUSCH (B.), WILK (G.D.), SORSCH (T.), CONARD (T.), BRIJS (B.), VANDERVORST (W.), RAISANEN (P.I.), MULLER (D.), BUDE (M.) et GRAZUL (J.). – *Journal of Applied Physics*. 92, p. 7168 (2002).
- [11] TRIYOSO (D.H.), HEGDE (R.I.), GRANT (J.), FEJES (P.), LIU (R.), ROAN (D.), RAMON (M.), WERHO (D.), RAI (R.), LA (L.B.), BAKER (J.), GARZA (C.), GUENTHER (T.), WHITE (B.E.) et TOBIN (P.J.). – *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 22, p. 2121 (2003).
- [12] RITTERSMA (Z.M.), ROOZEBOOM (F.), VERHEIJEN (M.A.), VAN BERKUM (J.G.M.), DAO (T.), SNIJDERS (J.H.M.), VAINONEN-AHLGREN (E.), TOIS (E.), TUOMINEN (M.) et HAUUKA (S.). – *Journal of The Electrochemical Society*. 151, p. 716 (2004).
- [13] CHANG (H.S.), HWANG (H.), CHO (M.H.) et MOON (D.W.). – *Applied Physics Letter*. 86, p. 031906 (2005).
- [14] TRIYOSO (D.H.), RAMON (M.), HEGDE (R.I.), ROAN (D.), GARCIA (R.), BAKER (J.), WANG (X.D.), FEJES (P.), WHITE (B.E.) et TOBIN (P.J.). – *Journal of The Electrochemical Society*. 152, p. 203 (2005).
- [15] CHO (M.), PARK (H.B.), PARK (J.), LEE (S.W.), HWANG (C.S.), JEONG (J.), KANG (H.S.) et KIM (Y.W.). – *Journal of The Electrochemical Society*. 152, F49 (2005).
- [16] KUKLI (K.), AALTONEN (T.), AARIK (J.), LU (J.), RITALA (M.), FERRARI (S.), HARSTA (A.) et LESKELA (M.). – *Journal of The Electrochemical Society*. 152, p. F75 (2005).
- [17] TRIYOSO (D.H.), HEGDE (R.I.), WHITE (B.E.) et TOBIN (P.J.). – *Journal of Applied Physics*. 97, p. 124107 (2005).
- [18] HELLIN (D.), DELABIE (A.), PUURUNEN (R.L.), BEAVEN (P.), CONARD (T.), BRIJS (B.), DE GENDT (S.) et VINCKIER (C.). – *Analytical Science*. 21, p. 845 (2005).
- [19] KIRSCH (P.D.), QUEVEDO-LOPEZ (M.A.), LI (H.J.), SENZAKI (Y.), PETERSON (J.J.), SONG (S.C.), KRISHNAN (S.A.), MOUMEN (N.), BARNETT (J.), BERSUKER (G.), HUNG (P.Y.), LEE (B.H.), LAFFORD (T.), WANG (Q.), GAY (D.) et EKERDT (J.G.). – *Journal of Applied Physics*. 99, p. 023508 (2006).
- [20] PARK (I.S.), LEE (T.), CHOI (D.K.) et AHN (J.). – *Journal of the Korean Physical Society*. 49, p. S544 (2006).
- [21] CHO (M.J.), DEGRAEVE (R.), POURTOIS, DELABIE (A.), RAGNARSSON (L.A.), KAUE-RAUF (T.), GROESENEKEN (G.), DE GENDT (S.), HEYNS (M.) et HWANG (C.S.). – *IEEE Transactions on Electron Devices*. 54, p. 752 (2007).
- [22] NYNS (L.), HALL (L.), CONARD (T.), DELABIE (A.), DEWEERD (W.), HEYNS (M.), VAN ELSHOCHT (S.), VAN HOORNICK (N.), VINCKIER (C.) et DE GENDT (S.). – *Journal of The Electrochemical Society*. 153, p. F205 (2006).
- [23] RITALA (M.), LESKELA (M.), NIINISTO (L.), PROHASKA (T.), FRIEDBACHER (G.) et GRASERBAUER (M.). – *Thin Solid Film*. 250, p. 72 (1994).

ANNEXE I.2. Caractérisation des défauts dans les matériaux

L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada et E. Artacho, « *Neutral self-defects in a silica model: A first-principles study* », *Physical Review B* **71**, 014116 (2005).

S. Girard, Y. Ouerdane, G. Origlio, C. Marcendella, A. Boukenter, N. Richard, J. Baggio, P. Paillet, M. Cannas, J.-P. Meunier et R. Boscaino, « *Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers—I: Experimental Study With Canonical Samples* », *IEEE Transactions on Nuclear Science* **55** (6), 3473 (2008).

S. Girard, N. Richard, Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, L. Martin-Samos, P. Paillet, J.-P. Meunier, J. Baggio, M. Cannas et R. Boscaino, « *Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers—II: Coupling Ab initio simulations and experiments* », *IEEE Transactions on Nuclear Science* **55** (6), 3508 (2008).

N. Richard, S. Girard, L. Martin-Samos, V. Cuny, A. Boukenter, Y. Ouerdane et J.-P. Meunier, « *First principles study of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica* », *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 1994 (2011).

V. Cuny et N. Richard, « *Investigations of dopants introduction in hafnia: Electronic properties, diffusion, and their role on the gate leakage current* », *Journal of Applied Physics* **104**, 033709 (2008).

Neutral self-defects in a silica model: A first-principles studyL. Martin-Samos,* Y. Limoge, J.-P. Crocombette, and G. Roma
*Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*N. Richard
*CEA-DIF, Bruyère-le-Châtel, France*E. Anglada
*Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain*E. Artacho
Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom
(Received 11 May 2004; revised manuscript received 18 October 2004; published 28 January 2005)

We present a statistical study of silicon and oxygen neutral defects in a silica glass model. This work is performed following two complementary approaches: first-principles calculations and empirical potential molecular dynamics. We show that the defect formation energies and structures are distributed and that the energy distributions are correlated with the local stress before the defect formation. Combining defect energies calculated from first principles and local stresses from empirical potential calculations in undefected silica, we are able to predict the formation energy distributions in larger systems, the size of which precludes the use of *ab initio* methods. Using the resulting prediction we will show that the cell size used in our modeling contains all the formation energy fluctuations needed to describe a real glass.

DOI: 10.1103/PhysRevB.71.014116

PACS number(s): 66.30.Hs, 66.30.Lw, 82.20.Pm

I. INTRODUCTION

Silicate-based compounds are common materials in a variety of scientific and technological fields. One of the important questions, still open, is their long-term evolution under aging factors. The diffusion mechanisms are responsible for this long-time behavior. As silicate-based compounds are complex systems, and also as the involved time scale may extend over thousand of years, the experiments are complicated to analyze and in many cases impossible to perform without accelerated aging. In this case, the interpretation of the accelerated experiments, as well as their transposition to the actual problems, rely on the modeling of the aging phenomenon. In this context, numerical simulation appears as a powerful tool for the understanding of the defect properties and the diffusion processes, which allows then, in a multi-scale simulation scheme, to understand the long-time behavior. In particular, first-principles calculations, the direct application domain of which is restricted to short times and small sizes, open up the possibility to describe the primary diffusion mechanisms.

This work focuses on a model of amorphous SiO₂, chosen as the simplest silicate-based material. It presents a first-principles study on the neutral self-defects, which are the defects coming from those chemical species present in the material. A first and partial account of this work has been already given.¹ Following previous studies performed in SiO₂ crystalline phases²⁻⁸ and in the amorphous one,^{9,10} we will focus on vacancies and intrinsic interstitials. It is known that under high enough oxygen partial pressure the main diffusion mechanism is mediated by molecular oxygen.¹¹⁻¹³ But, at lower pressures or under irradiation, as in nuclear glasses or in microelectronic devices, a complete knowledge

of defects and their evolution is needed. The reason for beginning by studying neutral defects is twofold. First it is difficult to detect experimentally the structures and concentrations of neutral defects, which lack an electric or magnetic signature. Then, the estimation of their contribution to the diffusion and their role as precursor of other defect types has still to be clarified. Second, a recent work^{14,15} on self-defects in α -quartz has shown that in pure quartz, due to the value of the electronic chemical potential, the charged defects should not contribute too significantly to the diffusion, at least in the range of usual experimental conditions. Of course these results obtained for quartz cannot be transposed directly to silica glass without an analogous study for charged defects. This will be the aim of a further publication.

The main difficulties in a numerical study of defects in an ionocovalent glass are closely related to the disorder and to the nature of the bonds implied in the defect structures. The first difficulty comes from the generation of the glass model itself. Indeed, as the glass properties depend on the quench rate and on the subsequent annealing time, it is important to quench then the melt at the slowest rate possible, in order to have a glass model close to the actual structure of a silica glass. Using *ab initio* methods the quench rate remains in excess of 10¹⁵K/s, but within empirical potential molecular dynamics (EPMD) the rate can be as low as 10¹¹K/s, closer to the experimental one of 10⁵K/s. On the other hand, even if the glassy state without defects is well described with empirical potentials, we expect that the available empirical models are completely unable to describe properly the homopolar bonds frequently involved in defect formation in SiO₂.²⁻¹³ The third difficulty comes from the need of a comprehensive study on a large set of defect sites. As in a glass all the defect sites are nonequivalent, the properties deduced

from the calculations are strongly dependent on the completeness of the considered population. Nothing is known *a priori* about the minimal size of the population which will represent the average and fluctuations of the property under study in a real size glass. We choose an *ab initio* technique where the wave functions are projected onto a localized pseudo-atomic orbitals (LCAO) basis. In most cases it is possible with a relatively reduced number of basis vectors to have an accurate description of ground states. The reduced number of basis vectors results, of course, in a significant gain in computational time. But the results have to be validated by another *ab initio* approach, without the uncertainty of the basis, to ensure the consistence of the calculations. Indeed, the degree of completeness of the LCAO basis set that is chosen is not known *a priori*.

Our initial glass configuration was obtained by quenching from a melt prepared using molecular dynamics with an empirical interaction model (EPMD) with fixed charges. The *ab initio* calculations were performed using the SIESTA first-principles code^{16,17} based on density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) and LCAO basis set.

In the first part of the paper we present the numerical methods used as well as the main definitions. Then, in order to provide a check for our SIESTA calculations, we show a comparison between results obtained with three first-principles codes (SIESTA, PWSCF, VASP). We next present our results obtained with the SIESTA code for defects in a 108-atom silica model. As expected, at variance with SiO₂ crystalline phases, the defect structures and formation energies are noticeably scattered. The distribution is due to the structural disorder which induces the nonequivalence of defect sites. We discuss how the formation energy dispersion is related mainly to local properties in the case of oxygen defects and to medium range properties in the case of silicon defects. In this context, we show that the origin of the formation energy distribution stems from the local stress fluctuations. Combining the formation energies calculated by first principles and EPMD local stress calculations, one can construct a simple model allowing one to extrapolate the formation energies to larger systems. We then apply this model to amorphous supercells containing 192 and 648 atoms, and we prove that a 108-atom silica glass model is able to represent correctly the defect formation energies and defect formation energy fluctuations.

II. GENERATION OF THE INITIAL AMORPHOUS MODEL

The generation procedure is done in two steps. In the first step a well relaxed amorphous structure is generated by melting and quenching a SiO₂ crystalline polymorph using EPMD. In the second one the resulting amorphous model is relaxed by first principles using a conjugate gradient method. This two-step procedure is needed to obtain amorphous structures at a low CPU time cost (EPMD) and a realistic description of the binding, thanks to the first-principles account of the electronic contribution. An earlier work¹⁸ has shown that the first-principles relaxation results in a small

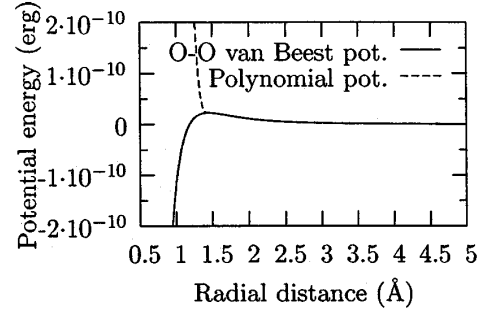


FIG. 1. O-O BKS potential and the polynomial repulsive potential.

variation of the atomic positions, which means that the EPMD structure and the first-principles structure are really close to each other.

A. Optimized quench within the EPMD approach

The annealing steps by molecular dynamics were performed at constant number of particles N , constant volume V , and constant temperature T , the so called NVT ensemble of molecular dynamics. The temperature is maintained constant by rescaling the particle velocities periodically, in order to get the required kinetic energy in the standard way. The structural relaxation were obtained using a damped dynamics on cell variables.

The van Beest–Kramer–van Santen¹⁹ (BKS) potential, which is known to reproduce well the structural and vibrational properties of silica at low temperatures, is chosen as the empirical interaction model. However, at short distances the BKS potential diverges attractively, as shown in Fig. 1, precluding its use in its original form for molecular dynamics at high temperature. To avoid this unphysical divergence it is necessary to add a hard repulsive part (RP) acting only at shorter distances. This treatment is a standard procedure.^{18,20} But, with this arbitrary addition, one has to check carefully that the amorphous structures obtained are independent of it. At high temperatures, where the atoms can be close enough to feel the repulsive part, the structures are dependent on the detailed form that is used. After the quench, the system may keep a memory of its high-temperature behavior. It is, then, necessary to control that we can define an optimized quench procedure (see below), which allows us to recover a structure free of artifacts due to this repulsive potential. We choose the same polynomial form [see Eq. (1)] for the hard repulsive part (V_{RP}), of all the atomic pairs (Si-Si, Si-O, and O-O):

$$V_{RP}(x) = G(x - x_0)^4. \quad (1)$$

The total potential energy is then

$$V_{tot}(x) = \begin{cases} V_{RP}(x) & \text{for } x \leq x_0, \\ V_{BKS}(x) & \text{for } x > x_0, \end{cases} \quad (2)$$

(3)

where $V_{BKS} = q_i q_j e^2 / r_{ij} + A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - C_{ij} / r_{ij}^6$ is the BKS potential.

Two parameters are necessary to adjust the hard repulsive potential: x_0 and G . The branching point x_0 is chosen as the local maximum of the BKS potential (see Fig. 1). With this choice, the temperature where the atoms no longer explore the region governed by the repulsive part is the highest possible.

The optimized quench procedure proceeds then as follows.

(1) Melting of a crystalline SiO_2 polymorph (β -cristobalite) and annealing the liquid at 7000 K.

(2) Quenching from the melt at a rate of $2.3 \times 10^{14} \text{K/s}$ down to 3000 K.

(3) Annealing in the NVT ensemble at 3000 K until a stationary regime is obtained.

(4) Quenching at a rate of $2.3 \times 10^{14} \text{K/s}$ down to 300 K.

(5) Annealing in the NVT ensemble at 300 K until the convergence of the mean local stress is reached.

(6) Fast quench down to 0 K at zero external pressure.

We emphasize the importance of step 3, which is the one that grants that the resulting glass is independent of the choice of the repulsive part. Indeed, 3000 K is the temperature where the atoms do not have enough kinetic energy to explore the region governed by the repulsive part, but still can diffuse far enough to wipe out this influence accumulated during steps 1 and 2. To check this, we choose to work on a 648-atom supercell in order to compare the structural properties (pair correlation functions, angles distributions, ring statistics, etc.) with earlier EPMD calculations.^{20–22} In order to follow the structural evolutions we plot the instantaneous ring⁴⁷ distribution in the sense of King.²³ This particular ring statistics focuses on the smallest closed path starting and ending at a particular silicon atom.

Let us recall that the defect-free SiO_2 glass may be considered as a well connected network built on SiO_4 tetrahedra and that ring statistics is a powerful tool to describe the connectivity of amorphous networks. The choice of ring statistics as a tracer of the structural convergence is motivated by the fact that it shows the topological changes related to the break of Si-O bonds, free of the bond stretching signal, in contrast to the instantaneous pair correlation function and related short-range quantities. Another advantage is that ring statistics is a more discriminant factor than pair correlation functions. The local order, represented by the first peak in pair correlation functions, in silica is always well defined and thus cannot be used as discriminant. To extract information about the medium range order it is necessary to look at the shape and position of the rest of the peaks. However, it is not possible, with the information given by these peaks to distinguish between network distortions or network connectivity changes because they only give the distance distribution with rotational symmetry. The evolution of these topological changes is precisely what we are looking for. Many different ways to count the rings exist in the literature,^{23–28} but whatever definition is used, having the same ring statistics is a necessary condition to have the same structure.

We start with two β -cristobalite crystals of 648 atoms, systems A and B . We perform steps 1 and 2 for two different repulsive potential intensities $G_1 = 10^{25} \text{erg/cm}^4$ for system A and $G_2 = 10^{23} \text{erg/cm}^4$ for system B . In the third step we switch the intensities, in order to relax the system A when

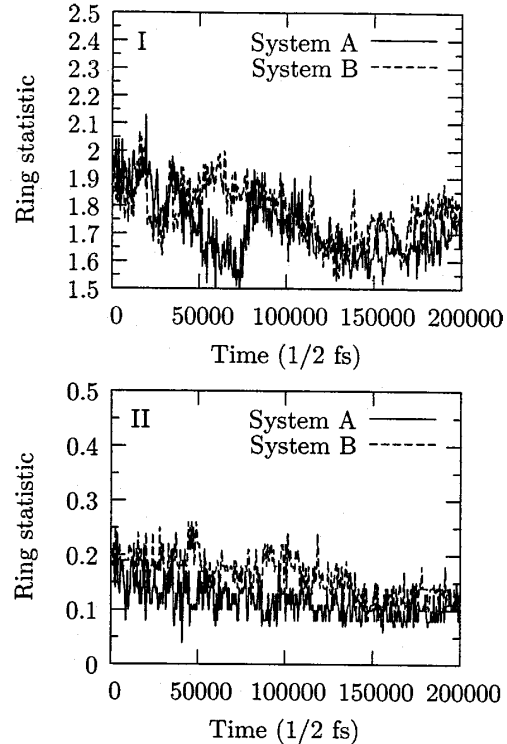


FIG. 2. Five-membered (I) and three-membered (II) ring statistics time evolution during the anneal at 3000 K.

using G_2 and the system B when using G_1 . If both systems reach the same statistical equilibrium structure after some relaxation time, then the independence of the choice of a repulsive potential form is recovered. After approximately 1 750 000 time steps, both systems (A and B) reach the same time average ring statistics, as show in Fig. 2 where the evolution for three-membered and five-membered⁴⁸ rings is plotted during the anneal at 3000 K. This convergence is also observed for the other ring sizes. Thus independence from the repulsive potential form is proved.

The procedure is quite insensitive to the choice of the melting temperature in step 1, the quench rate in steps 2 and 4, and the relaxation temperature in step 5. Conversely, a long relaxation at room temperature is necessary to ensure that mean local stress convergence is achieved before the last step (step 6). The silica model built on this six-step quench procedure exhibits a structure very close to the experimental one, independently of which hard repulsive potential is chosen.

B. Structure of the glass models generated by the optimized quench procedure

Using the procedure described above (Sec. II A) we generate three amorphous models of different size: 108, 192, and 648 atoms. The 108-atom model is used for the complete first-principles study of point defects. In terms of local prop-

TABLE I. Mean angles and full width at half maximum (FWHM) in the EPMD amorphous models and mean angles in the silica glass.

	108 atoms	192 atoms	648 atoms	Experiment
Si-Si-Si	107.7°	107.8°	107.5°	
Si-Si-O	81.1°	85.8°	83.7°	
O-Si-O	109.0°	109.3°	109.2°	109.4° (Ref. 31)–109.7° (Ref. 32)
FWHM	13°	15°	16°	
Si-O-Si	153.5°	148.4°	148.9°	144°–152° (Ref. 32)
FWHM	42°	27°	33°	
O-O-O	96.1°	97.2°	97.0°	
O-O-Si	82.1°	87.5°	84.9°	

erties like mean first-neighbor distances, even with a relatively small silica model, the agreement between the model and the experimental data remains very good (as shown in Tables I and II). In other words, the size dependence is negligible. But this is not the case, for instance, for ring statistics, which describes medium range properties. The highest-order rings decrease with increasing size of the system while the five-membered rings per Si center increase, and the three-, four-, and six-membered ring populations are almost constant (see Table III). The size of the system, due to the periodic boundary conditions, fixes the highest-order ring. Five-membered rings are energetically more favorable²⁹ than three- or four-membered rings. The six-membered ring statistic seems to be almost constant (\approx two six-membered rings per Si center) in EPMD silica models.^{20,22,30} As we do not know *a priori* the range of the defect formation energy, we need larger-size silica models to perform a size dependency study. The 192-atom model is, then, needed to check whether the average and fluctuations of the defect formation energy is well represented or not by the 108-atom model. Some *ab initio* calculations (oxygen vacancy formation energy) have been performed for this model. Finally, the 648-atom model which will be treated only classically, is used to extrapolate the defect formation energies.

Looking at Tables I–III, we conclude that the optimized quench procedure gives well connected amorphous networks, without two-membered rings (edge sharing tetrahedra) even for relatively large (648 atoms) system size. The BKS potential, combined with the optimized quench procedure,

predicts the structure commonly postulated for ideal amorphous silica.

C. The first-principles relaxation

For the first-principles part, we choose to use the SIESTA code based on DFT-LDA, with Martin-Troullier pseudopotentials to describe the core-valence electronic interaction. SIESTA uses localized pseudo-atomic orbitals as a wave function basis. The atomic positions and cell parameters are relaxed using the conjugate gradient method. Given the large supercell size (108 and 192 atoms), the Brillouin zone is sampled at the Γ point only. The use of SIESTA is motivated by the fact that with a reduced basis set it is possible in some cases to give accurate results at low computational effort. Naturally, the search for reducing the computational time is due to the need for a statistical study. As in a glass all the defect sites are nonequivalent, one expects to have formation energy distributions and also a distribution of structural parameters. In that context, it is important to study a large number of defect sites. The basis set used is double-zeta polarized *sp* orbitals for silicon and oxygen (basis optimization done by Anglada *et al.*³⁴).

To validate the accuracy of the basis set chosen, we have compared the SIESTA results to two other first-principles schemes, where the error due to the noncompleteness of the basis set can be controlled. We used a β version³⁵ of PWSCF

TABLE II. Mean first-neighbor distances and full width at half maximum (FWHM) in the EPMD silica models and in the silica glass.

	108 atoms	192 atoms	648 atoms	Experiment (Ref. 33)
$d(\text{Si-Si})(\text{\AA})$	3.16	3.07	3.16	3.12
FWHM (\AA)	0.28	0.21	0.23	
$d(\text{Si-O})(\text{\AA})$	1.60	1.61	1.60	1.62
FWHM (\AA)	0.07	0.08	0.06	
$d(\text{O-O})(\text{\AA})$	2.61	2.76	2.58	2.65
FWHM (\AA)	22	25	24	

TABLE III. Ring statistics in the sense of King (Ref. 23) of the EPMD silica models.

Ring order	108 atoms	192 atoms	648 atoms
2	0	0	0
3	0.167	0.047	0.069
4	0.556	0.500	0.537
5	3.194	2.297	1.866
6	2.028	2.391	1.995
7	0.056	0.750	1.208
8	0	0.016	0.319
9	0	0	0.046
10	0	0	0

TABLE IV. Density of the first-principles amorphous models.

	SIESTA	PWSCF	VASP
Density (g/cm ³)	2.19	2.18	2.23

within the LDA, with norm-conserving pseudopotentials and an energy cutoff of 80 Ry. We have also performed calculations with VASP (Refs. 36–38) within the projector augmented wave (PAW) approach,³⁸ using an energy cutoff of 500 eV (~ 37 Ry). The atomic positions and cell parameters are relaxed by the conjugate gradient method. In the VASP calculations, in the case of defective silica, the atomic positions are relaxed at constant volume.

As shown in Tables IV–VI, the densities and structures of the silica models after the first-principles relaxation are very close for all the methods used. Of course these results only show that the basis is complete enough to give an accurate description of the glass structure. In Sec. IV we compare the three codes in the context of defect state calculations.

III. THE DEFECT STATE CALCULATIONS

The ground state energy of the system with one defect is obtained by adding (interstitials) or removing (vacancies) an atom and relaxing the resulting structure, atomic positions, and cell parameters by first principles. We perform ground state energy calculations for all of the 72 oxygen vacancy and interstitial sites, for all of the 36 silicon vacancy sites, and for 84 silicon interstitial sites, using the same methods and parameters as in the first-principles relaxation of the nondefective silica (Sec. II C). In the case of interstitial silicon the starting points of the extra silicon atom were chosen at random among the centers of the rings of the structure. 120 such starting points have been selected, giving rise to 84 stable, or metastable, different configurations of the defect.

For the formation energy calculations we suppose that SiO₂ is in equilibrium with the O₂ molecular gas, according to the following reactions and equations:

Oxygen vacancy:

$$\text{SiO}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{SiO}_2)^{v\text{O}},$$

$$E_f^{v\text{O}} = E_{\text{supercell}}^{v\text{O}} - \left(E_{\text{supercell}} - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \right).$$

TABLE V. Mean angles in the first-principles amorphous models.

	SIESTA	PWSCF	VASP
Si-Si-Si	107.8°	108.6°	108.5°
Si-Si-O	86.2°	86.0°	86.0°
O-Si-O	109.0°	109.4°	109.4°
Si-O-Si	142.5°	145.1°	144.9°
O-O-O	98.4°	98.7°	98.4°
O-O-Si	87.0°	86.8°	86.8°

TABLE VI. Mean first-neighbor distances in the first-principles amorphous models.

	SIESTA	PWSCF	VASP
$d(\text{Si-Si})(\text{\AA})$	3.07	3.08	3.12
$d(\text{Si-O})(\text{\AA})$	1.63	1.62	1.61
$d(\text{O-O})(\text{\AA})$	2.75	2.73	2.63

Oxygen interstitial:

$$\text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{SiO}_2)^{i\text{O}},$$

$$E_f^{i\text{O}} = E_{\text{supercell}}^{i\text{O}} - \left(E_{\text{supercell}} + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \right).$$

Silicon vacancy:

$$\left(\frac{n-1}{n} \right) \text{SiO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{SiO}_2)^{v\text{Si}},$$

$$E_f^{v\text{Si}} = E_{\text{supercell}}^{v\text{Si}} - \left[\left(\frac{n-1}{n} \right) E_{\text{supercell}} + E(\text{O}_2) \right].$$

Silicon interstitial:

$$\left(\frac{n+1}{n} \right) \text{SiO}_2 - \text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{SiO}_2)^{i\text{Si}},$$

$$E_f^{i\text{Si}} = E_{\text{supercell}}^{i\text{Si}} - \left[\left(\frac{n+1}{n} \right) E_{\text{supercell}} - E(\text{O}_2) \right].$$

Here E_f is the defect formation energy, $E_{\text{supercell}}$ is the energy of a perfect silica supercell containing n tetrahedra, and $E_{\text{supercell}}^{v\text{O}}$ or $E_{\text{supercell}}^{i\text{O}}$ is the energy of the silica supercell with a point defect, containing now $n-1$ or $n+1$ silicon/oxygen atoms, depending on the defect being a vacancy or an interstitial. The ground state energy of the oxygen molecule is calculated with spin polarization.

IV. VALIDATION OF THE BASIS SET

In order to confirm that our LCAO basis set is reliable also for the defect properties, we have calculated defect formation energies in α -quartz as well as a few defects, three for each of silicon and oxygen, on the same sites of the glass model, with both approaches, the atomic and plane wave bases.

In the case of the oxygen vacancy, there is a good agreement between SIESTA and PWSCF. Conversely, the formation energies given by VASP are systematically higher by 0.2 eV (see Tables VII and VIII and Fig. 3). We can, *a priori*, attribute this systematic difference to two causes: the lack of volume relaxation in our VASP calculations or the different first-principles approaches, PAW in the case of VASP and norm-conserving pseudopotentials in the cases of SIESTA and PWSCF, resulting in a different description of Si-O and Si-Si bonds. Some calculations at constant hydrostatic pressure with VASP have shown that the major contribution to this 0.2

TABLE VII. Defect formation energies, in eV, in a 72-atom α -quartz supercell, where VO and IO refer, respectively, to oxygen vacancy and oxygen interstitial, and VSi and ISi to silicon vacancy and silicon interstitial.

Defect type	SIESTA	PWSCF	VASP
VO	5.58, 5.59 (108 atoms)	5.58	5.80
IO	1.92, 1.80 (108 atoms)	1.84	
VSi	4.79	4.51	4.58
ISi	13.67	13.78	14.34

eV difference should come from the second cause, the description of the Si-O and Si-Si bonds. Indeed, the cohesive energy of bulk silicon is lower in the VASP calculations and the formation energy of silica is higher. This means that the Si-O bond is more stable and the Si-Si bond is less stable compared to the SIESTA and PWSCF calculations. In the case of oxygen vacancies, two Si-O bonds are broken and one Si-Si bond is formed. As it is less favorable to break Si-O bonds and to form Si-Si bonds in the VASP calculations than in the SIESTA and PWSCF ones, this gives a higher formation energy of oxygen vacancies for VASP.

In a few cases for oxygen interstitials, the formation energy differences between SIESTA, PWSCF, and VASP may reach 0.5 eV. As is well established, SiO_2 displays a large number of local structural conformations, corresponding to rotations of tetrahedra (see Stoneham *et al.*⁹), which are metastable with respect to the true ground state. The different relaxation methods, i.e., different Hamiltonian and different conjugate gradient algorithms, will stop the system in different metastable positions. This is clearly observable in Fig. 4, where a few points, in one or the other code, escape the one-to-one linear relation. For instance, performing constrained relaxations around the silicon-silicon axis for one oxygen interstitial displaying a formation energy of 1.38 eV, we found a metastable minimum 0.91 eV higher.

For silicon vacancies, there is a good agreement between the three codes (Tables VII and IX). In silica, silicon vacancies may exhibit three different equilibrium structures, all involving O-O bonds. The comparison between SIESTA and VASP (Table IX) for these three structures shows that the LCAO basis reproduces the VASP results.

For silicon interstitials, where a Si-Si bond has to be formed, we find, as well as in oxygen vacancies, a systematic shift, of about 0.6 eV, between VASP formation energies and

TABLE VIII. Oxygen formation energies, in eV, in a 108-atom glass supercell; same notation as in Table VII.

Defect type	SIESTA	PWSCF	VASP
VO	4.70	4.68	4.92
VO	5.70	5.73	5.95
VO	5.94	6.00	6.20
IO	1.62	1.86	1.75
IO	1.14	1.54	1.19
IO	1.31	1.25	1.31

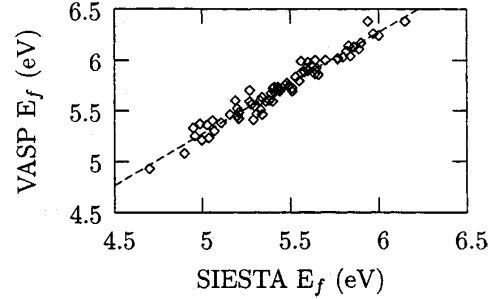


FIG. 3. Formation energies of the oxygen vacancies in a 108-atom silica glass, VASP versus SIESTA results. Fit parameters: slope = 1.005, intercept = 0.25 eV, correlation coefficient = 0.98.

the two other codes (Tables VII and IX). Clearly, the Si-Si bond in the VASP calculations is less favorable than in SIESTA and PWSCF calculations. The origin of this underbinding of silicon is certainly not in the PAW approach *per se*, but more likely lies in the manner the projectors have been implemented in VASP. To correct this peculiarity was not in the scope of this work, as soon as the main goal to validate the SIESTA basis was reached.

The energy discrepancies due to the relative noncompleteness of the localized basis set chosen for the SIESTA calculations are smaller than the energy discrepancies due to changes in first-principles scheme coming from small differences in the description of bonds. All those comparative calculations show that the basis set chosen is complete enough to give accurate results in the study of intrinsic neutral defects in the silica. The rest of the study has been therefore performed only with the SIESTA code.

V. NEUTRAL SELF-DEFECTS IN A 108-ATOM SILICA GLASS

A. Oxygen defects

The structures of the neutral oxygen vacancies and interstitials are found to be a Si-Si crystalline siliconlike bond and a Si-O-O-Si peroxy bridge, respectively, as in α -quartz.⁸ The bond length and formation energies are distributed. Fig-

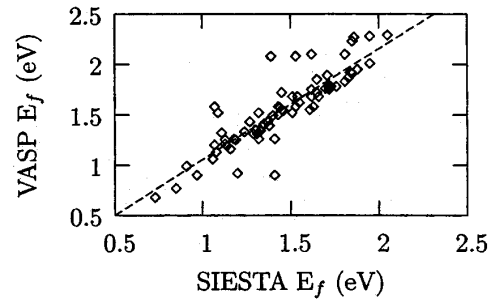


FIG. 4. Formation energies of the oxygen interstitials in a 108-atom silica glass, VASP versus SIESTA. Fit parameters: slope = 1.028, intercept = 0.048 eV, correlation coefficient = 0.85.

TABLE IX. Silicon formation energies, in eV, in a 108-atom glass supercell; same notation as in Table VII.

Defect type	SIESTA (eV)	VASP (eV)
V_{Si}	2.55	2.57
V_{Si}	3.95	3.88
V_{Si}	5.68	5.69
I_{Si}	12.03	12.63
I_{Si}	11.56	12.47
I_{Si}	12.54	12.84

ures 5 and 6 show the formation energies, which follow Gaussian-like distributions.

The mean oxygen vacancy formation energy and standard deviation are 5.44 eV and 0.3 eV, respectively. The mean formation energy of the Gaussian fit is 5.52 eV with a standard deviation of 0.3 eV. The Si-Si bond length spans from 2.2 to 2.6 Å, with an average value of 2.36 Å. The mean formation volume is -25.0 \AA^3 .

The mean oxygen interstitial formation energy and standard deviation are 1.46 eV and 0.4 eV, respectively. The mean formation energy of the Gaussian fit is 1.60 eV with a standard deviation of 0.4 eV. The O-O bond length spans the 1.3 to 1.5 Å range, with an average value of 1.46 Å. The mean formation volume is 6.6 \AA^3 .

In silica, the average formation energy for the oxygen defects is lower by 0.15 and 0.34 eV for the vacancies and interstitials, respectively, than in α -quartz. The average Frenkel pair formation energy is then 0.5 eV smaller than in α -quartz. However, these results gives a crucial information. Even if the medium- and long-range structure between quartz and silica glass is completely different, the structure and the formation energy of oxygen defects are very close. This can be understood only if the oxygen defect depends mainly on the local order. Indeed, the local first-neighbor order in silica glass is very well defined and very close to the crystalline tetrahedral arrangement, giving rise to high intensities of the pair correlation function first peak. In this picture, the distributions come from small deviations from the local perfect order, as we shall see below.

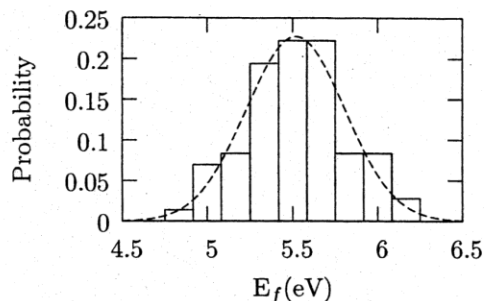


FIG. 5. Formation energy distribution of the oxygen vacancy in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value=5.52 eV, standard deviation=0.3 eV

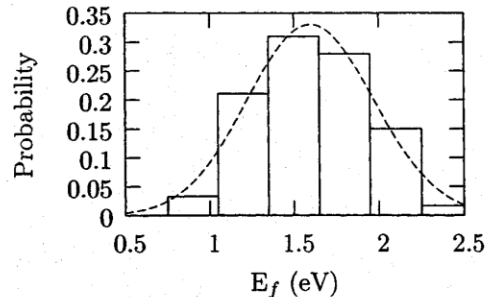








FIG. 6. Formation energy distribution of intrinsic-oxygen interstitial in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value=1.60 eV, standard deviation=0.4 eV.

B. Silicon defects

The neutral silicon defects have a more complicated behavior than the neutral oxygen defects, and display many different equilibrium structures as shown in Table X, where only atoms with coordination anomalies and their first neighbors have been represented. In the case of the silicon vacancies, due to the relatively limited sampling (36 silicon vacancies) it is difficult to give a precise general behavior for the formation energies. We observe three different structures: an ozonyl bridge, a double peroxy bridge, and a single peroxy bridge plus two nonbridging oxygens. The double peroxy bridge corresponds to the structure of the neutral silicon vacancy in α -quartz. When it is formed, the ozonyl bridge is the most stable structure with the smallest average formation energy (2.24 eV). The mean formation energy for all structures is 3.80 eV, 0.7 eV smaller than in α -quartz,^{8,14,15} and the mean formation volume is -1.88 \AA^3 .

In the case of silicon interstitials, the results are summarized in Table X, where we give the various structures and mean formation energies as well as the probability of finding a defect site with a particular structure (see also Figs. 7 and 8). This probability is obtained from the number of defect introduction sites giving the specific defect structure divided by the total number of introduction sites. In the case of vacancies this last number is simply the number of tetrahedra; for interstitials it is the number of large cavities in the silica model used as introduction points for the extra silicon and giving rise to different defects (i.e., 84 sites as said above). By far the most probable structure is the Si-Si-O link (I^1), where the silicon interstitial is inserted between a Si-O bond, as in α -quartz. Similarly to the oxygen interstitial case, local minima exist around the Si-O defect axis. The energy differences between them may reach 1 eV. More complicated and compact defect structures are also found; one of the most interesting is the double-oxygen-vacancy-like structure (I^2). The silicon interstitial is inserted on a Si-O bond and then the silicon atom bonds to a neighboring silicon, stealing one of its oxygens. This structure has the smallest formation energy, 11.52 eV on average, close to the formation energy of a bivacancy. Indeed, using the mean formation energy of an oxygen vacancy, resulting from the Gaussian fit of Fig. 5, in Sec. V A, and neglecting the contribution of the interaction between vacancies, the average formation energy of a diva-

TABLE X. Symbolic representation [silicon atoms (dark gray) and oxygen atom (light gray)] of the structure of silicon defects, where only atoms with coordination changes and their first neighborhood have been plotted; average formation energy ($\langle E_f \rangle$); and structure probability of the silicon vacancies (V) and interstitials (I).

Defect type	Structure	$\langle E_f \rangle$ (eV)	Probability (%)
V^1		5.86	39 %
V^2		3.30	53 %
V^3		2.24	8 %
I^1		12.54	83 %
I^2		11.52	5 %
I^3	 , etc	13.37	12 %

cancy amounts to 11.04 eV. In the other cases, summarized by I^3 in Table X, the inserted silicon produces a partial reconstruction in its neighborhood giving rise to three-coordinated oxygens. Their formation energies are, on average, higher than the other two cases (I^1 and I^2). The mean formation energy including all structures is 12.48 eV, 1.3 eV smaller than in α -quartz,¹⁵ and the mean relaxation volume is -41.5 \AA^3 .

VI. DISCUSSION

In silica glass the medium- and long-range structures are markedly different from those in quartz and so also is the environment seen by each defect site. Conversely, the short-range structure, which means first-neighbor tetrahedra, is well defined and close to the first-neighbor tetrahedral order found in quartz or cristobalite.⁶ The intrinsic oxygen defects have a single structure for each kind of defect type, the same as in α -quartz. Their formation energies are distributed according to Gaussian distributions with a mean value close to the formation energy of oxygen defects in α -quartz. Both

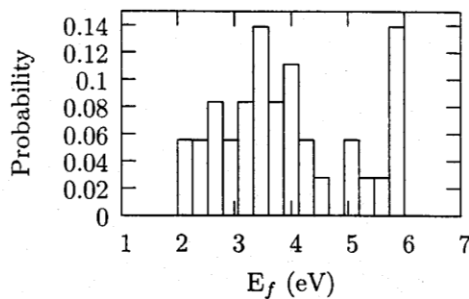


FIG. 7. Formation energy distribution of silicon vacancy in a 108-atom silica glass.

results point to the probable fact that the major contribution to the formation energy dispersions comes from variations of local properties. The formation energy dispersion is likely to depend on small deviations from the “perfect” first-neighbor tetrahedral order. The question is then how to characterize these small deviations.

Conversely, the silicon defects show several different structures. The mean formation energies corresponding to these structures are quite distinct. This could be the signature of a medium-range order dependence, typically second-neighbor distances, ring statistics on the defect site, or similar properties. However, as the most probable structures is always the same as in α -quartz, we still expect to find a relation between formation energy and local glass structure, with nevertheless some blurring of the energy-structure relationship.

A. Origin of the formation energy dispersion

As sketched above, the formation energy dispersion should depend on local structural fluctuations of undefected

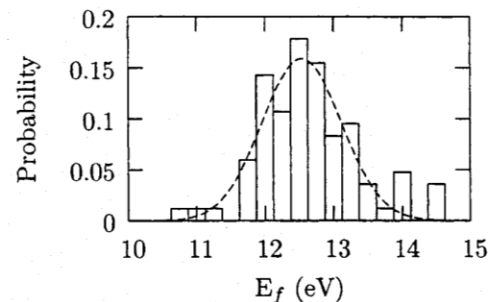


FIG. 8. Formation energy distribution of silicon self-interstitial in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value = 5.52 eV, standard deviation = 0.3 eV

silica, more likely in the case of oxygen defects than in silicon defects. We have searched for a structure dependence of the formation energies. We have investigated several structural parameters of the nondefective silica model, in particular, bond distances, Voronoi volumes, intra- and intertetrahedra angles, very strong ring statistics,²⁸ and the local stresses.

We have found a very clear dependence on the local stresses at the defect site before the introduction of the defect. It is possible to construct a simple model based on the Kanzaki forces and the dipole tensor,^{39–41} to fully explain this behavior.

The formation energy of a defect in a uniformly deformed system under the homogeneous deformation ϵ is

$$E_f = [\phi(R_0 + s + u_{ds}) + \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})] - \phi(R_0 + s) \quad (4)$$

where ϕ is the potential energy function of the system, R_0 are the positions in the unstrained system, s is the displacement from the reference positions produced by the strain ($s = \epsilon \cdot R_0$), u_{ds} is the variation of the displacement due to the defect, and $\Delta\phi$ is the variation of the potential energy function of the system due to the introduction of the defect. Expanding ϕ around $R_0 + s$ to second order and $\Delta\phi$ to first order in the defect perturbation,

$$\begin{aligned} E_f = & \left(\frac{\partial \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} \\ & + u_{ds} \cdot \left(\frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} + \Delta\phi(R_0 + s) \\ & + \left(\frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} + O(u_{ds}^2) \end{aligned} \quad (5)$$

where the dot product “ \cdot ” means a single index contraction. Under the assumption that at $R_0 + s$ there is no net force in the system since it is in equilibrium, and applying the equilibrium condition to the system, we obtain

$$0 = u_{ds} \cdot \left(\frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0} + \left(\frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \quad (6)$$

and then

$$u_{ds} = - \left(\frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0}^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0}, \quad (7)$$

where $[\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds}) / \partial u_{ds}]_{u_{ds}=0}$ are the forces exerted by the defect. Inserting Eq. (7) in the expansion of Eq. (4), the formation energy may be written to second order in the defect perturbation as

$$E_f = \Delta\phi(R_0 + s). \quad (8)$$

Expanding the right hand side of Eq. (8) around s , we get

$$E_f = \Delta\phi(R_0) + s \cdot \left(\frac{\partial \Delta\phi(R_0)}{\partial s} \right) = \Delta\phi(R_0) - P^H : \epsilon \quad (9)$$

where the double dot “ \cdot ” means a double index contraction, and P^H is the dipolar tensor within Hardy’s approximation,^{39,40} defined as the tensor product of the forces exerted by the defect on the reference system ($\{R_0\}$):

$$P^H = - \left(\frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s)}{\partial s} \right)_{s=0} \otimes R_0. \quad (10)$$

The formation energy of a defect under a homogeneous global strain is a linear function of the Hardy dipolar tensor and the strain:

$$E_f = \Delta\phi(R_0) - P^H : \epsilon. \quad (11)$$

To the same level of approximation, ϵ could be rewritten as a function of the stress tensor; then we get

$$E_f = \Delta\phi(R_0) - P^H : C^{-1} : \sigma, \quad (12)$$

where C is the elastic constant tensor and σ is the stress tensor.

In a glass, each local volume is strained in some way, with respect to the perfect tetrahedral order. To summarize, each local volume indexed by i is strained by ϵ_i . If we suppose that the dipolar tensor has a range smaller than the range of homogeneity of ϵ_i , the global strain of Eq. (11) may be replaced by the local strain ϵ_i . This local ϵ_i may be rewritten as $C^{-1} : \sigma_i$, where C is the elastic constant tensor and σ_i is the local stress tensor in the local space volume indexed by i , giving the following formation energy expression:

$$E_f^i = \Delta\phi(R_0) - P^H : C^{-1} : \sigma_i. \quad (13)$$

Equation (13) predicts a linear behavior between the formation energies and the local stress. C , as a multiplicative factor between the local strain and the local stress, may vary between each local volume, and this fact would be a source of departure from the linear behavior of Eq. (13).

The local space volume where the local stress is calculated can be chosen from the atomic scale up to the medium-range scale, but one has to be careful about its size. Indeed, if the region is larger than the range of the local stress fluctuations then the local stress will be averaged and the relevant fluctuations will be lost. We choose to characterize local stress fluctuations only on an atomic scale using the definition of atomic stress tensor proposed by Vitek and Egami,⁴² based on the work of Martin and Co-workers.^{43,44}

The local stress calculations are performed using the empirical interaction model. As the EPMD glass structure and the first-principles structure are very close to each other¹⁸ (see also Secs. II B and IV), the EPMD atomic stress may be used as a measure of the local distortions. As we are interested in the origin of the formation energy dispersions, even if the absolute energy reference between EPMD and the first-principles methods is different, we expect that we get the same energy variations due to local distortions of the first-neighbor tetrahedral order.

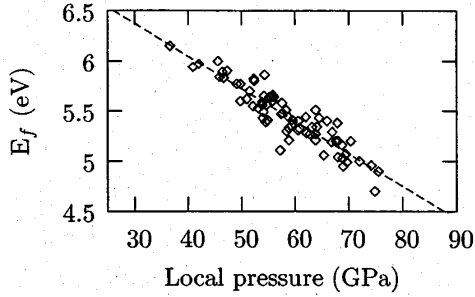


FIG. 9. Oxygen vacancy formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.92.

Within the first-order approximation in strain, and assuming pairwise interaction potentials, the atomic stress tensor is written as

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega} \left(\frac{-2P_i^\alpha P_i^\beta}{m_i} + \sum_j^N f_{ij}^{\alpha\beta} r_{ij} \right) \quad (14)$$

where r_{ij} is the relative coordinate of particles i and j , P_i is the conjugate momentum of particle i , and f_{ij} is the force. N and Ω are the total particle number and the mean atomic volume, respectively.

In the case of oxygen defects, shown in Figs. 9 and 10, we plotted the formation energy of a defect at a given site as a function of the atomic pressure before the defect creation. The agreement between the results and the model is very good. The correlation coefficients of the linear fits are 0.92 and 0.84 for the vacancies and the interstitials, respectively. Clearly, the formation energy dispersions are related to deviations from the perfect first-neighbor tetrahedral order. In the plots we have only taken into account the local pressure; if to this local pressure we add an invariant representing some local shear stress, then the dispersion is reduced. Indeed, Eq. (13) is a relation between the formation energy dispersion and the whole local stress tensor. But there still exists a residual dispersion which may come from intrinsic

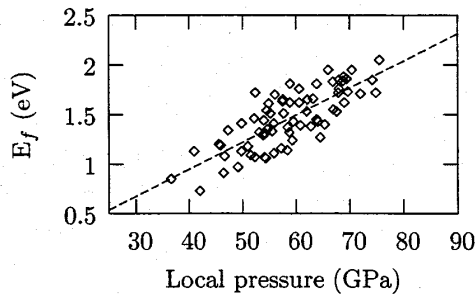


FIG. 10. Oxygen interstitial formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.84.

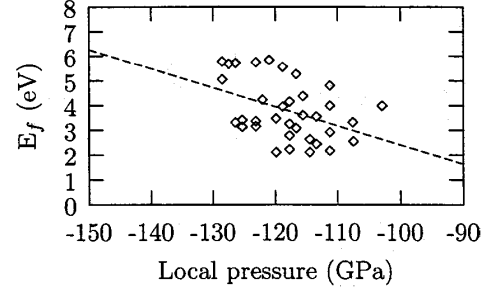


FIG. 11. Silicon vacancy formation energies versus the initial local stress.

approximations in the model, which is only of second order in defect-induced displacements, as well as from the nonlinearity implied in the breaking and/or formation of bonds.

In the case of silicon defects, the relation is also verified but with higher dispersions, as shown in Figs. 11 and 12. In the interstitial case we have used only the formation energies of silicon interstitials which belong to the I^1 group from Table X. For vacancies the dispersion is so high that only a tendency may be extracted from the relation plotted in Fig. 11. As already pointed out above, the fact that silicon defects exhibit different structures is the fingerprint that not only short-range factors are implied in the structure and formation energy variations.

B. System size convergence of the formation energy distributions

The model sketched above allows us to extrapolate the behavior observed on small systems to larger ones. To validate this idea we have built, with the same procedure described in Sec. II A, a silica model including 192 atoms and calculated the formation energy of oxygen vacancies on 28 vacancy sites. As shown in Fig. 13 the models for the 108-atom system and the 192-atom system exhibit the same slope and y intercept. The extrapolation of the 192-atom linear regression to the complete vacancy sites (128 vacancy sites) gives an average formation energy of 5.44 eV with a stan-

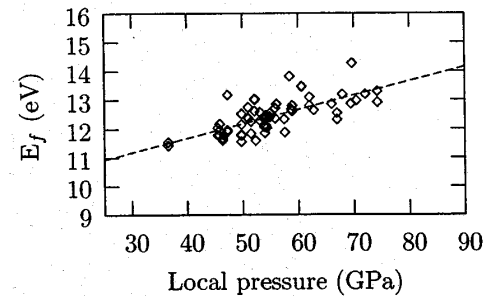


FIG. 12. Silicon interstitial formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.67.

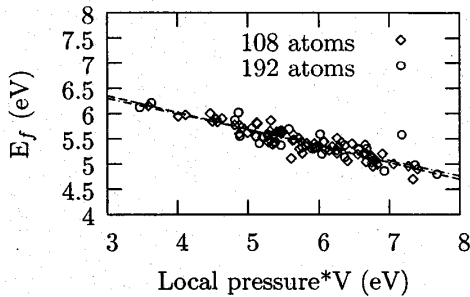


FIG. 13. Oxygen vacancy formation energies versus the initial local pressure for the 108-atom and 192-atom supercells, where V is the mean atomic volume. The correlation coefficient for the linear regression of the 192-atom system is 0.84.

dard deviation of 0.30, the same values for the average formation energy and standard deviation as those for the 108-atom silica (see Sec. V A). The point to point mean error between the two linear regression (108 atoms and 192 atoms) is 0.03 eV.

As far as oxygen vacancies are concerned, and considering the errors of the model, the 108-atom silica supercell seems large enough for a good description of the mean defect formation energy and its fluctuations. We expect that this is also the case for oxygen interstitials which also show a close correlation between local stress and formation energies.

The stress dispersion in an even larger system, 648 atoms, is also in perfect agreement with this conclusion. The extrapolated mean formation energy is found to be 5.40 eV with a standard deviation of 0.26 eV.

C. Comparison with diffusion experiments

A comparison of our results with experiments cannot be done directly. Indeed, the only information on defect formation energy values comes from the measure of activation energies in diffusion experiments. Furthermore, looking at the results, the average migration barriers of neutral oxygen defects have to be close to the migration barriers found in α -quartz.⁸ We already have shown that for oxygen defects the structures and formation energies are similar to those of quartz and that this similarity comes from their very local character. We have already calculated some migration barriers for oxygen defects and these preliminary results are close in energy and in migration path to the quartz results. In the homogeneous regime, where silica is in equilibrium with itself, the activation energy for the network oxygen migration is therefore expected to be about 4.6 eV, taking into account half of the mean formation energy of a Frenkel pair in silica glass and the interstitial migration barrier in quartz of 1.2 eV.⁸ Using our preliminary results pointing to a migration barrier of 1.4 eV, we find an activation energy of 4.8 eV. Both results are in good agreement with the experimental measurement⁴⁵ of 4.7 eV. This agreement strengthens our confidence in the predictive power of our calculations of formation energies. An exhaustive description of migration barriers will be the aim of a further study.

VII. CONCLUSION

In the context of the study of the long-term aging of silica glasses, we have performed a systematic study of neutral self-defects in a silica glass model by first principles. Combining empirical potential molecular dynamics and first-principles calculations we successfully adjusted a procedure allowing to obtain amorphous networks displaying a structure close to the experimental one, free of artefacts due to the numerical generation of the glass model itself and at a low CPU time cost.

In order to determine the whole distribution of defect formation energies and structures we needed a quick enough method for ground state calculations. We chose then a first-principles method where the wave functions are projected onto a localized pseudo-atomic orbital basis set. Reducing the number of basis vectors is a way to reduce the computational effort. Of course, the results had to be compared to other methods which do not suffer from the uncertainty due to the basis set choice. We have compared plane wave basis set codes (PWSCF and VASP) and a localized pseudo-atomic orbital basis set code (SIESTA), showing that both methods give the same results within an error that we attribute mainly to differences in the first-principles scheme. These differences result in small variations in silica formation energy, O_2 cohesion, and silicon bulk cohesion.

We have found that the defect formation energies and structures are distributed. In the case of oxygen defects (vacancies and interstitials), the formation energy distribution is mainly due to local distortions which may be quantified using the local stress. The relation between local stress and energy dispersion is linear according to Eq. (13). With this model, we show, by comparing the results for different silica sizes, that the 108-atom glass model is statistically representative, in terms of mean formation energy and formation energy fluctuations, of oxygen defects in a silica glass. In the case of silicon defects, as the induced displacements are important, the linear expansion is no longer valid. As discussed, the formation energy of silicon defects exhibits a stronger dependence on nonlocal properties than oxygen defects. A larger system is probably needed to take into account accurately the formation energy fluctuations. However, the 108-atom silica model gives a first insight into the variety and the energy scales of defect types. For instance, it is clearly shown that the average formation energy of silicon defects in a silica glass is definitively lower than in quartz.

Concerning the comparison with diffusion experiments, our first migration results are in good agreement with the experimental migration activation energy for intrinsic oxygen.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to acknowledge all the collaborators from the laboratory, with special thanks to Professor M. Heritier (Paris XI) for his support and to J. Dalla Torre whose vision of atomic stress was a source of inspiration.⁴⁶

- *Present address: Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.
- ¹L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, and E. Artacho, *Europhys. Lett.* **66**, 680 (2004).
 - ²D. C. Allan and M. P. Teter, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3247 (1990).
 - ³K. C. Snyder and W. Fowler, *Phys. Rev. B* **48**, 13238 (1993).
 - ⁴C. M. Carbonaro, V. Fiorentini, and S. Massidda, *J. Non-Cryst. Solids* **221**, 89 (1997).
 - ⁵D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3447 (1998).
 - ⁶N. Capron, S. Carniato, A. Lagraa, G. Boureau, and A. Pasturel, *J. Chem. Phys.* **112**, 9543 (2000).
 - ⁷A. Pasquarello, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 451 (2000).
 - ⁸G. Roma, Y. Limoge, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4564 (2001).
 - ⁹A. M. Stoneham, M. A. Szymanski, and A. L. Shluger, *Phys. Rev. B* **63**, 241304 (2001).
 - ¹⁰Z.-Y. Lu, C. J. Nicklaw, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285505 (2002).
 - ¹¹J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi, and N. Binggeli, *Phys. Rev. B* **62**, R2251 (2000).
 - ¹²M. A. Lamkin, F. L. Riley, and R. J. Fordham, *J. Eur. Ceram. Soc.* **10**, 347 (1992).
 - ¹³A. Bongiorno and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125901 (2002).
 - ¹⁴G. Roma and Y. Limoge, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **202**, 120 (2003).
 - ¹⁵G. Roma and Y. Limoge, *Phys. Rev. B* **70**, 174101 (2004).
 - ¹⁶P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
 - ¹⁷J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, J. J. A. García, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
 - ¹⁸M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien, *Eur. Phys. J. B* **13**, 631 (2000).
 - ¹⁹B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
 - ²⁰K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**, 15808 (1996).
 - ²¹P. Vashishta, R. Kalia, and J. P. Rino, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990).
 - ²²J. P. Rino, I. Ebbsjo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).
 - ²³S. V. King, *Nature (London)* **47**, 3053 (1967).
 - ²⁴C. S. Marians and L. W. Hobbs, *J. Non-Cryst. Solids* **119**, 269 (1990).
 - ²⁵C. S. Marians and L. W. Hobbs, *J. Non-Cryst. Solids* **124**, 242 (1990).
 - ²⁶K. Goetzke and H.-J. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 215 (1991).
 - ²⁷L. W. Hobbs, C. E. Jesurum, V. Pulim, and B. Berger, *Philos. Mag. A* **78**, 679 (1998).
 - ²⁸X. Yuan and A. Cormack, *Comput. Mater. Sci.* **24**, 343 (2002).
 - ²⁹J. M. Nedelec and L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 163 (1999).
 - ³⁰L. van Brutzel, Ph.D. thesis, Univ. Paris VI, France, 2000.
 - ³¹J. R. G. D. Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee, *Philos. Mag.* **31**, 713 (1975).
 - ³²P. G. Coombs, J. F. D. Natale, P. J. Hood, E. K. McElfresh, R. S. Wortman, and J. F. Schackelford, *Philos. Mag. Lett.* **51**, L39 (1985).
 - ³³R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164 (1969).
 - ³⁴E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2001).
 - ³⁵S. Baroni, A. D. Corso, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, <http://www.PWSCF.org>
 - ³⁶G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993).
 - ³⁷G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
 - ³⁸G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
 - ³⁹J. Hardy, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 2009 (1968).
 - ⁴⁰H. Schober and K. Ingle, *Philos. Mag. A* **59**, 575 (1980).
 - ⁴¹M. Gillan, *Philos. Mag. A* **48**, 903 (1983).
 - ⁴²V. Vitek and T. Egami, *Phys. Status Solidi B* **144**, 145 (1987).
 - ⁴³N. Chetty and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **45**, 6074 (1992).
 - ⁴⁴O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
 - ⁴⁵J. C. Mikkelsen, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1187 (1984).
 - ⁴⁶J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, and P. Mur, *J. Appl. Phys.* **92**, 1084 (2002).
 - ⁴⁷A ring is a closed path.
 - ⁴⁸An n -membered ring is a closed path formed by n units. In the SiO₂ case the units are SiO₄ tetrahedra.

Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers—I: Experimental Study With Canonical Samples

Sylvain Girard, *Member, IEEE*, Youcef Ouerdane, Giusy Origlio, Claude Marcandella, Aziz Boukenter, Nicolas Richard, *Member, IEEE*, Jacques Baggio, *Member, IEEE*, Philippe Paillet, *Senior Member, IEEE*, Marco Cannas, Jean Bisutti, Jean-Pierre Meunier, *Member, IEEE*, and Roberto Boscaino

Abstract—Prototype samples of preforms and associated fibers have been designed and fabricated through MCVD process to investigate the role of fluorine (F) and germanium (Ge) doping elements on the radiation sensitivity of silica-based glasses. We characterized the behaviors of these canonical samples before, during and after 10 keV X-ray irradiation through several spectroscopic techniques, to obtain global information (in situ absorption measurements, electron paramagnetic resonance) or spatially-resolved information (confocal microscopy, absorption and luminescence on preform). These tests showed that, for the Ge-doped fiber and in the 300–900 nm range, the radiation-induced attenuation (RIA) can be explained by absorption bands associated with the following radiation-induced point defects: Ge(1); Ge-NBOHC and GeX. Other defects such as GeE' Ge(2); and Ge-ODC are generated but do not contribute in this spectral domain. For the F-doped sample, the different point defects identified, SiE', Si-NBOHC and Si-ODC(II), are unable to reproduce the RIA spectra for energies lower than 4 eV. We suggest that the radiation-induced absorption in this part of the spectrum is due to chlorine-related species, probably Cl⁰ radiolytic groups that absorb at around 3.5 eV. The comparison between the sensitivities of the preform and the fiber reveals the influence of the drawing process on the glass response. Its effect is strongly dose-dependent for the germanosilicate glass. The drawing process seems to be responsible for the main part of the defects generated at low doses (< 1 Mrad).

Index Terms—Absorption, confocal microscopy, EPR, luminescence, optical fibers, point defects, X-rays.

I. INTRODUCTION

A LARGE number of experimental studies has been devoted to the characterization of the radiation responses of silica-based optical glasses to evaluate their vulnerability to

Manuscript received July 11, 2008; revised September 15, 2008. Current version published December 31, 2008.

S. Girard, C. Marcandella, N. Richard, J. Baggio, and P. Paillet are with CEA DIF, F91297 Arpajon Cedex, France (e-mail: sylvain.girard@cea.fr).

Y. Ouerdane, A. Boukenter, and J.-P. Meunier are with Laboratoire Hubert Curien, UMR-CNRS 5516, F42000 Saint-Etienne, France (e-mail: ouerdane@univ-st-etienne.fr).

G. Origlio is with the Laboratoire Hubert Curien, UMR-CNRS 5516, F42000 Saint-Etienne, France and also with the Dipartimento di Scienze Fisiche ed Astronomiche dell'Università di Palermo, I-90123 Palermo, Italy.

M. Cannas and R. Boscaino are with Dipartimento di Scienze Fisiche ed Astronomiche dell'Università di Palermo, I-90123 Palermo, Italy (e-mail: cannas@fisica.unipa.it).

J. Bisutti is with CEA DIF, F91297 Arpajon Cedex, France and also with the Laboratoire Hubert Curien, UMR-CNRS 5516, F42000 Saint-Etienne, France.

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TNS.2008.2007297

various harsh environments [1]. Researchers showed that radiations generate, at the microscopic scale, point defects in the amorphous silica (α -SiO₂) glass network through ionization or “knock-on” processes [2]. These point defects, or color centers, induce the appearance of new energy levels located inside the band gap of the dielectric. As a consequence, the defect-containing glass absorbs a more important part of the transmitted signal leading, at the macroscopic scale, to an increase of the attenuation of the fiber waveguide. This absorption increase is called Radiation-Induced Attenuation (RIA). Some of these defects can also be excited by the signal transmitted along the fiber and then emit parasitic light that superposes on it: Radiation-Induced Emission (RIE). The amplitude and time kinetics of these macroscopic changes depend on the nature, concentrations and stability of point defects [2]. As a consequence, the radiation responses of the fibers will depend on the composition of the silica glass used for their elaboration (choice of *core and cladding dopants, impurity levels, stoichiometry*) and also on the glass physical characteristics (*fictive temperature, strain, ...*) that strongly depend on the fabrication parameters (*preform deposition and drawing process*) [1]–[5]. These intrinsic optical fiber parameters are generally not accessible for the engineers in charge of their radiation-tolerance study as they are mostly considered as confidential by fiber manufacturers. This difficulty explains that up to now, the quantitative influence of each of these parameters on the silica-glass radiation response is still an open problem whereas we have a good knowledge of their qualitative influences.

In this paper, we present the preliminary experimental results of an approach that we recently developed to study radiation-induced effects with the help of specifically-designed fiber samples (*referred to hereafter as canonical samples*). The prototype samples presented in this work have been elaborated for the study of the influence of Ge- and F-doping on the glass radiation sensitivity. We present this new approach and some selected examples of the experimental results that are accessible through the collaboration between our different research groups.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

An important part of the interest in our approach is based on the choice for the designs of canonical samples. These samples have to be representative of commercial fibers that have already been tested and will be used in future facilities [6], [7]. They have also to offer an easier interpretation of their responses thanks to their custom designs. Previously, two different studies

used a set of homemade samples to understand the influence of several process and composition parameters on the radiation response of single-mode (SM) germanosilicate optical fibers at 1.3 and 1.55 μm [3], [8]. Due to the good knowledge of their sample characteristics and experimental design, E.J. Friebele *et al.* [8] were able to obtain statistically significant correlations between some of the γ -ray steady-state RIA fitting parameters and some of the fabrication parameters. As an example, they found that for doses of 2×10^3 rad at -35°C , the RIA level at the end of the irradiation is correlated with the Ge content in the fiber core (for a Ge/F doped cladding). The second study was devoted to the transient X-ray radiation response of Ge-doped fibers and showed, for example, that lowering the standard preform deposition temperature from 2000 to 1600 $^\circ\text{C}$ and the drawing tension from 140 to 20 g slightly decreases the induced losses at both Telecom wavelengths [4] and the influence of various cladding codopants [3]. However, these two studies were limited by the difficulty to obtain the samples with the characteristics needed to get unambiguous correlations.

For the present work, we design the structures to overcome these difficulties. First, a quantitative analysis of the influence of a dopant can only be achieved if all the differently-doped glasses have been made with strictly identical processes. From a practical point of view, due to the non-negligible influence of MCVD process parameters [4], this can not be achieved with the design of several preforms and fibers. It must be done within a single sample. Secondly, new spectroscopic techniques are accessible that allow to spatially resolve the radiation-induced changes in the fiber with micrometer resolution. For example, we show the efficiency of the confocal microscopy of luminescence (CML) to characterize the radiation-induced point defects in passive [9] or rare-earth doped [10] optical fibers. These spatially-resolved techniques enable the characterization of new sample designs that would have not been possible in the past.

A. Tested Optical Fibers

We characterized the two first canonical samples developed for our research. Both preform and associated fiber samples were made through the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) process by iXfiber SAS, Lannion, France [11]. About 50 mm of each prototype preform has been kept for analysis whereas the other part of the preform has been drawn to obtain several hundreds meters for each fiber. Opto-geometric and optical characteristics of both preforms and fibers have been checked to follow our specifications. Standard conditions of fiber manufacturing (preform deposition and drawing process) have been used for these waveguides.

1) *Multi-Step Structures*: To quantitatively investigate the influence of the dopant concentrations on radiation effects, the structure of each fiber has been designed with several steps of concentration of one doping element (Ge or F) in the core. Using spatially-resolved techniques [9], [10], [12], we will then be able to correlate, within the fiber or preform, the radiation response to the dopant concentration for samples with strictly identical MCVD process parameters.

2) *Choice of Concentration Levels*: Some of the dopant concentration values have been chosen to reproduce the classical range of concentrations measured on commercial fibers (e.g.,

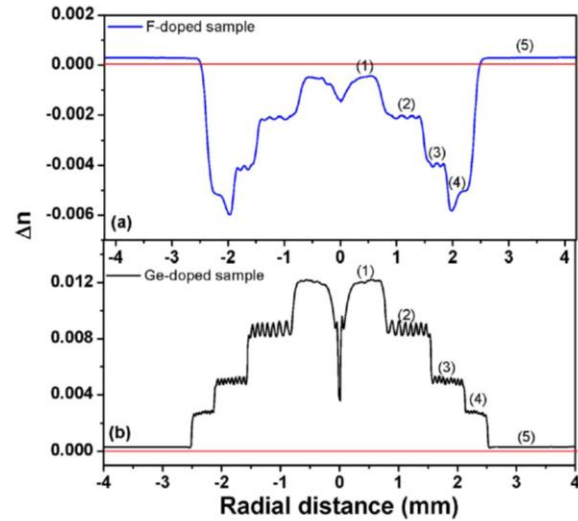


Fig. 1. Refractive-index profiles of (a) F-doped canonical sample and (b) Ge-doped canonical sample. The refractive-index measurements have been performed on fiber preforms at 633 nm.

TABLE I
CONCENTRATIONS OF DOPANTS IN THE DIFFERENT ZONES OF THE CANONICAL SAMPLES (MEASURED BY EMPA)

Zone	F-doped sample	Ge-doped sample
#1	~0.2 wt.%	~11.2 wt.%
#2	~0.65 wt.%	~8 wt.%
#3	~1.2 wt.%	~4.2 wt.%
#4	~1.7 wt.%	~2 wt.%
#5	pure-silica, 0 wt.%	pure-silica, 0 wt.%

from 2 to 12 wt.% for the Ge-doped fibers). The other ones have been defined in relation with our *ab initio* calculations conducted on a 108 atoms silica-based supercell. This comparison between our theoretical and experimental results will be detailed in another paper [13].

At the fabrication stage, the obtained multi-step radial distribution of the dopant along the fiber diameter can be roughly estimated through measurements of the fiber and preform refractive-index profiles (RIP). A more accurate estimation of the concentration values of the dopants is obtained by electron microprobe analysis (EMPA) with a spatial resolution of one micrometer.

In the two F- or Ge-doped samples, five different zones are defined with variable concentrations of the studied chemical element. The concentrations measured by EMPA for each zone are given in Table I. Fig. 1 illustrates the *measured* refractive-index (RI) profiles of F-doped and Ge-doped preforms.

3) *F-Doped Canonical Sample*: its core consists in three zones (zones 1 to 3) with three different F-concentrations. The F-incorporation inside α -SiO₂ decreases its RI as shown in Fig. 1. Optical cladding (zone 4) corresponds to the zone with the highest F-doping region (~1.7 wt.%). This structure enables the injected light signal to be guided into the core. The outer cladding (zone 5) is made of pure-silica with low concentration of hydroxyl groups (OH). Only a negligible part

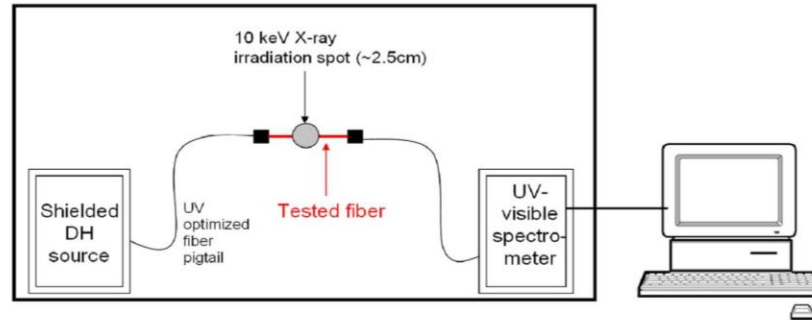


Fig. 2. Scheme of the experimental setup used for the RIA measurements under steady state 10 keV X-rays.

of the signal is guided in this part of the waveguide. As a consequence, its contribution to the global RIA can be considered as negligible. Doped parts of this fiber contain small amounts of chlorine impurity (~ 1000 ppm) and OH-groups (~ 200 ppb), typical of MCVD glasses.

4) *Ge-Doped Canonical Sample*: the fiber core diameter of $62.5 \mu\text{m}$ corresponds to zones 1 – 4 with Ge-doping varying from ~ 11.5 to ~ 2.5 wt.%. Ge-doping increases the RI of $\alpha\text{-SiO}_2$. Fiber cladding (zone 5) is made with the same pure $\alpha\text{-SiO}_2$ as the outer cladding (zone 5) of the F-doped sample. Doped parts of this fiber contain typical levels of chlorine impurity (~ 1200 ppm) and OH-groups (~ 60 ppb).

These fibers exhibit pre-irradiation optical characteristics at $1.55 \mu\text{m}$ close to that of commercial fibers: ~ 1.9 dB/km for the F-doped sample and ~ 0.34 dB/km for the Ge-doped sample. The excess losses compared to commercial fibers can mainly be explained by the non-optimized guiding properties of these samples due to our choices for their refractive-index profiles.

B. Experimental Setups

A large variety of experiments has been performed on these canonical samples. The canonical fibers and preforms have radiation responses representative of commercial or prototype MCVD optical fibers with the same composition. In this paper, we present only the response of the fiber samples during and after steady state 10 keV X-ray irradiation and some selected results that can be obtained with the set of spectroscopic tools provided by the collaboration between CEA, Saint-Etienne and Palermo universities.

1) *In Situ RIA Measurement*: The excess of losses induced by 10 keV X-rays in our samples is evaluated using an ARACOR machine [14]. This machine reproduces well the effects of γ -photons or high-energy protons and offers flexible irradiation conditions with a highly focused beam (~ 2.5 cm diameter). Our optimized setup, described in Fig. 2, enables the study of radiation-induced effects on optical fibers in the ultraviolet (UV) and visible part of the spectrum at temperatures varying from -50°C to 150°C . All the measurements presented in this paper were obtained at room temperature. During irradiation, the deuterium-halogen source (DH2000 from Ocean Optics) and spectrometer (Ocean Optics HR4000) are located inside the ARACOR chamber and shielded against the scattered X-rays.

The penetration range of the incoming X-rays is sufficient to deposit the dose in the whole fiber cross-section. Two pigtailed UV-transmitting high-OH pure-silica fibers are used to inject the white light inside the tested fiber sample (~ 2.5 cm *in length*) and to transmit the propagated signal to the spectrometer. Dose rates of 9×10^3 rad/s for the F-doped fiber and 10^2 rad/s for the Ge-doped sample were used to adjust the fiber sensitivities to the setup dynamics.

2) *Spectroscopic Characterization of Radiation-Induced Defects*: In addition to the *in situ* RIA measurements; various spectroscopic techniques have been used to identify the precursor sites in non-irradiated samples or room-temperature stable point defects in irradiated samples:

- **Electron paramagnetic resonance (EPR)** measurements are performed at Palermo University giving the structure and concentration of paramagnetic defects in the pristine and irradiated glasses at room-temperature. A more complete description of this setup and preliminary results obtained on the F-doped glass have been recently published by G. Origlio *et al.* [15]. This technique gives global information on the fiber behavior; differences in the response of the five zones can not be distinguished.
- **Confocal microscopy luminescence (CML) and Raman (CMR)** measurements are performed at Saint-Etienne University. The description and the advantages of this technique are detailed in [10]. Different lasers emitting in the UV or in the visible domains are used to selectively excite the different radiation-induced point defects. In this paper, we present some CML results obtained with green laser excitation at 488 nm (2.55 eV). The power level of the probe light is reduced to few hundreds of μW to avoid photobleaching effects.
- **Spatially-resolved Absorption and Luminescence (SRA)** measurements have been done at Palermo University in the different-doped zones of the preforms. These tests can be performed before and after irradiation at several steps of dose [12]. For SRA measurements, the studied range of wavelengths depends on the preform composition with a starting value around 150 nm (8.3 eV) for the F-doped sample, and around ~ 210 nm (6 eV) for the Ge-doped one. Preliminary results obtained with this technique on the Ge-doped sample have been recently presented by G. Origlio *et al.* [12].

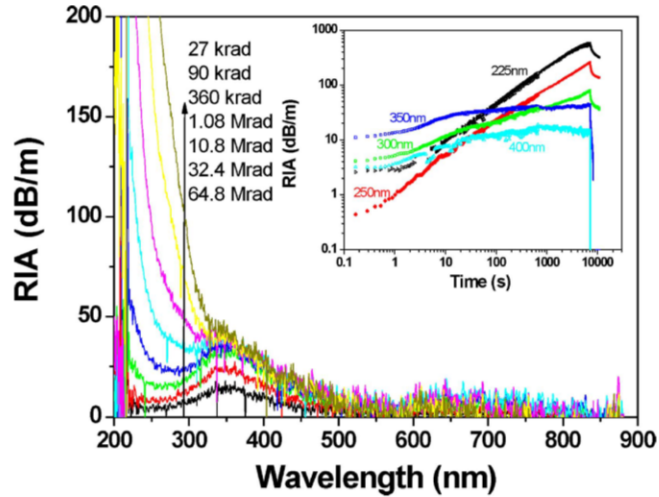


Fig. 3. Spectral dependence of radiation-induced attenuation (RIA) during 10 keV X-ray irradiation of F-doped sample (dose rate of 9×10^3 rad/s). The inset illustrates the RIA growth and decay at specific wavelengths for a dose rate of 9×10^3 rad/s as a function of time.

III. RESULTS

A. In Situ RIA Measurements During 10 keV X-Ray Irradiation

Fig. 3 gives the 10 keV-X-ray RIA spectra measured at room-temperature during the steady-state irradiation at different dose levels (for a dose rate of 9×10^3 rad/s) for the F-doped sample.

Irradiation strongly increases the absorption levels in this fiber, even at low irradiation doses. The RIA spectra reveal the generation of several radiation-induced point defects with strongly different growth kinetics in the studied range of doses. For short irradiation times, a broad absorption around ~ 342 nm (~ 3.62 eV; FWHM ≈ 1.0 eV) appears and its amplitude remains stable at higher doses. This is illustrated in the inset of Fig. 3 with the saturation effect of the RIA growth at 350 nm after 40 s (3.6×10^5 rad). This absorption especially affects the fiber at low doses; increasing the dose from 2.7×10^4 rad to 6.5×10^7 rad leads to a RIA increase (at 350 nm; 3.54 eV) by a factor of 3. At least another absorption band peaking at lower wavelengths, $\lambda < 220$ nm, appears and continuously grows in this range of doses. At higher wavelengths ($\lambda > 500$ nm), other absorption bands seem to be present but the dynamic of these X-ray measurements must be improved to provide better characterization in this domain.

Fig. 4 gives the RIA spectra measured during the 10 keV X-ray irradiation (10^2 rad/s instead of 9×10^3 rad/s for the F-doped sample) at different dose levels for the Ge-doped sample.

Our measurements provide evidence for a strong absorption in the UV and visible range ($\lambda < 500$ nm). Defects absorbing at $\lambda < 300$ nm are generated by X-ray irradiation. The spectral positions of the absorption bands responsible for these induced losses cannot be detected from these measurements.

In Fig. 5, the comparison between the sensitivities of both fibers at the same dose level (3.6×10^5 rad) shows that the Ge-doped fiber exhibits higher RIA than the F-doped one, especially in the UV range. This is consistent with previous studies

that showed the good radiation response of fluorine-doped glasses compared to that of germanosilicate glasses [1]. However, the results between the two samples are not directly comparable as different dose rates have been used for our tests. It was also previously shown that dose rate influences the steady state radiation responses of both fiber types [1], [2], [5].

B. EPR/CML Characterization of Canonical Samples

In this part, we give some examples of the experimental results obtained through spectroscopic analyses on pristine and X-ray irradiated samples of the Ge and F-doped glasses. All measurements were done at room temperature and several days or months after irradiation. All the defects identified by these techniques are room-temperature stable.

1) *F-Doped Fiber and Perform*: these samples contain concentrations of pre-existing paramagnetic defects lower than the EPR system detection limit [15]. Measurements on γ -ray irradiated preforms and fibers showed that a dose of 9.1×10^6 rad leads to the generation of SiE' centers (*structure* $\equiv \text{Si}^\bullet$, \bullet denotes an unpaired electron and \equiv three Si-O regular bonds) at concentrations of $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the preform and fiber respectively [15]. The EPR signature of the non-bridging oxygen hole centers (NBOHC; *structure* $\equiv \text{Si-O}^\bullet$) was not revealed by our measurements although spatially-resolved CML measurements on irradiated samples of F-doped glasses under 488 nm laser excitation provide evidence for their red luminescence in the core and cladding. A comparison between the responses of the layers doped with different F-levels shows that the amplitude of the red emission of Si-NBOHCs decreases when increasing F-levels in the glass [15].

2) *Ge-Doped Fiber and Perform*: EPR tests have been done on the pristine and X-ray irradiated Ge-doped preform and fibers. We recently showed that γ -ray and UV (248 nm; 5 eV) laser exposure leads to the generation of the same

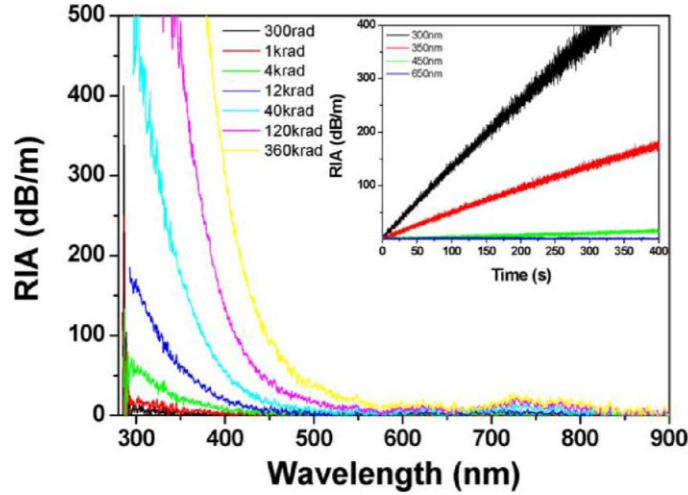


Fig. 4. Growth increase of 10 keV X-ray radiation-induced attenuation (RIA) for Ge-doped sample (dose rate of 10^2 rad/s). The inset illustrates the RIA growth at specific wavelengths for short irradiation times.

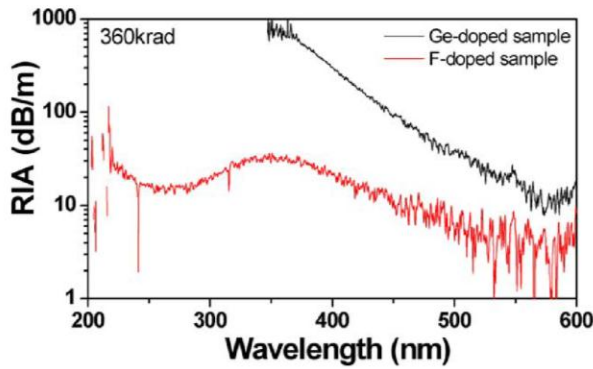


Fig. 5. Spectral dependence of radiation-induced attenuation (RIA) measured for the F-doped sample (9×10^3 rad/s) and for the Ge-doped sample (10^2 rad/s) at a dose of 3.6×10^6 rad.

paramagnetic defects [12]. In the pristine samples, our measurements provided evidence for several paramagnetic species like GeE' (*structure* $\equiv \text{Ge}^\bullet$ [16], [17]). The EPR spectra of the irradiated sample pointed out the generation of additional GeE' centers and new defect structures: $\text{Ge}(1)$ and $\text{Ge}(2)$ centers. Comparable paramagnetic species were obtained by E.J. Friebele in a commercial Ge-doped fiber [16]. $\text{Ge}(1)$ has been described as an electron trapped in a fourfold coordinated Ge atom [16] whereas the structure of $\text{Ge}(2)$ is still debated. Possible structures are a hole center [18] or a trapped electron center [19]. In the whole range of dose studied (up to 2×10^8 rad), we note a continuous increase of GeE' defects up to concentrations of $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ at 2×10^8 rad whereas the concentrations of the $\text{Ge}(1)$ and $\text{Ge}(2)$ defects seem to saturate at $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ respectively for doses higher than 10^6 rad.

Fig. 6 presents some CML measurements with a laser probe excitation at 488 nm (2.54 eV) on the Ge-doped fiber sample.

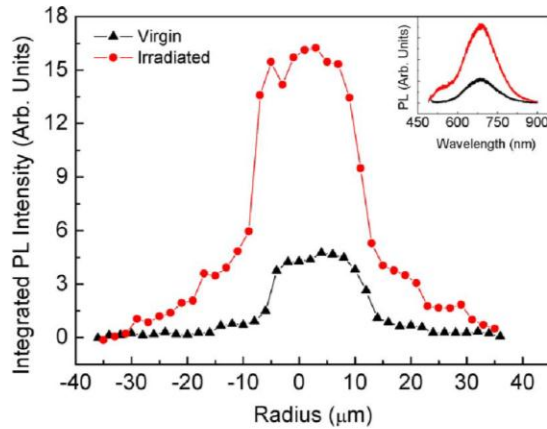


Fig. 6. Radial distribution of red emitting point defects in the pristine and irradiated Ge-doped fibers. The inset illustrates the luminescence shape of the luminescence acquired along the fiber diameter.

The luminescence spectra acquired along the fiber diameter have similar shapes illustrated in the inset of Fig. 6. A strong luminescence band centered at around 680 nm is measured in both samples and its intensity increases with radiations. This red emission may be associated with the Ge form of non-bridging oxygen hole centers (Ge-NBOHC ; *structure* $\equiv \text{Ge-O}^\bullet$). The spatial distribution of the defects responsible for this emission under 488 nm excitation is illustrated in Fig. 6 for the pristine and X-irradiated Ge-doped fibers through the radial distribution of the integrated photoluminescence (PL) intensity. These defects are mainly generated in the central part of the core where the germanium concentration is the largest.

IV. DISCUSSION

We focus our discussion on two main points. First, we attempted to decompose the *in situ* RIA spectra with the help of

TABLE II
CHARACTERISTICS OF RADIATION-INDUCED POINT DEFECTS IDENTIFIED IN
OUR PRISTINE AND IRRADIATED SAMPLES.

Defects identified by spectroscopic analyses	Associated Structure	OA bands $E_n(\text{eV}), w_n(\text{eV})$	technique of detection
SiE'	$\equiv\text{Si}^\bullet$	5.8 (0.8)	EPR
Si-NBOHC	$\equiv\text{Si-O}^\bullet$	2.0 (0.18) 4.8 (0.9) 6.8 (1.49)	CML/OA
Ge(1)	$(\text{GeO}_2)^\bullet$	4.41 (1.1)	EPR/SRA
SiODC(II)	$=\text{Si}^{\bullet\bullet}$	6.8 – 7.0 (0.4) 5.0 (0.3); 3.15 (0.34)**	CML
Ge(2)*	$(=\text{Ge}^\bullet)^+$	5.8 (1.2)	EPR
GeE'	$\equiv\text{Ge}^\bullet$	6.3 (1.1)	EPR
Ge-NBOHC	$\equiv\text{Si-O}^\bullet$	1.97 (0.3-0.6)	CML
GeODC(II)	$=\text{Ge}^{\bullet\bullet}$	7.5 (0.4) 5.1-5.4 (0.42) 3.7 (0.4)	CML/SRA
Defects identified by decomposition of RIA spectra	Associated Structure	OA bands $E_n(\text{eV}), w_n(\text{eV})$	Possible technique of detection
Ge(X)	unknown	2.61 (0.82)	OA
Cl ⁰	Cl ⁰	3.65 (0.86)	OA
		3.26 (1.2)	OA

* The structure and OA band of Ge(2) are still investigated. See text for further explanations.

** This absorption band originated from the forbidden singlet to singlet transition. As a consequence this intensity is too low to contribute the induced losses. As a consequence, this band was not used in the fitting procedure

a set of Gaussian bands corresponding to the absorption bands of defects identified by our different spectroscopic techniques. Secondly, we compare the radiation-induced effects on the fibers and their associated preforms to investigate the influence of the drawing process on the glass sensitivity.

A. Nature of Radiation-Induced Attenuation (RIA) in Ge and F-Doped Glasses

Through the different spectroscopic analyses, we have been able to identify some of the different radiation-induced point defects that are generated by 10 keV X-rays in the canonical samples. We review these Ge and Si-related defects in Table II and give their structures, main characteristics of their optical absorption (OA) bands (spectral positions E_n , and FWHM w_n) and the technique that allowed their detection. We distinguish in the table the point defects identified through our different spectroscopic measurements (ESR, CML, ...) and those identified through the decomposition of the RIA spectra.

Most of these techniques (EPR, CML, and SRA) can not be performed *in situ* during the irradiation and the defects unstable at room-temperature can only be studied through *in situ* OA measurements. Due to the overlapping between the different radiation-induced absorption bands in the UV and visible range, some diamagnetic additional point defects may be generated by X-rays. Furthermore, paramagnetic defects at low concentrations may not be detected through EPR measurements due to the detection limits of this system [15]. To understand the origins of the induced losses in this part of the spectrum, we decompose the obtained RIA curves with the help of n Gaussian

bands $G(n) = A_n(t) \cdot H(E)$ with time dependent amplitude $A_n(t)$ and

$$H(E) = \exp\left(-2 \times \left(\frac{E - E_n}{w_n}\right)^2\right).$$

The commonly used approach consists in adjusting the number n of these Gaussian bands and their characteristics E_n , A_n and w_n to achieve the best fits of the experimental curves and then to discuss the color centers that can be associated to these bands. However, as in our previous study [20], we choose to only use the defects given in Table II to decompose the measured RIA spectra. Additional point defects from literature will be used only if this set of defects is unable to reproduce the experimental data.

1) Decomposition of RIA Spectra in Ge-Doped Samples:

In our spectral range of measurement (1.5 – 4 eV), the RIA curve cannot be accurately reproduced using the set of defects of Table II. Our analysis shows that the absorption bands of the GeODC, GeE' and Ge(2), present in the irradiated glass, do not contribute to the RIA in this part of the spectrum. To correctly fit the experimental curves, the addition of another absorption band is necessary: $E_n = 2.61$ eV; $w_n = 0.82$ eV. This band is associated with the GeX defect [21], [22] which is diamagnetic and has not yet been associated with any luminescence band. Typically, this defect can not be studied through CML or EPR techniques. Our decomposition agrees with the work of G. Origlio *et al.* [12] who found a linear correlation between the Ge(1) concentration and the RIA at 4 eV in the X-ray irradiated preform, showing that at this energy, the contribution of the defects with absorption bands peaking in the UV is negligible.

In Fig. 7, we illustrate on the same graph the measured RIA at a dose of 3.6×10^3 rad, with the best fit (red curve) obtained with the combination of the three defects (*Ge(1)*, *GeX* and *Ge-NBOHC*). We also represent the other defects that can theoretically contribute to losses in this spectral domain for information, but they do not contribute to the fit. The same three defects have been previously shown to be able to reproduce γ -ray, 14 MeV neutron induced attenuation in commercial Ge-doped fibers [20]–[22]. This good agreement between our work and previous studies on commercial Ge-doped glasses also confirms the ability of our canonical samples to represent commercial glasses.

2) Decomposition of RIA Spectra in F-Doped Samples:

In Fig. 8, we try to decompose the RIA measured at doses of 2.7×10^4 rad and 6.5×10^7 rad with the set of defects described in Table II. From our analysis, it is obvious that additional defects, absent from Table II, have to be considered to explain the measured RIA curves, especially at lower energies (larger wavelengths). For energies from 4 eV to 6 eV (up to 300 nm), induced losses can be explained by a combination of the three absorption bands at 4.8 eV; 5.03 eV and 5.8 eV that are associated with Si-NBOHC, Si-ODC(II) and SiE' centers respectively. As our sample has been made through MCVD process, it also contains chlorine impurity at concentrations in the order of 1200 ppm. In pristine silica-based samples, molecular Cl₂ has been associated with an absorption band around 3.78 eV (FWHM = 0.57 eV) [23] but there is no

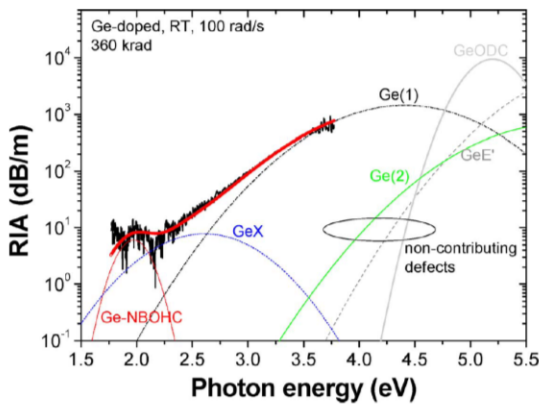


Fig. 7. Decomposition of the radiation-induced attenuation (RIA) in the Ge-doped fiber at a dose of 3.6×10^5 rad. In the studied range of wavelengths, the experimental RIA can be fitted (red curve) by three defects: GeX, Ge-NBOHC and Ge(1).

firm evidence that Cl_2 is created in chloride-containing silicas under irradiation. However, it has been shown that the chlorine presence in the silica-based glass leads under irradiation to the creation of Cl^0 and Cl_2^- molecular ions [24], [25]. From the decay kinetics of RIA after the irradiation (see inset of Fig. 3), we suggest that induced bands due to Cl impurities are limited to the Cl^0 band as this species rapidly decays ($\tau \sim 3$ min) when the radiation is turned off whereas Cl_2^- species are stable at room temperature [26]. Cl^0 products have been associated with absorption band around 3.65 eV (FWHM = 0.86 eV) [24] and to an absorption band around 3.26 eV (1.2 eV) [27], [28]. Additional measurements performed at -50°C and $+150^\circ\text{C}$ on the F-doped sample reveal the temperature dependence of the chlorine-related absorption: its intensity decreases when increasing temperature. Furthermore, these temperature measurements confirm that several absorption bands are present in this range of wavelengths. At this time, we do not have performed specific EPR measurements in order to correlate the absorption bands to the EPR signature of the different Cl-related centers. This has to be done in the future. However, the *in situ* RIA measurements showed a rapid bleaching of these species at the end of the irradiation. As a consequence, they may be not characterized by our EPR or CML tools.

Due to the short lengths of the tested samples and the resulting low RIA values, the quality of our measurements are limited at shorter energies ($E < 2.0$ eV). However, we assumed that the Cl^0 absorption bands will not be sufficient to reproduce losses in this range of wavelengths. Previous experiments on such glasses [21], [29] suggest that losses in the visible-near infrared will be due to two types of defects: the NBOHC and the Self-Trapped Holes (STHs). The relative contribution of the two classes of defects will change with respect to the dose rate, the dose of the experiments [29], [30]. Further experiments with improved resolution in the 0.5–3 eV have to be done to clearly identify the defects at the origin of the induced losses in this spectral domain.

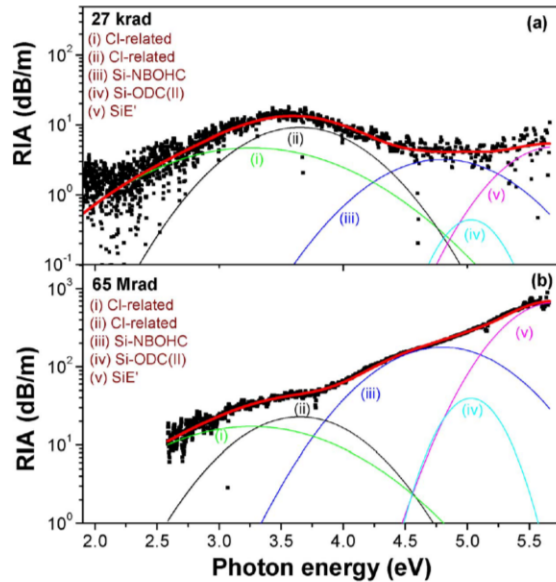


Fig. 8. Decomposition of the radiation-induced attenuation (RIA) in the F-doped fiber at doses of (a) 2.7×10^4 rad and (b) 6.5×10^7 rad (dose rate of 9×10^3 rad/s). The Gaussian bands used for the fit are described in the text.

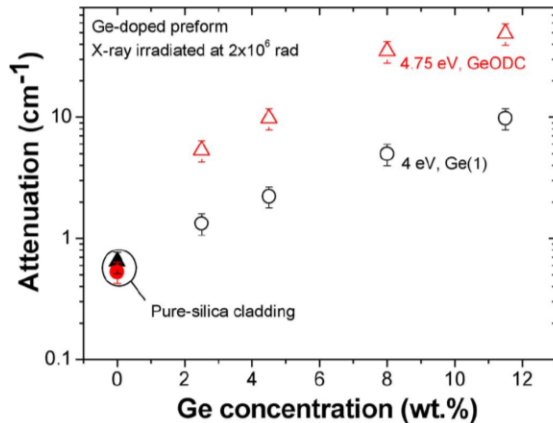


Fig. 9. Ge-concentration dependence of the total attenuation at 4 eV and 4.75 eV (pre-irradiation + radiation-induced) measured at the different zones of a X-ray irradiated Ge-doped preform.

3) *Influence of the Dopant Concentration on RIA*: The multi-step structures of our canonical samples is used to evaluate the effect of the dopant concentration versus the defect concentration. An example of the possible accessible results, we plotted in Fig. 9 the permanent total attenuation (pre-irradiation + radiation-induced) at two single wavelengths versus the Ge-concentration. These preliminary data have been acquired through SRA measurement on a slice of X-ray irradiated preform at Palermo. The spectral dependence of the attenuation reveals that Ge(1) centers are mainly responsible for the 4 eV (~ 310 nm) absorption [12] whereas Ge-ODC centers are mainly responsible for the 4.75 eV (~ 260 nm)

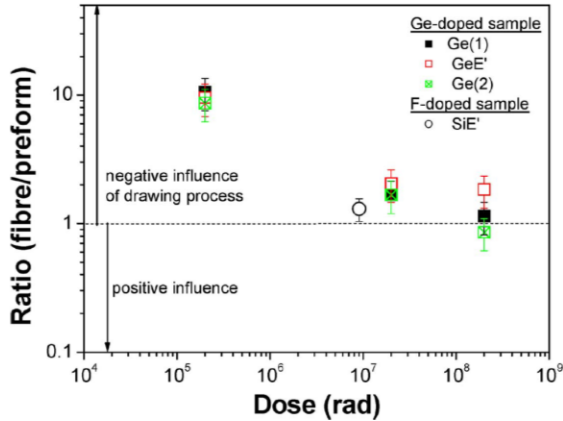


Fig. 10. Comparison of the ratio between concentrations of Ge-related defects (Ge(1), Ge(2) and GeE') and SiE' defects in Ge-doped sample (square) and F-doped sample (circle) at different doses.

absorption. The attenuation levels in the pure-silica cladding are also plotted for comparison although different point defects are at the origin of the losses.

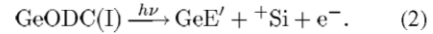
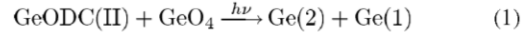
B. Influence of the Drawing Process on the Fiber Radiation Sensitivity

Up to now, only few studies investigated the influence of the drawing process on the fiber radiation response by comparing the behaviors of fiber and preform. Most of them have characterized the effect of varying the drawing tension, speed or temperature on the radiation response of optical fibers [4], [8], [31]. H. Hanafusa *et al.* [31] showed that in the 700 to 1600 nm range of wavelengths, RIA decreases with increasing drawing speed (from 120 m/min to 860 m/min) and with decreasing furnace temperature (from 2255°C to 2000°C). In our study, all our canonical samples have been made with standard MCVD drawing conditions. By comparing the concentrations of room-temperature stable paramagnetic defects at the same doses in a preform and its corresponding fiber, we can estimate the global influence of the drawing process on the glass sensitivity. The obtained results are illustrated in Fig. 10 for the Ge and F-doped samples.

Our results clearly show that the influence of the drawing process on the generation of Ge-related centers is dose-dependent. Similar dose-dependence is observed for the three paramagnetic defects: Ge(1), Ge(2) and GeE'. The impact of the drawing process is strongly negative at 2×10^5 rad and becomes nearly negligible at higher doses for the two types of glass. Despite the limited number of experiments on F-doped glass, the fiber behavior seems less affected by the drawing process. These results show that at lower doses (*space, military applications*) the drawing process governs the generation of paramagnetic defects in Ge-doped glass whereas the glass composition seems to be the most influential parameter for high-dose applications (*nuclear power plants, high energy physics*).

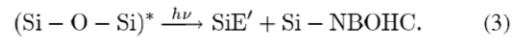
A possible explanation for this dose dependence is that drawing strongly increases the number of defect precursors

such as GeODC(II) and GeODC(I) which can turn into Ge(1), Ge(2) or GeE' under irradiation following the processes [32], [33]:



At low doses, the contribution of defects generated from these precursor sites to the total concentration of defects is predominant whereas it may become less important at higher doses due to defect generation via other mechanisms. Our CML measurements on the Ge-doped fiber with UV excitation provided evidence for the presence of GeODC(II) in both pristine and irradiated samples with an increase of the GeODC(II) concentration after irradiation [20]. By the way, Ge(1) and Ge(2) defects may be created from the preexisting and X-ray radiation-induced GeODC(II). G. Origlio *et al.* [12] showed that the Ge(1) and Ge(2) concentrations saturate at higher doses ($> 10^5$ rad) whereas GeE' concentrations continuously increase up to 2×10^8 rad providing evidence for several generation mechanisms for this defect. An interesting point is that the work by H. Hanafusa *et al.* [31] was done using γ -ray irradiated samples at a dose of 10^4 rad, which corresponds to the dose range of strong influence of the drawing process on the glass sensitivity. However, the authors found no correlation between the measured RIA at $0.71 \mu\text{m}$ (1.75 eV) and the concentration of paramagnetic Ge-related species measured by EPR. As a consequence, they attributed the losses to Drawing-induced Defects (possibly Ge-O-O-Si defects) created by irradiation. Our results, illustrated in Fig. 7, agree with this work and suggest that GeX centers, another diamagnetic defect, seem mainly responsible for RIA at these wavelengths.

For the F-doped glass, it has been demonstrated that the addition of fluorine to the glass decreases the detrimental effect of the drawing [34]. For this type of glass, the number of precursor sites created during the drawing for the SiE' generation is limited compared to pure-silica core fibers [35] and can explain the ratio of ~ 1.3 between the concentrations measured in both the preform and the fiber. For example, it has been established that F-doping reduces the number of strained bonds (Si-O-Si)* that leads to the creation of NBOHC-E' pairs through the mechanism:



Our CMR measurements on the pristine sample proved that the F-doping reduces the concentration of strained bonds that act as precursor sites whereas our CML measurements on the irradiated one confirmed the decrease of the red luminescence associated with NBOHC with increasing fluorine content [15].

Additional tests have to be done to fully understand the drawing influence on the fiber radiation response. Complementary ESR measurements have to be done at lower doses to investigate this effect for low-dose environments like Laser Megajoule [6]. Furthermore, different fiber samples have to be drawn from the same Ge-doped preform to determine the most favorable drawing conditions for this kind of optical fiber.

V. CONCLUSION

We present a new approach to investigate radiation-induced effects on the transmission properties of silica-based preforms and their corresponding optical fibers. We have developed and characterized two specially designed waveguides to study the effects of fluorine and germanium-doping on the sensitivity of the fibers. Preliminary analysis allows the identification of some of the defects responsible for the fiber degradation: SiE', GeE', Ge(1), Ge(2), Ge-ODC, GeX, Si-ODC, Si-NBOHC and Ge-NBOHC. The point defects at the origin of the radiation-induced attenuation in the Ge-doped sample have been identified and three defects are responsible for the signal decrease in the 300 to 900 nm range: Ge(1), GeX and GeNBOHC. The response of the F-doped glass seems more complex. Losses in the range of wavelengths from 200 to 320 nm can be explained by a combination of SiODC, Si-NBOHC and SiE' defects. At lower energies (higher wavelengths) several chlorine-related species seem to explain the increase of loss during irradiation of the F-doped fiber. Additional measurements combining temperature treatments and H₂-loading will be done as well as new tests on Fluorine-doped samples containing low levels of the chlorine impurity.

The comparison between the fiber and preform radiation response shows that the drawing process increases the fiber sensitivity to radiation. Its influence seems strongly dose dependent and will affect more the behavior of the fiber at low doses. Additional tests on several fibers drawn from the same preform with different drawing parameters (temperature, tension, speed) will be done to improve our knowledge on the mechanisms responsible for this dose dependence.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge T. Robin, B. Cadier, and P. Crochet from iXFiber SAS for their efficiency to develop the canonical samples, V. Ferlet-Cavrois and O. Flament from CEA for fruitful discussions about this study. The authors also acknowledge D. L. Griscom from ImpactGlass Research International for his aid in interpreting and fitting the radiation-induced attenuation spectra.

REFERENCES

- [1] B. Brichard and A. F. Fernandez, "Radiation effects in silica glass optical fibres," in *Proc. RADECS Short Course*, 2005, pp. 95–137.
- [2] D. L. Griscom, "Nature of defects and defect generation in optical glasses," in *SPIE Proc.*, 1985, vol. 541, pp. 38–59.
- [3] S. Girard, "Analyse de la Réponse des Fibres Optiques Soumises à Divers Environnements Radiatifs," Ph.D. dissertation, Université de Saint-Etienne, France, 2003.
- [4] S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and J.-P. Meunier, "Transient radiation responses of silica-based optical fibers: Influence of Modified Chemical Vapor Deposition process parameters," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 023104, 2006.
- [5] E. J. Friebele, "Photonics in the space environment," in *Nucl. and Space Radiation Effects Conf.*, San Diego, CA, 1991, Short Course, pp. III-1–III-25.
- [6] S. Girard, J. Baggio, J.-L. Leray, J.-P. Meunier, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, "Vulnerability analysis of optical fibers for Laser Megajoule facility: Preliminary studies," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 52, pp. 1497–1503, 2005.
- [7] M. Van Uffelen, "Modélisation de Systèmes d'Acquisition et de Transmission à Fibres Optiques Destinés à Fonctionner en Environnement Nucléaire," Ph.D. dissertation, Univ. Paris XI, Paris, France, 2001.
- [8] E. J. Friebele, C. G. Askins, C. M. Shaw, M. E. Gingerich, C. C. Harrington, D. L. Griscom, T.-E. Tsai, U.-C. Paek, and W. H. Schmidt, "Correlation of single-mode fiber radiation response and fabrication parameters," *Appl. Opt.*, vol. 30, no. 15, pp. 1944–1957, 1991.
- [9] S. Girard, J.-P. Meunier, Y. Ouerdane, A. Boukenter, B. Vincent, and A. Boudrioua, "Spatial distribution of the red luminescence in pristine, gamma-rays and ultraviolet-irradiated multimode optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 4215–4217, 2004.
- [10] B. Tortech, S. Girard, E. Régner, Y. Ouerdane, A. Boukenter, J.-P. Meunier, M. Van Uffelen, A. Gusarov, F. Berghmans, and H. Thienpont, "Core versus cladding effects of proton irradiation on erbium-doped optical fiber: micro-luminescence study," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 55, pp. 2223–2228, 2008.
- [11] *iXFiber Website*, [Online]. Available: <http://www.ixfiber.com>
- [12] G. Origlio, S. Girard, M. Cannas, Y. Ouerdane, R. Boscaino, and A. Boukenter, "Paramagnetic Germanium-related centers induced by energetic radiation in silica devices for optical transmissions," in *SiO₂ and Advanced Dielectrics*, Saint-Etienne, Jun. 2008, J. Non-Cryst. Solids.
- [13] S. Girard, N. Richard, Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, L. Martin-Samos, P. Paillet, J.-P. Meunier, M. Cannas, and R. Boscaino, "Radiation effects on silica-based preforms and optical fibers – II: ab initio simulations," in *NSREC 2008*, Tucson, AZ, 2008, vol. IEEE Trans. Nucl. Sci.
- [14] P. Paillet, J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, V. Ferlet-Cavrois, R. L. Jones, O. Flament, and E. W. Blackmore, "Comparison of charge yield in MOS devices for different radiation sources," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 49, pp. 2656–2661, 2002.
- [15] G. Origlio, A. Boukenter, S. Girard, N. Richard, M. Cannas, R. Boscaino, and Y. Ouerdane, "Irradiation induced defects in fluorine doped silica," *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B*, vol. 266, pp. 2918–2922, 2006.
- [16] E. J. Friebele, D. L. Griscom, and G. H. Sigel Jr., "Defect centers in a germanium-doped silica-core optical fiber," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, p. 3424, 1974.
- [17] H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinsler, R. A. Weeks, K. Muta, and H. Kawazoe, "Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂:C:O₂ glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 11445–11451, 1992.
- [18] M. Fujimaki, T. Watanabe, T. Katoh, T. Kasahara, N. Miyazaki, Y. Ohki, and H. Nishikawa, "Structures and generation mechanisms of paramagnetic centers and absorption bands responsible for Ge-doped SiO₂ optical-fiber gratings," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 7, pp. 3920–3926, 1998.
- [19] J. Nishii, K. Kintaka, H. Hosono, H. Kawazoe, M. Kato, and K. Muta, "Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF⁺ excimer-laser irradiation," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 7166–7169, 1999.
- [20] S. Girard, J. Baggio, and J. Bisutti, "14-MeV neutron, γ -ray, and pulsed X-ray radiation-induced effects on multimode silica-based optical fibers," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 53, pp. 3750–3757, 2006.
- [21] D. L. Griscom, "Gamma-ray-induced optical attenuation in Ge-doped-silica fiber image guides," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 6697–6704, 1995.
- [22] E. V. Anokin, V. M. Mashinski, V. B. Neustruev, and Y. S. Sidorin, "Effects of exposure to photon of various energies on transmission of germanosilicate optical fiber in the visible to near IR spectral range," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 179, pp. 243–253, 1994.
- [23] L. Skuja, "Optical properties of defects in silica," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics*, G. Pacchioni, Ed. Boston, MA: Kluwer, 2000, pp. 73–116.
- [24] D. L. Griscom, E. J. Friebele, and S. P. Mukherjee, "Studies of radiation-induced point defects in silica aerogel monoliths," *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, vol. 17, pp. 157–163, 1987.
- [25] D. L. Griscom, "Optical absorption of Cl⁻ hole type centers in irradiated alkali halide-alkali borate glasses," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, pp. 5186–5187, 1969.
- [26] D. L. Griscom, Private Communication 2008.
- [27] E. M. Dianov, L. S. Kornienko, A. O. Rybaltovskii, and P. Chernov, "Unstable radiation colour centres in pure silica fibres: The nature and properties," in *Proc. SPIE*, 1994, vol. 2425, pp. 148–154.

- [28] H. Mori, Y. Suzuki, and M. Hirai, "Selective photobleaching of radiation-induced absorption in a-SiO₂," *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B*, vol. 91, pp. 391–394, 1994.
- [29] D. L. Griscom, "Fractal kinetics of radiation-induced point defect formation and decay in amorphous insulators: Application to color centers in silica-based optical fibers," *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 174201-1–174201-14, 2001.
- [30] S. Girard, D. L. Griscom, J. Baggio, B. Bricard, and F. Berghmans, "Transient optical absorption in pulsed-X-ray-irradiated pure-silica-core optical fibers: Influence of self-trapped holes," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 2637–2642, 2006.
- [31] H. Hanafusa, Y. Hibino, and F. Yamamoto, "Drawing condition dependence of radiation-induced loss in optical fibres," *Elect. Lett.*, vol. 22, no. 2, pp. 106–108, 1986.
- [32] M. Fujimaki, T. Kasahara, S. Shimoto, N. Miyazaki, S. Tokuhiro, K. S. Seol, and Y. Ohki, "Structural changes induced by KrF excimer laser photons in H₂-loaded Ge-doped SiO₂ glass," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 7, pp. 4682–4687, 1999.
- [33] V. B. Neustruev, "Color centres in germanosilicate glass and optical fibres," *J. Phys. Condens. Mater.*, vol. 6, pp. 6901–6936, 1994.
- [34] A. A. Abramov, M. M. Bubnov, E. M. Dianoc, L. A. Kol'Chenko, S. L. Semjonov, A. G. Shebunajev, A. N. Gurajnov, and V. F. Khopin, "Influence of fluorine doping on drawing-induced losses," *Elect. Lett.*, vol. 29, no. 22, pp. 1977–1978, 1993.
- [35] K. Khalilov, K.-F. Klein, and A. V. Amosov, "Influence of fiber drawing on optical UV-attenuation of all-silica fibers with undoped core," in *Proc. SPIE*, 1998, vol. 3262, pp. 166–172.

Radiation Effects on Silica-Based Preforms and Optical Fibers-II: Coupling *Ab initio* Simulations and Experiments

S. Girard, *Member, IEEE*, N. Richard, *Member, IEEE*, Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, L. Martin-Samos, P. Paillet, *Senior Member, IEEE*, J.-P. Meunier, *Member, IEEE*, J. Baggio, *Member, IEEE*, M. Cannas, and R. Boscaino

Abstract—Experimental characterization through electron paramagnetic resonance (EPR) and confocal luminescence microscopy (CML) of a Ge-doped glass (preform and fiber) reveals the generation of several point defects by 10 keV X-ray radiation-induced attenuation: GeE', Ge(1), Ge(2), and Ge-ODC. The generation mechanisms of Ge-ODC and charged defects like GeE' centers are studied through *ab initio* simulation. Our calculations used a 108 atom supercell with a glass composition comparable to the Ge-doped core or to the pure-silica cladding of the canonical sample. The large size of our cell allows us to study the influence of the local environment surrounding the X-ODC defect ($X = \text{Si}$ or Ge) on its structure parameters (e.g., Si-X bond length) and its energy of formation. We found a statistical correlation between these two characteristics for pure- and Ge-doped silica-based glasses suggesting that the Si-ODC and Ge-ODC will be preferentially generated at sites leading to the shortest Si-X distances. We also evaluated the possible influence of the local environments of the defect on their generation mechanisms. From the whole set of possible X-ODC in the amorphous cells, we calculated the charged structures that can be obtained through the removing of one electron of the cell. For pure-silica glass, about 80% of the oxygen vacancies lead to a dimer structure and 20% to puckered ones. For the doped glass, the percentage of the final dimer structures is reduced to 42% while the puckered charged percentage increases to 36%. We also note the appearance of 22% of divalent centers. Further simulation shows that the presence of the Ge inside the glass strongly affects the generation mechanisms of Si-related centers.

Index Terms—*Ab initio* calculations, defects, density functional theory, optical fibers, radiation effects, silica.

I. INTRODUCTION

GENERATION mechanisms of radiation-induced point defects in amorphous silica ($a\text{-SiO}_2$) have been widely studied due to its central role in most of the contemporary electronics and photonics technologies used in harsh environments. Point defects, or *color centers*, are generated at the

microscopic scale through ionizing and/or “knock-on” processes [1]–[3]. At the macroscopic scale, these defects are responsible for the degradation of electric properties of microelectronic components, and of optical properties of bulk or fiber waveguides. In this study, we focus on the optically-active color centers that are generated by irradiation, and which may be neutral or charged.

Several experimental techniques allow the determination of the nature and properties of point defects. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is used to determine the structural properties and concentrations of paramagnetic centers. Optical Absorption (OA) measurements point out the bands responsible for the radiation-induced attenuation (RIA) increase of optical fibers [4]. Luminescence measurements can also be used to identify some of the radiation-induced point defects [5]. In order to relate a defect structure to its optical bands, a correlation must be found between EPR, OA and luminescence results as a function of dose, temperature or other treatments. This combination of tools helps to identify the nature and properties of some of the radiation-induced color centers (RICC) in SiO_2 . Recent reviews of the results obtained through this combined experimental approach can be found in [5], [6]. More recently, simulations of the silica-related RICC have been performed using *ab initio* methods. These calculations used first a limited-size cluster approach [7] and were more recently extended to *ab initio* simulations with large periodic cells (see [8] and references herein). Some properties of Si-related defects have been calculated this way, then compared to experimental data (see [7], [8] and refs herein).

The understanding and modeling of the radiation response in fibers is particularly difficult due to their complex nature. To achieve propagation of light inside the fiber core, its refractive-index must be higher than that of the cladding. This is achieved by doping the different parts of the waveguide with elements, or *dopants*, like germanium (Ge), fluorine (F), and phosphorus (P) at concentration levels of weight percents. Impurities like hydroxyl groups (OH) or chlorine (Cl) are also present at lower levels (< 0.2 wt. %) and can contribute to the radiation response. Optimizing the fiber performances (*attenuation, dispersion*) thus results in an increase of the non-homogeneity of its composition along the diameter.

In this paper, we present our approach combining both experimental techniques and *ab initio* tools to investigate the generation mechanisms of point defects in pure or Ge-doped $a\text{-SiO}_2$ glasses. Experiments allow us to identify some of the main point

Manuscript received July 11, 2008; revised September 22, 2008 Current version published December 31, 2008.

S. Girard, N. Richard, P. Paillet, and J. Baggio are with the CEA, DIF, F91297 Arpajon Cedex, France (e-mail: sylvain.girard@cea.fr).

Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, and J.-P. Meunier are with the Laboratoire Hubert Curien, UMR-CNRS 5516, F42000 Saint-Etienne, France (e-mail: ouerdane@univ-st-etienne.fr).

L. Martin-Samos is with the Universita di Modena 41100 Modena, Italy, (e-mail: marsamos@unimore.it).

G. Origlio, M. Cannas, and R. Boscaino are with the Dipartimento di Scienze Fisiche ed Astronomiche dell'Universita di Palermo, I-90123 Palermo, Italy (e-mail: cannas@fisica.unipa.it).

Digital Object Identifier 10.1109/TNS.2008.2007232

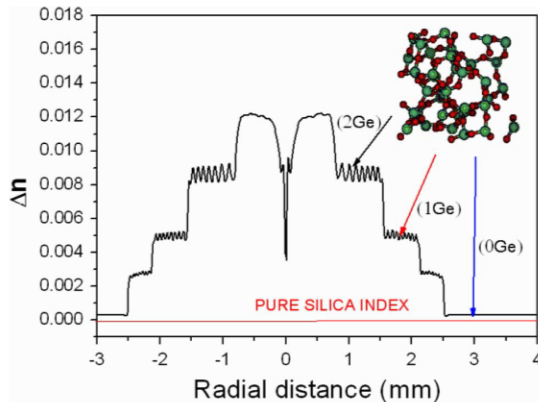


Fig. 1. Correspondence between the canonical Ge-doped fiber and the 108 atoms α -SiO₂ supercells doped with 0, 1 or 2 atoms of Ge. In inset, a schematic representation of the 108 atoms pure-silica amorphous cell with Si atoms in green and O atoms in red.

defects explaining the fiber degradation. Then, we study the structural, energy properties of these identified point defects generated inside a large supercell of 108 atoms through *ab initio* calculations by a method based on the Local Density Approximation (LDA) in the density functional theory (DFT) framework. The studied point defects are generated in the different locations possible inside the cells. We also simulate ionization by removing an electron of the cell to study the generation or transformation of the glass without or with preexisting point defects during irradiation. The large size of our simulation cells gives us statistical information on the influence of the local environment on the defect properties. The calculation results enlighten the data obtained in our spectroscopic studies on the generation mechanisms of two defect types: the oxygen-deficient centers and the E'-type defects, since the tested and calculated samples have been specially designed to that purpose.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

A. Use of Canonical Samples

To be able to have a direct comparison with *ab initio* calculations presented further in this paper, we used a canonical sample of Ge-doped glass (preform and optical fiber). This sample has been designed with five zones of different composition. Three of these zones have compositions representative of those simulated with our *ab initio* tool. Fig. 1 illustrates the refractive-index profile, which illustrates the Ge-distribution along the diameter of this canonical fiber.

More details concerning this canonical sample are given in [9] as well as the experimental characterization of its 10 keV X-ray radiation response. The outermost zone corresponds to the fiber cladding; it is made of pure-silica and can be compared with our 108 atoms (36 Si-atoms, 72 O-atoms) pure-silica cell. Two of the other zones correspond to the supercells doped with 1 or 2 Ge-atoms respectively. A single canonical fiber is used to reproduce the different Ge-levels, to minimize the influence of the fabrication process [9], [10] on the glass radiation sensitivity.

B. Experimental Tools

We used a panel of different spectroscopic techniques to identify the nature, concentrations and optical properties of the pre-existing point defects and of the radiation-induced color centers in our canonical samples [9], [11]. Each technique is efficient to highlight specific classes of point defects. We can distinguish three types of experiments. Some of them can be used to perform *in-situ* characterization of the defects during and for the shortest times after irradiation. For example, *online* measurement of the radiation-induced attenuation (RIA) spectra is the sole of our techniques allowing the identification of the unstable defects at room-temperature that can contribute to the fiber degradation. The changes in the attenuation spectra of the Ge-doped canonical sample during and after 10 keV X-ray are presented in [9].

Other techniques are applied *ex situ* on preform and fiber sample before or after the irradiation (a few days to several months). The bleaching kinetics of the RIA are recorded for the shorter times after the irradiation (up to 10⁴ s). These measurements show that we can consider that the remaining RIA one day after the irradiation is almost constant and is only related to point defects stable at room temperature.

- ESR measurements were performed at the Palermo University to determine the nature (structural properties) and concentrations of paramagnetic pre-existing defects and RICC. This technique gives information on the global response of the fiber [11].
- Luminescence measurements by confocal microscopy (CML) were performed at the Saint-Etienne University to identify and localize the emitting point defects (either paramagnetic or diamagnetic) in the fiber and preform cross-sections.

C. Theoretical Tools

Different techniques were used to calculate the structural and energy properties of point defects in pure and Ge-doped silica supercells. In this paper, we focused our description on the building of our perfect and defect-containing pure- or Ge-doped amorphous silica cells.

Pure or Ge-Doped Amorphous Silica Cells: We have generated a glass model of 108 atoms (36 silicon atoms, 72 oxygen atoms) using classical molecular dynamics with an empirical potential. The obtained structure is a well-connected glassy network. The generation of this α -SiO₂ cell, as well as its structure properties at 0 K, was previously described in [12]. The main interest of this cell comes from its large variety of non-equivalent sites that is representative of the various sites encountered in silica bulks or fibers [12]. Then, we relax the obtained cell using *ab initio* calculations. All calculations have been performed using the plane wave pseudopotential method based on the LDA in the DFT framework as implemented in the VASP software package [13], [14]. Charged defects are treated using a Makov-Payne monopole correction [15]. From this relaxed amorphous cell, we also generate 36 supercells containing one Ge atom, by substituting the different Si atoms by a Ge atom and then relaxing the cell using a conjugated gradient algorithm. The comparison of the obtained glass characteristics with other experimental or theoretical studies (*density, bond lengths, angles*) validates the obtained pure and doped glass models.

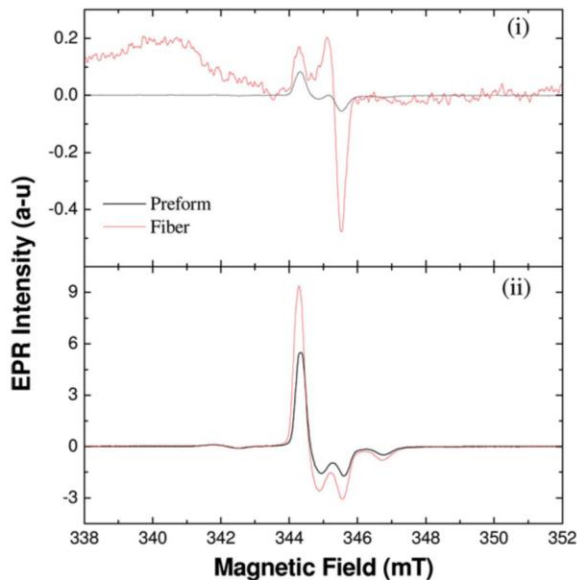


Fig. 2. EPR spectra measured at room temperature in (i) non-irradiated and (ii) X-ray irradiated samples of Ge-doped fiber and preform.

Generation of Point Defects Inside the Supercell: Starting from the perfect pure-silica cells or Ge-doped cells, we generate oxygen vacancies by removing one O-atom on the 72 possible vacancy sites and then allowing the cell to relax. This method leads to the generation of 144 different cells containing one Ge-ODC and 72 cells for Si-ODC. The systematic study of these cells gives the distributions of the different structural, energy and optical parameters (not discussed here) of the ODC centers. These distributions are related to the amorphous structure of the glass that offers very non-equivalent environments for the defect, more or less favorable to its generation. To study the charged defect properties, we generate them from the ODC-containing cells. The calculation procedure used to ionize the ODC-containing supercells (*removing of an electron*) has been detailed in [16] starting from the corresponding ODC configurations. This calculation procedure can be viewed as equivalent to an ionization of the glass during the γ -rays or X-ray irradiation of the silica glass. The properties of the resulting charged defect structures are then analyzed.

III. RESULTS/DISCUSSION

A. Experimental Identification of Precursor Sites and Radiation-Induced Color Centers

We characterized the precursor sites and RICC in the canonical sample through online RIA [9], EPR [17] and CML analysis [9]. These three studies show that globally the same radiation-induced point defects are generated in the preform and in the fiber but at different concentration levels [9]. Fig. 2. showed that fiber and preform samples irradiated at different dose levels present the same EPR spectra shape, only the amplitude of the signature increases with dose [17].

The analysis of these EPR spectra provide evidence for the generation of the following paramagnetic defects: GeE' in the non-irradiated sample and $\text{Ge}(1)$, $\text{Ge}(2)$, GeE' in the X-ray irradiated sample. These results agree with previous EPR studies on γ -ray irradiated [18] and UV-exposed [19] samples of commercial germanosilicate fibers that have identified the same set of paramagnetic centers. GeE' centers consist in an unpaired electron on a threefold coordinated Ge ($\equiv\text{Ge}^\bullet$) [20]. $\text{Ge}(1)$ has been described as an electron trapped in a fourfold coordinated Ge atom [18] whereas the structure of $\text{Ge}(2)$ is still a matter of debate. Possible structures are a hole center [21] or a trapped electron center [22]. The dose dependence and correlations between the concentrations of these three defects are detailed in [17]. The concentrations of $\text{Ge}(1)$ and $\text{Ge}(2)$ defects saturate for doses larger than 1 Mrad(SiO_2) whereas the number of GeE' centers continuously increases up to our maximum dose of 2×10^8 rad.

We also performed spatially-resolved measurements on the fiber and preform samples. Photoluminescence (PL) measurements were done using a laser probe excitation at 325 nm (3.8 eV; reduced power 50 μW). With this technique, we study the PL radial distribution with a $\sim 3 \mu\text{m}$ resolution along the fiber diameter. We observe the blue luminescence illustrated in the inset of Fig. 3. This blue luminescence around 3.15 eV is associated with the Ge-ODC [19]. The distributions of the integrated blue PL intensity in both pristine and irradiated samples are compared in Fig. 3 with the Ge-distribution (1 μm resolution) characterized by electron microprobe analysis.

Our measurements show that Ge-ODCs are present in the highest-doped zones of the non-irradiated cores. Radiation exposure affects their concentration but not their radial distribution along the fiber cross section. To summarize, these experimental results showed that:

- X-rays, γ -rays or UV exposures lead to the generation of the same point defects. Ionization is the main mechanism driving the glass sensitivity to radiations.
- Globally the same point defects are generated in both preform and fiber. That means that our calculations with the supercells are representative of the defects generated in both types of glass. However, the values of the concentration will be different depending on the type of glass (fiber or preform). These differences are not treated by the simulations in this paper.
- We detect only Ge-related species in the core of our canonical samples. That means that the generation of Si-related defects seems to be quenched by the presence of germanium inside the glass.

B. Properties and Generation Mechanisms of Radiation-Induced Point Defects

From our experimental research and from previous studies in the literature on point defects in pure or Ge-doped silica-based glasses, it appears that X-ODCs and X-E' centers ($X = \text{Si}$ or Ge) are two of the defects explaining the glass radiation sensitivity [1]–[3], [6]. X-ODCs have also been shown in the literature to act as precursor sites for the generation of other point defects upon irradiation [1], [2], [6]. Here, we will investigate through *ab initio* simulation the properties of these centers and

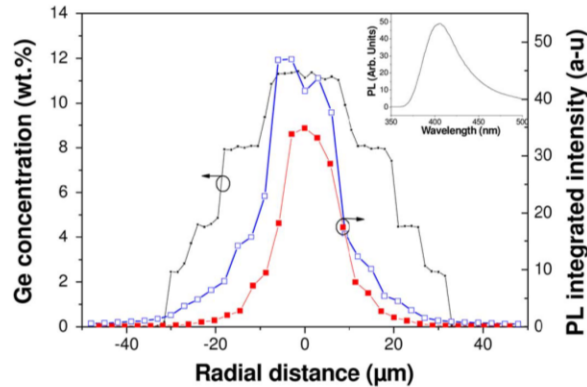


Fig. 3. Radial distributions of integrated photoluminescence intensity (PL) around 400 nm, measured in non-irradiated and irradiated samples of Ge-doped fibers under 325 nm laser excitation. The inset illustrates the luminescence spectrum measured with these conditions.

TABLE I
STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF X-ODCs AND X-E' CENTERS
(X = Ge or Si) [1], [6], [18], [23]–[25]

	Absorption bands (central position, FWHM) in eV	Emission bands (central position, FWHM) in eV	EPR signature
Si-ODC(I)	7.6 (0.5)	2.7 (0.8); 4.4 (0.4)	None
Si-ODC(II) ⁺	6.8 – 7.0 (0.4) 5.0 (0.3); 3.15 (0.34)	Same than Si- ODC(I)	None
Ge-ODC	7.5 (0.4) 5.1–5.4 (0.42) 3.7 (0.4)	4.2 – 4.3 3.0–3.2	None
Si-E'	5.8 (0.8)	None reported	see [1]
Ge-E'	6.3 (1.1)	None reported	see [25]

the mechanisms responsible for their generation or transformation upon irradiation. Table I reviews the spectroscopic properties of the point defects as known from previous experimental studies.

Oxygen Deficient Centers: In this paper, we give some selected examples of the calculations that have been done to investigate the influence of the local environment on the properties of the oxygen vacancies. We used the whole set of structural sites offered by our 108 atom supercells to statistically study the distributions of the ODC properties. 72 different cells containing one Si-ODC(I) and the 144 different cells containing one Ge-ODC have been generated and the resulting distributions of the ODC properties analyzed. The presentation of all obtained results is out of the scope of this paper, so we chose to limit our description to the distribution of two parameters. The first one is the Si-X bond length, which represents the distance between the two atoms constituting the oxygen vacancy (X = Si for Si-ODC and X = Ge for Ge-ODC). The second one is the formation energy E_f of these defects at the different non-equivalent sites of the simulated α -SiO₂ glass. The distributions of

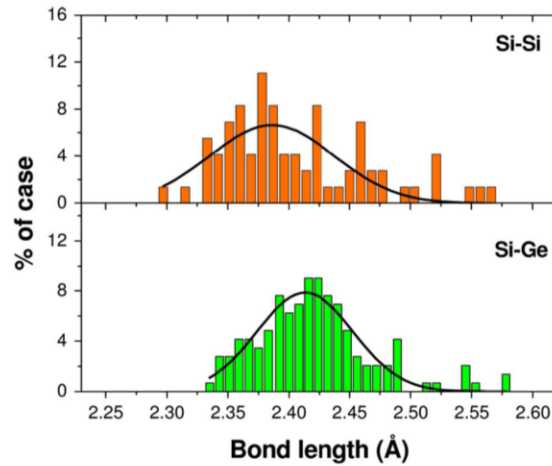


Fig. 4. Distribution of bond lengths for the 72 possible Si-ODCs and 144 possible Ge-ODCs. Distributions can be fitted by Gaussian bands ($E_{fn} = 2.38$ Å, FWHM = 0.85 Å) for Si-ODC and (2.41 Å, 0.78 Å) for Ge-ODC.

the Si-X bond lengths are illustrated in Fig. 4 for the pure and Ge-doped silica-based glasses.

Our results show that this distribution can be fitted by a Gaussian distribution leading to a mean value of 2.38 Å for the Si-Si bond length. Through calculations by an embedded cluster method, P.V. Sushko *et al.* [8] have found bond lengths varying from 2.3 Å to 2.7 Å whereas using a first-principles pseudopotential method, Tamura *et al.* [26] have calculated a Si-Si bond length of 2.427 Å. The good agreement between our mean values and distributions of Si-ODC characteristics and those obtained from different computational techniques add confidence to the efficiency of our simulation tools as well as the efficiency of our supercells to represent the silica glasses. Applying the same methodology to germanosilicate glass gives a mean value for the Si-Ge bond length of 2.41 Å, slightly larger than the Si-Si bond length. We note a reduced value for the full width at the half maximum (FWHM) values of the Gaussian in this case. This could be due to differences

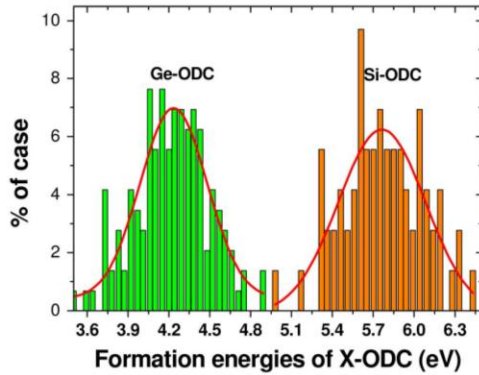


Fig. 5. Distribution of X-ODC formation energies (a) $X = \text{Si}$ and (b) $X = \text{Ge}$. Distributions can be fitted by Gaussian bands ($E_{fm} = 5.76$ eV, FWHM = 0.64 eV) for Si-ODC and (4.23 eV; 0.49 eV) for Ge-ODC.

in statistics since we calculated 144 cases for the Ge-ODC and only 72 for the Si-ODC.

We compare in Fig. 5 the distributions of formation energies (E_f) for Si- and Ge-ODCs.

This parameter gives direct information on the sites where the generation of the X-ODC preferentially occurs at thermodynamic equilibrium. The E_f distributions of the oxygen vacancies can also be well fitted by Gaussian functions. The mean values E_{fm} for the Ge-ODC is 4.23 eV and is considerably lower than E_{fm} for Si-ODC (5.76 eV). Ge-ODC defects will be more easily created than Si-ODC defects in the glass. The influence of the local or surrounding environment on the defect structure and its properties is illustrated by the distributions around these E_f mean values. The FWHM is 0.64 eV for the Si-ODC and 0.49 eV for the Ge-ODC. We can also compare the formation energies of a Si-ODC and a Ge-ODC generated at a same site of the pure or Ge-doped cell. The statistical analysis of the simulation results reveals a significant correlation between the formation energies of Si- and Ge-ODC at comparable locations. This provides evidence for the preferential generation of these two kinds of oxygen vacancies at the same sites of the supercell during the fabrication process of the glass or during the irradiation.

So, all the properties of these point defects are notably related to their surrounding environments. From all our calculations, we can investigate the possible correlations between the different distributions of structural (angles, bond lengths, ring sizes) and energy properties. We have been able to find a strong correlation between the two parameters presented in this paper: E_f and the X-Si bond length. This correlation is illustrated in Fig. 6 for the two types of ODC defects.

Such a correlation was previously discussed by P.V. Sushko *et al.* for the Si-ODCs [8] and our calculations extend their work to the Ge-doped glasses. Oxygen vacancies with the lowest formation energies are those characterized by the shortest Si-X distances.

SiE' and GeE' Centers: Table II reviews the different mechanisms explaining the generation of SiE' centers in silica. The generation of GeE' centers is assumed to occur in similar ways. Mechanisms #1 to #4 can be studied by our *ab initio* approach

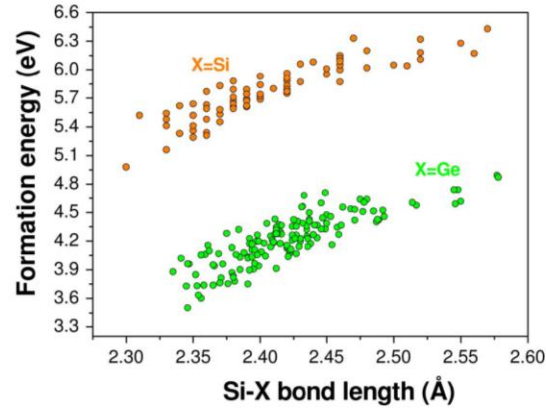


Fig. 6. Correlations between the X-ODC formation energies and the Si-X bond lengths ($X = \text{Si}$ or Ge).

TABLE II
GENERATION MECHANISMS FOR SiE' CENTERS IN SILICA

	Generation mechanisms [§]	Ref.
#1	$\text{Si-O-Si} \longrightarrow \text{Si}^{\cdot} \text{Si}^{\cdot} + e^{-} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	[3], [27], [28]
#2	$\text{Si-Si} \xrightarrow{h\nu} \text{Si}^{\cdot} \text{Si}^{\cdot} + e^{-}$	[3], [27], [28]
#3	$\text{Si-O-Si} \xrightarrow{h\nu} \text{Si}^{\cdot} \text{Si}^{\cdot} + \text{O}^{\cdot}$	[3]
#4	$(\text{Si-O-Si})^* \xrightarrow{h\nu} \text{Si}^{\cdot} + \cdot \text{O-Si}$	[29], [30]
#5	$\text{Si-Cl} \xrightarrow{h\nu} \text{Si}^{\cdot} + \cdot \text{Cl}^0$	[3]
#6	$\text{Si-H} \rightarrow \text{Si}^{\cdot} + \text{H}^0$	[31]
#7	$\text{Si-Si} + \text{H}^0 \longrightarrow \text{Si}^{\cdot} + \text{Si-H}$	[3]

whereas the efficiency of mechanisms #5 to #7, involving other impurity atoms, is not presented here.

The removing of an electron from the supercell containing one Si-ODC(I) or one Ge-ODC leads to several possible charged defect structures, depending on the site configuration. The name, structure and percentage of occurrence of these structures are detailed in Table III.

Our calculations provide evidence for three different Si-related structures in the pure-silica glass and four Ge-related structures in doped cells. For the pure-silica glass, most of the oxygen vacancies (80%) lead to a dimer structure for which the unpaired electron is shared between the two Si atoms of the Si-Si bond (also called wrong bond in literature) (structure Si#1). If the local environment of the Si-Si bond leads to asymmetric properties of the two Si atoms, puckered structures (Si#2 and Si#3) are then generated with the trapping of the electron at one of the two Si atoms. Their occurrence may be mainly explained by the various environments surrounding the wrong bonds and also by their differences in E_f . For the Ge-doped glasses, the asymmetry caused by the more electronegative Ge atom compared to Si atom is more favorable to the generation of puckered structures (Ge#2 and Ge#3) or divalent structure (Ge#4) than for the pure silica glass (36% and 22%, respectively). In this type of glass, we calculated a percentage of occurrences of 42% for the

TABLE III
STRUCTURES, NAMES, PERCENTAGES OF CASES (OUT OF 72 (144) FOR
SI-(GE)-DEFECTS OF POSITIVELY CHARGED OXYGEN-VACANCIES

Structure*	name	% of cases
Si#1	Dimer	80
Si#2	Puckered 4	10
Si#3	Puckered 5	10
Ge#1	Dimer	42
Ge#2	Puckered 4	17
Ge#3	Puckered 5	19
Ge#4	Divalent-Ge	22

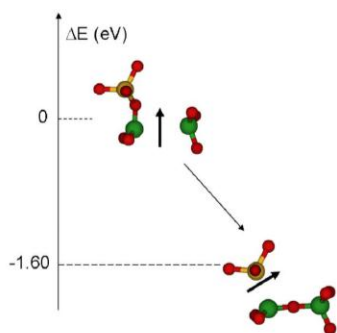


Fig. 7. Energy comparison between Si-E' with a germanium atom as first neighbour and Ge-E'. Si atoms are in green, O atoms in red and Ge atoms in yellow. The arrow represents schematically the location of the unpaired electron.

dimer structures (Ge#1). In the future, we will try to correlate the nature of the resulting charge structure to the 2D charge distribution around the Si-X wrong bond in order to determine if the created structure may be predicted from the local environment effect on the X-ODC bond.

Influence of Ge on Si-Related Defects: The large size of our cells allowed us to study the influence of Ge-doping on the generation mechanisms of Si-related defects. Particularly, we studied the influence of the presence of a Ge atom as first or second neighbors in the Si-ODC(I). Our preliminary calculations show that the ionization leads to an important reorganization inside the cell and to the generation of Ge-related defects instead of Si-related ones. This is illustrated in Fig. 7 by the comparison between the formation energies of the two defect types (Si#1 and Ge#1).

This result shows that, when a Ge atom is one of the first neighbors of a SiE' center, the generation of the GeE' center is always more favorable. Fig. 7 illustrates this point for the Si#1 and Ge#1 structures but our calculations show that this is true whatever the considered Si- and Ge- charged structures,

the Ge-related defect is always more stable than the Si-related counterpart.

This result also confirms and brings new insights to the experimental results presented in part III.A. That can explain why the only charged defects observed in canonical sample are Ge-related species (GeE' or Ge(n) defects). Even if a SiE' is created through irradiation on a particular site of the glass, our simulations showed that the oxygen vacancy will migrate from this site to the first neighbor Ge-Si site, allowing the cell to relax to an energetically more favorable configuration with the generation of a Ge-related defect. A complete analysis of the thermodynamic of defect rearrangement will be presented in a future paper.

IV. CONCLUSION

We studied the precursor sites and the radiation-induced point defects (RICC) in pure and Ge-doped *a*-SiO₂. Our spectroscopic analysis of the Ge-doped canonical sample (this paper and [9]) points out the influence of two defect classes: the charged E' defects and the X-ODC (X = Ge or Si). In this paper, we used *ab initio* calculations to improve our knowledge on the generation mechanisms of these defects. The simulations are done with a large supercell of 108 atoms that allow the study of the influence of the local environment on the structural and energy properties of these centers. In this paper, we present the distributions of selected different structural and energy parameters between which we have established a statistical correlation: Si-X bond length and X-ODC formation energies (X = Ge or Si). The comparative calculations between the properties of Ge and Si-related defects provide evidence for the preponderant influence of the Ge presence in the glass on its radiation sensitivity. Further work is needed to complete the present analysis. To account for the transformation between defects, migration energy barriers have to be calculated. The optical properties of the defects also have to be calculated with the new codes, like SaX [32] enabling a better evaluation of the optical gap than that the coupled use of DFT/Kubo Greenwood formalisms that we previously tested [33]. With this new type of codes, the optical transitions (absorption and/or luminescence) will be calculated with more accuracy in large supercells.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge T. Robin, B. Cadier, and P. Crochet from iXFiber SAS for their efficiency to develop the canonical samples, C. Marcandella, V. Ferlet-Cavrois, J. Bisutti, O. Flament and J-L. Leray from CEA for fruitful discussions about this study.

REFERENCES

- [1] D. L. Griscom, "The natures of point defects in amorphous silicon dioxide," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics*, G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, Eds. New York: Kluwer, 2000, pp. 117–160.
- [2] R. A. B. Devine and J. M. Franco, "Extrinsic- and intrinsic-defect creation in amorphous silica," *Phys. Rev. B.*, vol. 41, pp. 12882–12887, 1990.
- [3] D. L. Griscom, "Optical properties and structures of defects in silica glass," *J. Ceramic Soc. Jpn.*, vol. 99, pp. 899–916, 1991.

- [4] S. Girard, "Analyse de la réponse des fibres optiques soumises à divers environnements radiatifs," Ph.D. dissertation, Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, France, 2003.
- [5] M. Leone, S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, and F. M. Gelardi, "Optical absorption, luminescence and ESR spectral properties of point defects in silica," in *Silicon-Based Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed. New York: Academic, 2001, vol. 2, pp. 1–50, Properties and Devices.
- [6] L. Skuja, "Optical properties of point defects in silica," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics*, G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, Eds. Norwell, MA: Kluwer, 2000, pp. 73–116.
- [7] G. Pacchioni, "Ab initio theory of point defects in SiO₂," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics*, G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, Eds. Norwell, MA: Kluwer, 2000, pp. 161–196.
- [8] P. V. Shushko, S. Mukhopadhyay, A. S. Mysovsky, V. B. Sulimov, A. Taga, and A. L. Shluger, "Structure and properties of defects in amorphous silica: New insights from embedded cluster calculations," *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 17, pp. 2115–2140, 2005.
- [9] S. Girard, Y. Ouerdane, G. Origlio, C. Marcandella, A. Boukenter, N. Richard, J. Baggio, P. Paillet, M. Cannas, J.-P. Meunier, and R. Boscaino, "Radiation effects on silica-based preforms and optical fibers-I: Experimental study with canonical samples," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, submitted for publication.
- [10] S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and J.-P. Meunier, "Transient radiation responses of silica-based optical fibers: Influence of modified chemical vapor deposition process parameters," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 023104, 2006.
- [11] G. Origlio, A. Boukenter, S. Girard, N. Richard, M. Cannas, R. Boscaino, and Y. Ouerdane, "Irradiation induced defects in fluorine doped Silica," *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, vol. 266, pp. 2918–2922, 2006.
- [12] L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada, and E. Artacho, "Neutral self-defects in a silica model: A first principle study," *Phys. Rev. B.*, vol. 71, p. 014116, 2005.
- [13] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B.*, vol. 47, pp. 558–561, 1993.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane wave basis set," *Phys. Rev. B.*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [15] G. Makov and M. C. Payne, "Periodic boundary conditions in ab initio calculations," *Phys. Rev. B.*, vol. 51, pp. 4014–4022, 1995.
- [16] N. Richard, L. Martin-Samos, G. Roma, Y. Limoge, and J.-P. Crocombette, "First principle study of neutral and charged self-defects in amorphous SiO₂," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, pp. 1825–1829, 2005.
- [17] G. Origlio, S. Girard, M. Cannas, Y. Ouerdane, R. Boscaino, and A. Boukenter, "Paramagnetic Germanium-related centers induced by energetic radiation in silica devices for optical transmissions," *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, presented at SiO₂ And advanced Dielectrics, Saint-Etienne, June, 2008 and submitted for publication in.
- [18] E. J. Friebele, D. L. Griscom, and G. H. Sigel, Jr., "Defect centers in a germanium-doped silica-core optical fiber," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, p. 3424, 1974.
- [19] K. Medjahdi, A. Boukenter, Y. Ouerdane, F. Messina, and M. Cannas, "Ultraviolet-induced paramagnetic centers and absorption changes in singlemode Ge-doped optical fibers," *Optics Express*, vol. 14, no. 13, pp. 5885–5894, 2006.
- [20] H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta, and H. Kawazoe, "Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂: GeO₂ glasses," *Phys. Rev. B.*, vol. 46, pp. 11445–11451, 1992.
- [21] M. Fujimaki, T. Watanabe, T. Katoh, T. Kasahara, N. Miyazaki, Y. Ohki, and H. Nishikawa, "Structures and generation mechanisms of paramagnetic centers and absorption bands responsible for Ge-doped SiO₂ optical-fiber gratings," *Phys. Rev. B.*, vol. 57, no. 7, pp. 3920–3926, 1998.
- [22] J. Nishii, K. Kintaka, H. Hosono, H. Kawazoe, M. Kato, and K. Muta, "Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF excimer-laser irradiation," *Phys. Rev. B.*, vol. 60, pp. 7166–7169, 1999.
- [23] A. N. Trukhin, "Excitons, localized states in silicon dioxide and related crystals and glasses," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics*, G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, Eds. Norwell, MA: Kluwer, 2000.
- [24] H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe, and J. Nishii, "Correlation between GeE' centers and optical absorption bands in SiO₂: GeO₂ glasses," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. L234–236, 1996.
- [25] V. B. Neustruev, "Color centres in germanosilicate glass and optical fibres," *J. Phys. Condens. Mater.*, vol. 6, pp. 6901–6936, 1994.
- [26] T. Tamura, G.-H. Lu, and R. Yamamoto, "First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and Germania," *Phys. Rev. B.*, vol. 69, p. 195204, 2004.
- [27] W. J. Lee, G. H. Sigel, and J. Li, "Processing-induced defects in optical waveguide materials," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, pp. 57–65, 1998.
- [28] H. Hanafusa, Y. Hibino, and F. Yamamoto, "Formation mechanism of drawing-induced E' centers in silica optical fibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 1356–1361, 1985.
- [29] H. Imai and H. Hirashima, "Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 179, pp. 202–213, 1994.
- [30] R. A. B. Devine and J. Arndt, "Defect pair creation through ultraviolet radiation in dense, amorphous SiO₂," *Phys. Rev. B.*, vol. 42, pp. 2617–2620, 1990.
- [31] F. Messina and M. Cannas, "In situ observation of the generation and annealing kinetics of E' centres induced in amorphous SiO₂ by 4.7 eV laser irradiation," *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 17, pp. 3837–3842, 2005.
- [32] L. Martin-Samos *et al.*, SaX [Online]. Available: www.s3.infm.it/sax
- [33] Y. Laudernet, N. Richard, S. Girard, L. Martin-Samos, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and J.-P. Meunier, "Ab initio molecular dynamics simulations of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica glasses: Structure and optical properties," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 2596–2600, 2006.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrystal

First principles study of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica

N. Richard^{a,*}, S. Girard^a, L. Martin-Samos^b, V. Cuny^c, A. Boukenter^c, Y. Ouerdane^c, J.-P. Meunier^c^a CEA, DAM, DIF, Bruyères-le-Châtel F91297 Arpajon, France^b CNR/INFN Democritos, Trieste, Italy^c Laboratoire Hubert Curien, Université de Saint-Etienne-UMR-CNRS 5516, Bat.F, 18 Rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 St-Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2010

Received in revised form 13 December 2010

Accepted 22 December 2010

Available online 19 February 2011

Keywords:

Silica;

Doping;

Defects;

Ab initio calculations

ABSTRACT

Using *ab initio* calculations on 108 atoms pure- and Ge-doped (2.8 mol%) silica-based supercells, we performed a statistical study on the electronic structure and energetic contribution of neutral oxygen vacancies, also named Oxygen Deficient Centers (ODCs). All the 72 oxygen sites in the amorphous silica (*a*-SiO₂) cell were considered as possible candidates for the formation of the vacancies leading to study 72 different Si-ODCs (=Si–Si= bond) and 144 Ge-ODCs (=Ge–Si= bond). The distributions of structural parameters and formation energies of the ODCs were evaluated through Density Functional Theory calculations. The obtained parameters showed a wide distribution that can be mainly associated with the differences in the local environments surrounding the point defects. We show that the formation energies of Si and Ge-ODCs generated from the same oxygen site of our supercell are correlated. Moreover, the local asymmetry around the Si–Ge or Ge–Si bond can also affect their formation energies, providing a strong evidence for the influence of short-range environment on the ODC generation efficiency.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

SiO₂-based materials are widely used for the development of microelectronic and optoelectronic devices like metal-oxide-semiconductor (MOS) devices or silica-based optics and optical fibers. All these devices are building blocks of more complex systems that have to operate in harsh environments associated with high-energy physics facilities or space missions. It is well-known that radiations interact with the silica matrix through ionization or knock-on processes. At the microscopic level, these radiation-matter interactions induce the generation of point defects in the glass network by breaking regular ≡Si–O–Si≡ bonds or through the conversion of pre-existing precursor sites into optically-active defects [1]. At the macroscopic level, these point defects are responsible for the degradation of the device performances: increase of transmission losses for optical fibers and generation of leakage currents in MOS devices.

For nuclear environments, silica-based devices like optical fibers present a number of important advantages, like their electromagnetic immunity and their high bandwidth, justifying their incorporation as part of plasma and laser diagnostics. Several experimental studies, conducted both on commercial-off-the-shelf and prototype optical fibers, highlighted the influence of different (intrinsic or extrinsic) parameters on the fiber responses. A specific attention was devoted to the fiber composition, mainly to the dopants incorporated both in the

fiber core and/or in the cladding which plays an important role under both transient [2] and steady state irradiations [3]. From all these studies, the pure-silica core optical fibers have been identified as the most radiation-tolerant fiber type at high dose levels [4]. Germanium-doped core optical fibers will also be included in these facilities for applications needing graded-index optical fibers. Intensive experimental studies have been conducted regarding the problem of point defect generation in silica, with different approaches based on different techniques: absorption [5], luminescence [6] and electron spin resonance [7]... Despite efforts in this research domain, there are still open questions such as the one-to-one assignment of an optical band to a given defect and more generally the detailed atomic structure of the defects. Identifying the microscopic structure and electronic properties of point defects in bulk silica by quantum theoretical methods is the first step toward this one-to-one assignment and a better understanding of the physics and chemistry of the formation of these centers at an atomic-molecular scale. A general presentation of our approach combining experimental and theoretical characterization to address these problematic and preliminary results is given in two previous papers [8,9].

In the present paper, we focus on the results from *ab initio* calculations on Oxygen Deficient Centers (ODCs) defects. These centers are noted X-ODCs defects with X = Si for ODCs generated in pure silica and with X = Ge for ODCs generated in Ge-doped silica glasses. A first type of ODC called ODC(I), has been experimentally identified and associated with an optical absorption band with a maximum at around 7.6 eV in both crystalline quartz and *a*-SiO₂ [10]. Another type of ODC called ODC(II) is associated to an absorption band in silica glass peaking at ~5 eV and two photoluminescence

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 26 40 00; fax: +33 1 69 26 71 16.
E-mail address: nicolas.richard@cea.fr (N. Richard).

bands at 2.7 eV and 4.4 eV [11–13]. The structure of ODC(II) is still discussed [12,14,15], so our study is restricted to the ODC(I) defect for which the admitted structure is a bond between the two silicon atoms surrounding the oxygen vacancy, with the $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ configuration [12]. This center has also been shown to act as a possible precursor for the generation of several other point defects. Donnadio et al. [16] have identified by *ab initio* simulations that the ODC(I) can be converted into ODC(II) or a couple of E' centers through photo-induced processes in agreement with the mechanisms previously proposed by L. Skuja [12] on the basis of absorption and luminescence measurements. The structural properties of this center have also been widely studied through theoretical *ab initio* studies based on cluster approaches [17,18] and on periodic cell simulations [19–22] or embedded cluster calculations [23–25]. We extend the study of ODC (I) to the properties of these point defects in silica glasses doped with GeO_2 at levels comparable to those encountered in commercial optical fibers (typically 3–4 wt.%).

The paper is organized as follows. In Section 2, we describe our pure and Ge-doped 108-atom supercells and the details of our calculation techniques. The results of our *ab initio* simulations are given in Section 3 and discussed in Section 4.

2. Computational details

All calculations have been performed in the framework of the Density Functional Theory (DFT) using the plane wave pseudopotential method based on the Local Density Approximation (LDA) [26] as implemented in the VASP software package [27,28]. The Brillouin zone is only sampled at the Γ point because of the large size of the supercell. The pseudo-potentials for silicon, germanium and oxygen are Projector Augmented Wave (PAW) ones [29,30]. The energy cutoff is fixed at 500 eV (~ 37 Ry). All relaxations are made at 0 K using the conjugate gradient optimization technique. The Bader Charge analysis [31] has been done using the method implemented in VASP by Pr. Henkelman's group [32]. The Bader Charge method allows to identify the charge distribution of atoms partitioning the considered system into atomic volumes. We estimated the precision of our Bader Charge calculations at 0.01 electron (e^-).

2.1. Generation of the pure α - SiO_2 supercell

The ground state of the 108 atom glass model (36 silicon atoms and 72 oxygen atoms) was obtained by relaxing the initial configuration using our *ab initio* procedure explained above from a standard Molecular Dynamics (MD) simulation. The details on the structure and generation procedure of the initial configuration applying a classical MD simulation are given in reference [20]. The main characteristics of the Si-related bonds and angles obtained by our technique are compared in Table 1 with the available calculated and experimental data that were previously reviewed in reference [21] (see Fig. 1 for a representation of the SiO_4 tetrahedron).

This comparison shows that our resulting α - SiO_2 supercell allows an efficient modeling of silica glass. Our DFT calculations give results

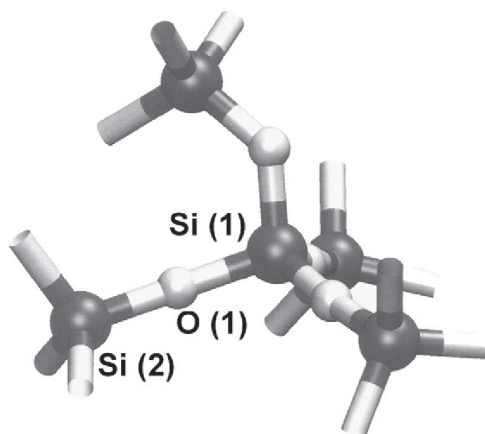


Fig. 1. Schematic representation of the SiO_4 tetrahedron.

comparable to values previously published by other research groups using *ab initio* [21,33] or classical Molecular Dynamics (MD) calculations [34] and to available experimental data [35–37]. The quite wide distributions of the calculated values can be partially explained by the large variety of the local arrangements for the 36 different Si tetrahedra. The density and volume of the α - SiO_2 sample associated to our supercell also correlate very well with available experimental data [38] (see Table 2).

To achieve the structural data of the pure α - SiO_2 supercell, we analyze the Bader Charge distribution to evaluate the charge transfer between Si and O atoms. We find that compared to the respective isolated Si ($Z=14$) and O ($Z=8$) atoms, in the amorphous supercell the charges around the silicon nucleus and the oxygen nucleus are $10.76 \pm 0.01 e^-$ and $9.62 \pm 0.01 e^-$ respectively. It means that the silicon atom gives on average $3.24 \pm 0.01 e^-$ to the oxygen atoms. The Bader charge analysis shows also that this charge is distributed equally between to the four neighboring oxygen atoms, i.e. $0.81 \pm 0.01 e^-$ is given to each one of these four oxygen atoms.

2.2. Generation of the Ge-doped α - SiO_2 supercells

To simulate the germanium doping of silica, we directly substitute one of the 36 Si-atoms of the pure-silica cell by a Ge atom. To validate this technique, we built a defect-free α - GeO_2 supercell by replacing all the 36 Si atoms by Ge atoms in the pure α - SiO_2 supercell as done in [21]. We optimize the resulting cell by adjusting both its atomic coordinates and its shape and volume through relaxation. The calculated density of the α - GeO_2 final structure, 3.63 g/cm^3 , is very close to the experimental value of 3.65 g/cm^3 [39]. As shown in Table 2, the transformation from the α - SiO_2 into the α - GeO_2 is accompanied by a significant increase ($\sim 100 \text{ \AA}^3$) in volume. This value correlates quite well with the increase of $\sim 75 \text{ \AA}^3$ estimated by Tamura et al. [21] for a similar transformation of a pure-silica cell into an α - GeO_2 cell.

Table 1

Comparison of the average short-range structural parameters for SiO_2 calculated in this study with available calculated and experimental data.

	Bond length (Å)			Bond angle (deg)	
	Si–O	O–O	Si–Si	O–Si–O	Si–O–Si
This work	1.63 ± 0.03	2.65 ± 0.09	3.08 ± 0.11	109.4 ± 4.6	146 ± 13
<i>Ab initio</i> calculations [21]	1.616	2.637	3.061	109.48	144.97
<i>Ab initio</i> calculations [33]	1.62	2.68	2.98	109	136
Classical MD [34]	1.62	2.64	3.1	109.6	142
Experiments [35–37]	1.610	2.632	3.08	109.67	144

Table 2

Comparison between calculated and experimental values for the supercell volumes V , molar volumes V_m and densities ρ of α - SiO_2 and α - GeO_2 structures.

	SiO_2		GeO_2	
	This work	Experiment [38]	This work	Experiment [39]
$V(10^{-30} \text{ m}^3)$	1630.2	1625.2	1729.3	1719.9
$V_m(\text{cm}^3/\text{mol})$	27.27	27.19	28.93	28.77
$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.23	2.20	3.63	3.65

Table 3

Average values (Av) and standard deviations (Sd) for the short-range parameters of SiO₄ and GeO₄ tetrahedra. The notations ⁽¹⁾ and ⁽²⁾ are associated with the different Si-atoms of Fig. 1 ($\alpha = 1$ or 2).

	Av	Sd		Av	Sd
Si ⁽¹⁾ –O	1.62 Å	0.03 Å	Ge–O	1.75 Å	0.01 Å
Si ⁽²⁾ –O	1.62 Å	0.03 Å	Si ^(α) –O	1.62 Å	0.01 Å
Si ⁽¹⁾ –Si ⁽²⁾	3.08 Å	0.11 Å	Si ^(α) –Ge	3.10 Å	0.10 Å
O–Si–O	109.4°	4.6°	O–Ge–O	109.5°	4.4°
Si–O–Si	146°	13°	Ge–O–Si ^(α)	136°	11°

To study the properties of silica doped with a few percent of germanium, we successively substitute each Si atom by one Ge atom in the *a*-SiO₂ and relax the resulting structure. Using this methodology, 36 different Ge-doped silica supercells with a 2.8 mol% Ge-doping were generated. In Table 3 we compare the average bonds and angles of SiO₄ units, and corresponding GeO₄ units for the whole set of doped supercells. The amorphous structure of the doped cells leads to a quite wide distribution for each calculated value of angles or bond lengths.

In the Ge-doped silica cells, the Bader analysis is applied specifying that the charge around the germanium atom is $29.47 \pm 0.01 e^-$, whereas for the isolated Ge atom, the charge is $32 e^-$. This means that the Ge provides to the rest of the cell on average a charge of $2.53 \pm 0.01 e^-$. This given charge is smaller than the one given by the silicon atom in pure silica ($3.24 \pm 0.01 e^-$). To compensate this lack of given charge, all other atoms in the cell (silicon and oxygen atoms) seem to contribute, so that the charge around the silicon atoms and the oxygen atoms is quite equivalent to the cases of pure silica, i.e. on average $10.76 \pm 0.01 e^-$ around a silicon atom and $9.61 \pm 0.01 e^-$ around the oxygen atom.

2.3. Generation of Si-ODCs and Ge-ODCs

Using the pure *a*-SiO₂ supercell and the 36 Ge-doped *a*-SiO₂ supercells, we study the properties of ODCs generated by removing the oxygen atom from a given X–O–Si bond (where X = Si in pure silica and X = Ge in Ge-doped silica). For the pure *a*-SiO₂ supercell, the 72 oxygen atoms all constitute possible ODC sites. We thus generate the 72 potential cells, each containing one different Si-ODC, regardless of its defect formation energy. After each removal of the O-atom, a relaxation is performed to obtain the final configuration for the oxygen vacancy. Similarly for each of the 36 different Ge-doped silica cells, we have created the 4 possible Ge-ODCs by removing one of the 72 oxygen atoms from the cell. We thus obtain a panel of 144 Ge-ODCs that is used to statistically estimate their structural and energetic properties.

3. Results

In the first part of this section, we present the structural properties of oxygen deficient centers (Si–X bond with X = Ge or Si). The formation energies properties and electronic properties of these defects are discussed in a second and third part respectively.

3.1. Structural properties of Si- and Ge-ODCs

The removal of each of the 72 oxygen atoms leads to the generation of a ≡Si–X≡ (X = Ge or Si) bond after relaxation of the supercell. Previous studies of the properties of ≡Si–Si≡ and ≡Ge–Ge≡ bonds are available in the literature, as for example in reference [21]. However, to the best of our knowledge, there exists no available data concerning the ≡Si–Ge≡ bonds in silica. In the following parts, we first compare the results of our *ab initio* calculations on Si-ODC(I) parameters to previously published data. Then, we summarize our results concerning the characteristics of Ge-ODC(I) defects.

Table 4

Average values (Av) and standard deviations (Sd) for the short-range parameters of Si-ODC units ($\alpha = 1$ or 2).

	Av	Sd
Si ⁽¹⁾ –Si ⁽²⁾	2.40 Å	0.10 Å
Si ^(α) –O	1.63 Å	0.01 Å
O–Si ^(α) –O	108°	3°
Si ^(α) –O–Si	148°	13°
ΔV	25 Å ³	8 Å ³

Table 4 gives the calculated average values of the structural parameters defining the oxygen vacancies (Si–Si and Si–O bond lengths and their associated standard deviations for the 72 possible Si-ODCs). Our results for the ≡Si–Si≡ bond length agree with those published by Sushko et al. [23]. These authors showed, through embedded cluster calculations on 75 different Si-ODCs, values for the bond lengths ranging from 2.3 Å to 2.7 Å in good agreement with our values ranging from 2.14 Å to 2.57 Å, considering differences in the methods used. Using a first-principles pseudopotential method, Tamura et al. have calculated ≡Si–Si≡ bond lengths of 2.382 Å or 2.427 Å depending on the choice made for the exchange-correlation approximation [21,22]. These values agree well with the average value of 2.40 ± 0.10 Å obtained using our approach.

Table 5 gives average values and standard deviations for the calculated average short-range structural parameters for the 144 possible Ge-ODCs in our *a*-SiO₂ sample.

The covalent ≡Si–Ge≡ and ≡Ge–O– bond lengths are slightly larger for the Ge-ODC than for their equivalent Si ones (≡Si–Si≡ and ≡Si–O–) in Si-ODCs, whereas the X–O–Si and O–X–O angles are smaller for Ge-ODCs. In doped α -quartz, the ≡Si–Ge≡ distance was found to be 2.38 Å [40], which is lower than our average value of 2.42 Å for the Ge-doped *a*-SiO₂ supercell. Fig. 2 illustrates the distribution around these average values for the main parameters associated with the Si or Ge atoms involved in the ODC structure. As already shown and discussed in [9], the Si–Ge bond lengths are slightly larger than the Si–Si bond lengths (Fig. 2(A)). To complete this study, distributions of Si–O and Ge–O bond lengths and angles are described.

The distributions measured for each of these parameters can be well-fitted by Gaussian functions. The obtained distribution in parameters for the 144 Ge-ODCs shows that the environment surrounding the point defects strongly affects their structures.

3.2. Formation energies of Si- and Ge-ODCs

To calculate the formation energy E_f of defects, we consider our defect-containing system in equilibrium with molecular oxygen gas, as it is the case in most experiments. The formation energy can then be expressed as:

$$E_f = E_{ODC} - \left(E_{ps} - \frac{1}{2} E_{O_2} \right)$$

where E_{ODC} corresponds to the energy of the system containing the defect, and where E_{ps} is the energy of the “defect-free” *a*-SiO₂ or Ge-

Table 5

Average values (Av) and standard deviations (Sd) for the short-range parameters of Ge-ODC units ($\alpha = 1$ or 2).

	Av	Sd		Av	Sd
Si ^(α) –Ge	2.42 Å	0.05 Å	O–Si ^(α) –O	110°	3°
Si ^(α) –O	1.61 Å	0.01 Å	O–Ge–O	103°	4°
Ge–O	1.78 Å	0.01 Å	Ge–O–Si	143°	13°
ΔV	19 Å ³	10 Å ³	Si ^(α) –O–Si	142°	13°

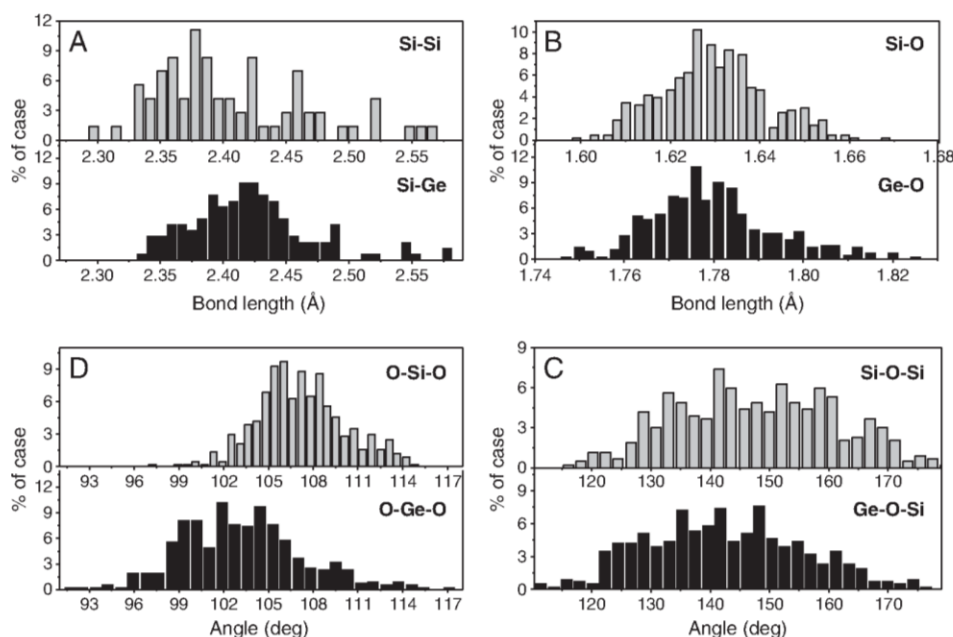


Fig. 2. Distributions of the main short-range structural parameters of Si and Ge-ODC (A) Si–X bond length (B) X–O bond length (C) O–X–O angle and (D) X–O–Si angle.

doped matrix. E_{O_2} is the energy associated to an O_2 molecule in its triplet state. As shown in [9], we found that the formation energy of Si-ODCs ranges from 4.9 eV to 6.4 eV, with an average value of 5.76 ± 0.32 eV. The formation energy of Ge-ODCs ranges from 3.4 eV to 4.9 eV, with an average value of 4.23 ± 0.49 eV. One of the first important observations is that the formation of oxygen vacancies is clearly enhanced by the presence of Ge in agreement with cluster calculations shown in [18]. Furthermore, as shown in [9], a strong correlation has been established between these two parameters for both ODC types. The dependence of the formation energy on the $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ bond length agrees with previous results [23] obtained by Sushko et al. using embedded cluster calculations. We extend this dependency to the case of Ge-ODCs. No other clear correlations have been established between the formation energies of the ODCs and the other bond lengths (X–O, O–O) or angles (O–X–O, X–O–Si).

Some of the Si- or Ge-neutral vacancies significantly differ from each other, showing the impact of the differences in their local and medium range environments. For the Si-ODCs, our average formation energy value and distribution agree with those calculated by Martin-Samos et al. [19,20]. Our values of E_f are higher than those obtained by Mukhopadhyay et al. [24]. They found a distribution between 2.7 eV and 5.45 eV with a full width at half maximum (FWHM) of ~ 1.8 eV, and peaks between 4.2 eV and 4.4 eV. But in reference [24], the formation energies are calculated assuming that silica is in equilibrium with atomic oxygen, which neglects the cost of an O–O broken bond. Therefore, the comparison is not straightforward.

3.3. Electronic properties of Si- and Ge-ODCs

For the Si-ODCs, the Bader charge of the two Si-atoms surrounding the vacancy increases by $0.80 e^-$ compared to that of the perfect cell, to become $11.57 \pm 0.03 e^-$. This charge perturbation induced by the introduction of the vacancy is mostly felt by these two silicon atoms: in absolute value, the variation is less than $0.01 e^-$ for the other atoms of the cell. In the case of Ge-ODCs, the Bader charge of the Ge-atom increases by $0.85 e^-$ to become $30.32 \pm 0.03 e^-$ and the Bader charge of the silicon atom surrounding the vacancy site increases by $0.55 e^-$

to become $11.32 \pm 0.07 e^-$. As in the case of Si-ODCs, the generation of an ODC inside the cell only affects the atoms surrounding the vacancy.

4. Discussion

We use the data resulting from our systematic study to discuss the influence of Ge-codoping (2.8 mol%) on the structural properties of amorphous silica and on the structural and energy properties of neutral oxygen vacancy (ODC(I) type).

4.1. Influence of Ge-doping on the structural properties of silica and ODCs

The substitution of one Si atom by one Ge atom induces a negligible increase of the supercell volume of $10 \pm 5 \text{ \AA}^3$ ($< 0.7\%$). At the middle-range order, the length between the GeO_4 tetrahedron and its four neighbors, i.e. the $\equiv\text{Ge}-\text{Si}^{(x)}\equiv$ bond length of $3.10 \pm 0.10 \text{ \AA}$ also remains nearly unchanged compared to the $\equiv\text{Si}^{(1)}-\text{Si}^{(2)}\equiv$ bond length in the pure-silica cell: $3.08 \pm 0.11 \text{ \AA}$. The average value of the $\equiv\text{Ge}-\text{O}-$ bond length has

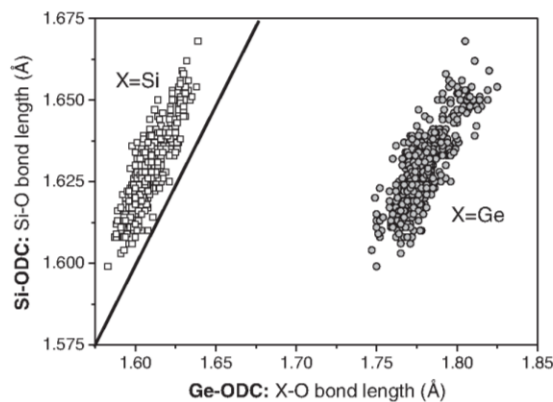


Fig. 3. Comparison between the Si–O bond lengths of Si-ODCs versus Si–O (squares) and Ge–O (circles) bond lengths of Ge-ODCs.

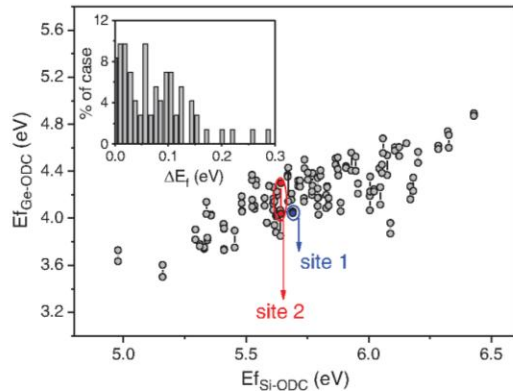


Fig. 4. Correlation between the formation energies of Si-ODC and Ge-ODC generated by removing the same oxygen atom. In the inset, we present the distribution of the absolute difference in formation energy $|\Delta E_f|$ between a pair of Ge-ODCs.

been calculated at $1.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$, showing an increase of 9% of the bond length compared to the SiO_4 tetrahedron case ($1.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$). It means that the four oxygen atoms surrounding the germanium atoms have been pushed away by $0.14 \pm 0.01 \text{ \AA}$. If we look at the four silicon atoms bonded to these atoms, they have only been pushed away by $0.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$. For the second neighbor oxygen atoms, a small variation of $0.04 \pm 0.04 \text{ \AA}$ still exists. The tetrahedron angle O–Ge–O remains unchanged ($109.5 \pm 4.4^\circ$ instead of $109.4 \pm 4.6^\circ$) whereas the Ge–O–Si angle is significantly reduced ($136 \pm 4.6^\circ$ instead of $146 \pm 13^\circ$). As a consequence, most of the effects of Ge occur at the short-range order, within the GeO_4 tetrahedron unit.

Looking now at the ODCs, we compare the structural and energetic properties of the X-ODCs for both Si and Ge atoms. Fig. 3 illustrates the relation between the X–O bond lengths of the ODCs. The lengths between the O-atoms and the Si-atom involved in the $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ bond are shorter than their counterparts involved in the Si-ODC defect. In the Ge-ODC, computations of the Bader charges show that the Ge–Si bond is polarized in such a way that Ge atom gives less electronic charge density to the oxygen than Si. As a consequence, in Ge-ODC the O atoms surrounding the Si are attracted and a reduction in the Si–O length is observed ($1.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$ instead of $1.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$ for the Si-ODC), whereas the O atoms surrounding the Ge are rejected ($1.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$ for Ge–O in the GeODCs instead of $1.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$ for the equivalent Si–O in the SiODCs).

4.2. Influence of Ge-doping on the formation energy of ODCs

We previously showed [9] that the values of formation energies for the X-ODCs are characterized by a wide distribution that was

attributed to the amorphous nature of silica. To study the influence of the short-range arrangement, we compare in Fig. 4 the formation energies of the Si-ODCs and of the Ge-ODCs from the same site in the supercell. For each Si-ODC site, two different Ge-ODCs can be generated.

We found a strong correlation between the formation energies of Ge- and Si-ODC generated at the same site. The sites leading to the lower formation energies for Si-ODCs are also associated with low formation energies for Ge-ODCs. Furthermore, the comparison between a couple of Ge-ODCs shows that the majority of them (more than 80%) are characterized by a slight difference between their formation energy (ΔE_f), lower than 0.12 eV. This small difference can be explained by the local asymmetry of the environments around these two Ge-ODC units and its influence on the defect generation efficiency.

To confirm this hypothesis, we plot in Fig. 5 the 2D distributions of the charges for two particular sites of our silica-based sample, with or without Ge-doping after ODC creation. The first line (Fig. 5ABC) is associated with site 1 defined in Fig. 4 and the second line (Fig. 5A'B'C') is associated with site 2. Site 2 is characterized by the largest difference of formation energies (0.29 eV) for the Ge-ODC pair obtained by removing the same O atom.

For site 1, the study of the Si-ODC bond shows that the distribution of the charge is symmetric (see Fig. 5A). Thus, the surrounding environments of these two atoms do not change the charge distribution by polarizing one atom more than the other. If we look at the Bader charge of each Si atom, the charge difference between them is less than $0.01 e^-$. As a consequence, when the Si atoms are successively substituted by a Ge atom, we also obtain two Ge-ODCs with quite similar 2D charge distribution. For the Ge-ODC pair with the largest difference in formation energy, the study of the charge distribution for the corresponding Si-ODC defects (site 2) shows that the amorphous nature of the glass matrix leads to polarize this bond (see Fig. 5A'). The charge difference between the two Si atoms is then $0.14 e^-$. As a consequence, the corresponding Ge-ODCs also present different charge distributions around the wrong bond with a larger density of charge for the right atom of Fig. 5B'C' (Ge-ODC with the lowest formation energy of the pair).

5. Conclusions

To summarize, the DFT calculations performed in this study bring new insights on the determination of the structural, energetic and electronic properties of the oxygen-deficient centers, ODC (I) type, in pure and Ge-doped silica-based glasses. The use of a supercell of 108 atoms to investigate the properties of 72 and 144 different Si- and Ge-ODCs provides evidence for quite wide distributions of calculated values for the different ODC parameters. These distributions can be explained by the difference in the local environments surrounding the

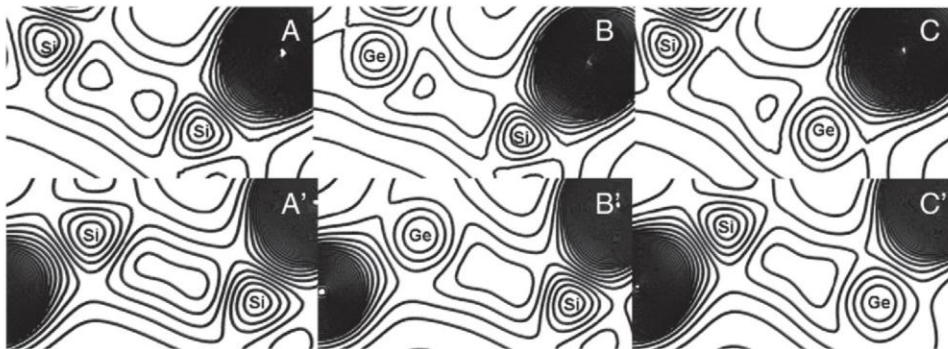


Fig. 5. 2D distribution of the charge density calculated for ODC at two different sites: (A), (B) and (C) give the distribution of charges for the Si-ODC and two possible Ge-ODCs at site 1 and (A'), (B') and (C') at site 2 (see text and Fig. 4 for the description of these two sites).

point defects that impacts the defect properties. The effect of the Ge-doping of silica has been studied and our computations show that the presence of Ge in the ODC bond decreases the formation energies of these oxygen vacancies. We found a strong correlation between the formation energies of Si- and Ge-ODCs generated by removing the same oxygen atom, showing the influence of the ODC neighboring environment on its formation energy. The study of the 2D charge distribution shows that a pair of Ge-ODC can exhibit different properties due to the local asymmetry of the environment surrounding the oxygen vacancy.

Acknowledgements

The authors want to thank Alice Ruini, Philippe Paillet, Olivier Flament and Jean-Luc Leray for fruitful discussions. This work was performed using HPC resources from GENCI-CCRT (Grant 2010096137).

References

- [1] D.L. Griscom, in: G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom (Eds.), *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, NATO Science Series, Kluwer, Dordrecht, 2000, p. 117.
- [2] S. Girard, J. Baggio, J.-L. Leray, J.-P. Meunier, A. Boukenter, Y. Ouerdane, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52 (2005) 1497.
- [3] S. Girard, B. Brichard, J. Baggio, F. Berghmans, M. Decréton, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 53 (2006) 1756.
- [4] D.L. Griscom, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 175.
- [5] S. Girard, J.-P. Meunier, Y. Ouerdane, A. Boukenter, B. Vincent, A. Boudrioua, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4215.
- [6] S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, J.-P. Meunier, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 023104.
- [7] S. Girard, J. Baggio, J.-L. Leray, J.-P. Meunier, A. Boukenter, Y. Ouerdane, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52 (2005) 1497.
- [8] S. Girard, Y. Ouerdane, G. Origlio, C. Marcandella, A. Boukenter, N. Richard, J. Baggio, *Member, IEEE*, P. Paillet, M. Cannas, J. Bisutti, J.-P. Meunier and R. Boscaino, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 55 (2008) 3473.
- [9] S. Girard, N. Richard, Y. Ouerdane, G. Origlio, A. Boukenter, L. Martin-Samos, P. Paillet, J.-P. Meunier, J. Baggio, M. Cannas, R. Boscaino, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 55 (2008) 3508.
- [10] L. Skuja, in: G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom (Eds.), *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, NATO Science Series, Kluwer, Dordrecht, 2000, p. 73.
- [11] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12772.
- [12] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 16.
- [13] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 77; L. Skuja, A.N. Streletsky, A.B. Pakovich, *Solid State Commun.* 50 (1984) 1069.
- [14] S. Agnello, L. Nuccio, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115203.
- [15] A. Zatsepina, V.S. Kortov, H.-J. Fitting, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 869.
- [16] D. Donadio, M. Bernasconi, M. Boero, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 195504.
- [17] K. Raghavachari, D. Ricci, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 825.
- [18] G. Pacchioni, G. Ierano, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7304.
- [19] L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, E. Artacho, *Europhys. Lett.* 65 (2004) 680.
- [20] L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014116.
- [21] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto, M. Kohyama, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 195204.
- [22] T. Tamura, S. Ishibashi, S. Tanaka, M. Kohyama, M.-H. Lee, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 085207.
- [23] P.V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A.S. Mysovsky, V.B. Sulimov, A. Taga, A.L. Shluger, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) S2115.
- [24] S. Mukhopadhyay, P.V. Sushko, A.M. Stoneham, A.L. Shluger, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195203.
- [25] S. Mukhopadhyay, P.V. Sushko, A.M. Stoneham, A.L. Shluger, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 235204.
- [26] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [27] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [28] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [29] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [30] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [31] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990.
- [32] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 254; E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 899 <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/bader/>.
- [33] J. Sarnthein, A. Pasquarello, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4682.
- [34] P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino, I. Ebbsjö, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 12197.
- [35] P.A.V. Johnson, A.C. Wright, R. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 109.
- [36] D.I. Grimley, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990) 49.
- [37] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 164.
- [38] Z.A. Weinberg, G.W. Rubloff, E. Bassous, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 3107.
- [39] A.J. Leadbetter, A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 37.
- [40] V.B. Sulimov, P.V. Sushko, A.H. Edwards, A.L. Shluger, M.A. Stoneham, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 024108.

Investigations of dopants introduction in hafnia: Electronic properties, diffusion, and their role on the gate leakage current

Valérie Cuny and Nicolas Richard^{a)}

CEA-DIF, Bruyères-le-Châtel, Arpajon Cedex 91297, France

(Received 25 February 2008; accepted 6 June 2008; published online 6 August 2008)

To understand the role of dopants in the electronic properties of monoclinic hafnium dioxide, we have performed first-principles simulations using density functional theory. The structure, ionization energies, electron affinities, formation energies, and activation energies for fluorine and nitrogen atoms in different charge states are obtained. Compared to nitrogen incorporation, we observe that fluorine introduction improves more efficiently the dioxide performances, removing the band gap state induced by oxygen vacancy. Our results suggest that fluorine is the best passivant of oxygen vacancies and that its incorporation can be used to decrease the gate leakage current through hafnia-based devices. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2965193]

I. INTRODUCTION

For forty years, the tremendous advances in microelectronic devices for information technology have been based on the Si/SiO₂ system. For the increasing industrial needs, higher density of transistors on a wafer is continuously required and consequently, shrinking of transistor size is necessary. This constant reduction in the specific dimensions follows Moore's law.¹ However, the downscaling of metal oxide semiconductor field effect transistor devices leads the silica gate dielectric to its limits. To replace conventional silica (SiO₂), gate dielectrics with high permittivity are considered to maintain the required gate capacitance and to reduce gate leakage currents. Among possible candidates such as zirconia (ZrO₂) and hafnia (HfO₂), hafnia-based oxides appear to be a promising replacement. They reveal a high dielectric constant (~25 for HfO₂ versus 3.9 for SiO₂) and a better thermal stability in contact with silicon. The latter property distinguishes them from zirconia-based oxides.^{2,3}

High density of defects generated during the deposition process affects the performance of hafnia film by threshold voltage hysteresis, leakage current, and flatband voltage instabilities.⁴⁻⁸ In SiO₂, the solution to passivate defects is to employ hydrogen. Since five years ago, intensive first-principles investigations as regards to point defects analysis in HfO₂ have been performed as the band gap estimation and electronic properties.⁹⁻¹⁴

Recent investigations revealed that oxygen vacancies were responsible for the leakage current¹⁵ emphasizing their importance in the reliability of high-*k* transistors. Lately, few solutions to passivate defects as oxygen vacancies in HfO₂ have been proposed. Notably, it has been observed that nitrogen (N) (Refs. 16–21) and fluorine (F) (Refs. 22–25) have a favorable effect on the gate oxide performances. Nitrogen would reduce the leakage current and eliminate the energy levels induced by oxygen vacancies.^{17-19,26} Also, fluorine was used in crystalline silicon to reduce the boron transient enhanced diffusion.²⁷ Moreover in hafnia, fluorine would have the same effect as nitrogen.^{25,28}

^{a)}Electronic mail: nicolas.richard@cea.fr.

Although few theoretical investigations have tackled the effects of these dopants (nitrogen and fluorine) on the band gap, the objective of this work is to highlight the action of the dopants' incorporation into monoclinic hafnia (*m*-HfO₂), the best passivant of the oxygen vacancy and their diffusion mechanism in order to get their activation energy. In our study, we consider only the monoclinic phase because this structure is stable at room conditions,²⁹ and after annealing the crystalline films remain near to a monoclinic structure.⁹

This paper is organized as follows. In Sec. II, we describe the details of our calculations and our procedure for generating models. In Sec. III, the electronic properties of dopants are analyzed. In Sec. IV, the migration pathway of each dopant is discussed. Section V is dedicated to the conclusions.

II. SIMULATION DETAILS

In this work, all calculations were performed using the plane wave basis set VASP package^{30,31} within the framework of the density functional theory. We have employed the generalized gradient approximation to illustrate the exchange correlation potential with the Perdew–Wang 91 functional.³² Ultrasoft pseudopotentials³³ were applied to describe electron-ion interactions. The valence electrons for hafnium, oxygen, fluorine, and nitrogen atoms are generated in the electron configuration [Xe 4f¹⁴]5d³6s¹, [1s²]2s²2p⁴, [1s²]2s²2p⁵, and [1s²]2s²2p³, respectively. A cell of 96 atoms is generated by extending a 12 atom monoclinic unit cell by two in the three dimensions. The cutoff energy was fixed at 500 eV and a mesh of 2 *k* points in the first Brillouin zone has been applied. The size of the supercell separates the periodic images by over 10 Å. The band gap of *m*-HfO₂ cell is estimated at 3.75 eV according to our calculations.¹⁴ The dopants *D* have been incorporated in relaxed *m*-HfO₂ in different sites. First, we have analyzed the behavior of dopants in situation A: fluorine and nitrogen substituting an oxygen vacancy. We have taken into account two cases:

- (i) a dopant substituting an oxygen vacancy: *D*_s and

- (ii) a dopant substituting an oxygen atom with a nearest neighbor oxygen vacancy V : D_sV .

Second, we have examined the influence of these dopants in situation B, where they are introduced in an interstitial site. We have chosen to locate them in different positions:

- (i) a dopant located at an interstitial site: D_i ,
(ii) a dopant at an interstitial site in the presence of a nearest neighbor oxygen vacancy V : D_iV , and
(iii) a dopant at an interstitial site in the presence of a second nearest neighbor oxygen vacancy V' : D_iV' .

III. ELECTRONIC PROPERTIES OF DOPANTS

Experimental data have shown that the incorporated fluorine²⁴ and nitrogen^{34,35} atoms change the thermal and electrical properties of HfO₂ inducing an improvement in the performances of high- k transistors. Recent theoretical calculations^{28,36,37} have confirmed the passivation role of fluorine in HfO₂. Fluorine substituting an oxygen vacancy can eliminate the gap states related to this vacancy. Moreover, other recent works^{17,19} suggested the passivation of gap states in HfO₂ carried out by the nitrogen incorporation. So, nitrogen would reduce the leakage current through hafnia. Experimentally, the leakage current would be reduced by two to three orders of magnitude.³⁸

In this work, our purpose is to bring new insights on the passivation role of both dopants (F and N atoms) and their diffusion pathways. To analyze the electronic properties of m -HfO₂ in the presence of these electronegative species, we calculate the formation energies corresponding to substitutional (D_s) and interstitial (D_i) dopants given by the following expressions, respectively:

$$E_{\text{for}}(D_s^q) = E(D_s^q) - \left[E(V_O^q) + \frac{1}{2}E_{D_2} \right] + q\varepsilon_F, \quad (1)$$

$$E_{\text{for}}(D_i^q) = E(D_i^q) - \left[E(I_O^q) + \frac{1}{2}E_{D_2} \right] + q\varepsilon_F, \quad (2)$$

where $E(D_s^q)$ and $E(D_i^q)$ are the relaxed energies of HfO₂ in the presence of a dopant in substitutional and interstitial sites, respectively, with a charge q , $E(V_O^q)$ is the relaxed energy of HfO₂ in the presence of an oxygen vacancy in the charge q , $E(I_O^q)$ is the relaxed energy of HfO₂ in the presence of an interstitial oxygen in the charge q , E_{D_2} is the energy of the isolated dopant molecule, and ε_F is the Fermi level according to the charge q . The obtained formation energies for F and N in a neutral charge state and in different charge states are reported in Fig. 1. On one hand, we focused our calculations on the F and N atoms in a substitutional position both with a neutral charge state (F_s , N_s) and with a charge of -1 and $+1$ (that is to say F_s^- , N_s^- , F_s^+ , and N_s^+). On the other hand, we focused on the F and N atoms in an interstitial position in a neutral charge state (F_i , N_i) and with a singly negative charge (F_i^- , N_i^-).

To compare N and F atoms, we have chosen to examine their incorporation in a threefold coordinated site. This position is energetically more stable than the fourfold coordi-

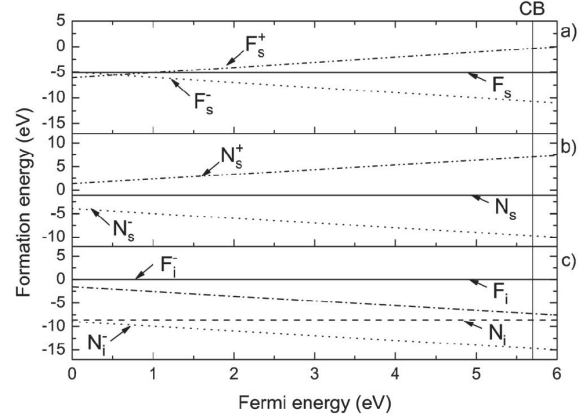


FIG. 1. Formation energies as a function of the Fermi energy in the experimental band gap for (a) substitutional fluorine, (b) substitutional nitrogen, and (c) interstitial fluorine and nitrogen in different charge states in m -HfO₂. CB indicates the conduction band.

nated position, and the behavior of these dopants on their passivation influence is similar in both positions. One exception is the interstitial fluorine where the fourfold coordinated position is slightly more stable. On one hand, we have calculated the formation energy of substitutional dopants in a neutral charge state applying Eq. (1). The results are -5.08 eV for fluorine F_s and -1.05 eV for nitrogen N_s . The incorporation of a threefold coordinated dopant in m -HfO₂ is exothermic, whereas the oxygen vacancy formation reaction is an endothermic process. In the case of fluorine, these results agree with the studies of Chen *et al.*²⁸ indicating a formation energy of -4.98 eV for threefold coordinated substitutional fluorine. On the other hand, we have estimated the formation energy of interstitial dopants using Eq. (2). The corresponding formation energies are 0.07 eV for fluorine F_i (endothermic process) and -8.61 eV for nitrogen N_i (exothermic process). We can establish that interstitial fluorine involves a process more favorable than substitutional fluorine, and for nitrogen incorporation the more favorable process is for N to be in a substitutional site. Moreover, fluorine incorporation seems more promising than nitrogen incorporation.

The ionization energies $I_p(D^q)$ and electron affinities $\chi_e(D^q)$ have been calculated according to the expressions related in a previous publication (see Ref. 14). In the case of nitrogen, these values agree with the data of Gavartin *et al.*¹⁸ The electron affinities for various species are reported in Fig. 2. These species have a large electron affinity. This occurrence suggests that they can serve as traps for electrons.

N_i and F_i have high electron affinities. For example, N_i could gain energy by trapping one electron from the conduction band (CB). With this aim, N_i forms a covalent bond with the nearest neighbor oxygen atom. This occurrence is detailed later in this paper and revealed in Fig. 5. For the interstitial fluorine, the highest occupied state is located at 0.06 eV above the valence band maximum (VBM) and this electron affinity is at 5.55 eV below the CB. For the interstitial nitrogen, the highest occupied state is at 0.42 eV above the VBM and this electron affinity is at 4.27 eV below the CB.

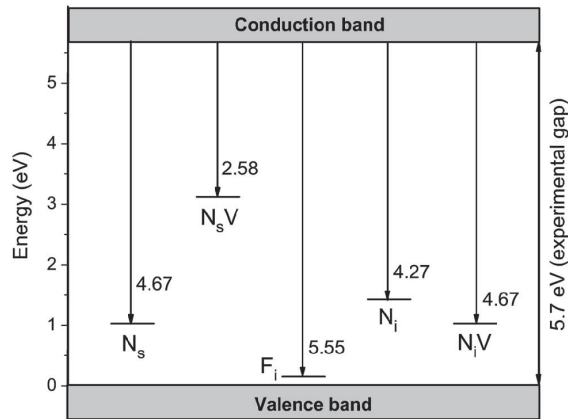


FIG. 2. Diagram of energy level indicating the electron affinities (in eV) in the experimental band gap of various species.

A. Incorporation of fluorine

We have analyzed the behavior of fluorine on the electronic properties of *m*-HfO₂. When fluorine stands in a substitutional site such as replacing an oxygen vacancy (F_s) or replacing an oxygen atom near an oxygen vacancy (F_sV), this dopant does not introduce gap states and does not reduce the band gap. To illustrate this occurrence, the density of states (DOS) for F_s is reported in Fig. 3(b). This figure shows no vacancy level localized in the band gap compared to Fig. 3(a) depicting the DOS of a threefold coordinated oxygen vacancy V_3 . So, fluorine located in *m*-HfO₂ at a substitutional site well eliminates the gap state induced by oxygen vacancy. F_s can passivate the oxygen vacancy.

In the interstitial position, the previous observations are still valid. Fluorine removes the gap state induced by the oxygen vacancy. Furthermore, it does not modify the band gap when it is incorporated in an interstitial site in the absence of an oxygen vacancy (F_i) and in the presence of a nearest neighbor oxygen vacancy (F_iV) as observed in Figs.

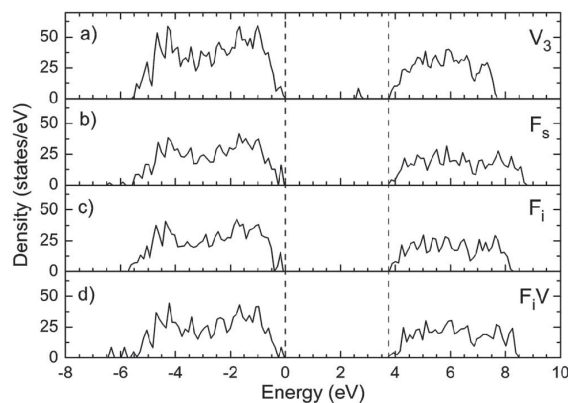


FIG. 3. In the band gap region, (a) the total DOS of oxygen vacancy as a function of the energy compared to (b) the total DOS of fluorine in different positions: F substituting an oxygen vacancy, (c) F in an interstitial site, and (d) F in an interstitial site with a nearest neighbor oxygen vacancy in *m*-HfO₂.

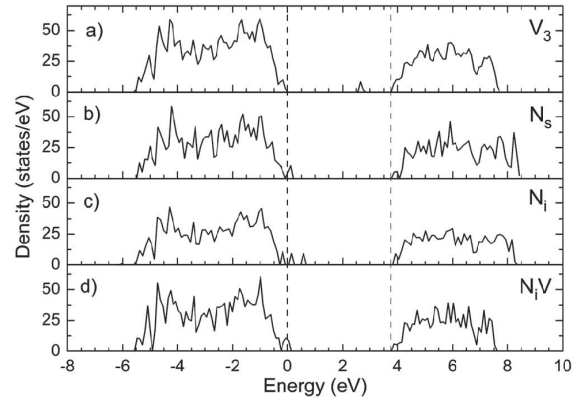


FIG. 4. In the band gap region, (a) the total DOS of oxygen vacancy as a function of the energy compared to (b) the total DOS of nitrogen in different positions: N substituting an oxygen vacancy, (c) N in an interstitial site, and (d) N in an interstitial site with a nearest neighbor oxygen vacancy in *m*-HfO₂.

3(c) and 3(d), respectively. Moreover, F_i moves toward the oxygen vacancy position inducing an energy gain of -6.91 eV. By contrast, when interstitial fluorine is moved away (more than 4.29 Å) from the oxygen vacancy (complex noted F_iV'), the dopant incorporation has no more effect on the oxygen vacancy. The gap state induced by the vacancy is still visible. Consequently, in this particular case, the incorporation of fluorine loses its impact on the oxygen vacancy.

Examining the configuration of F_s , we can observe that its structure is similar to that of a positively charged oxygen vacancy. The difference is merely 0.03 Å between the displacement of Hf ions around positively charged oxygen vacancy and substitutional fluorine. By comparison, the displacement of Hf ions around the positively charged oxygen vacancy is larger by 0.12 Å than those around the neutral oxygen vacancy. In fact, fluorine takes the place of a neutral oxygen which has one less electron. So, fluorine with an extra electron (seven valence electrons) compared to the oxygen atom (six valence electrons) becomes positively charged removing an electron.

B. Incorporation of nitrogen

In this part, the study is focused on the nitrogen incorporation that is realized according to the models described in Sec. II. From our calculations, we observe that in substitutional site, N_s [Fig. 4(b)] leads to the formation of a gap state above the VBM reducing the band gap of about 0.20 eV; reduction was already observed by others studies.^{17–19} N_sV complex (not illustrated here) also introduces gap states above the VBM and in the band gap.

In the case of nitrogen incorporation in the interstitial position, N_i adds states in the band gap and above the VBM reducing the band gap as illustrated in Fig. 4(c). Also, N_i has the same configuration as that of an interstitial oxygen: a dumbbell structure (see Fig. 5). The bond length between N_i and the nearest neighbor oxygen atom is 1.40 Å. Moreover, for N_iV complex, nitrogen inhibits the energy levels in the

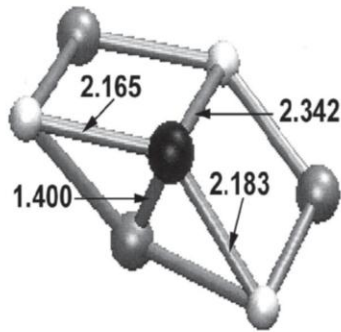


FIG. 5. Representation of the N_i configuration in $m\text{-HfO}_2$ in a dumbbell structure. The oxygen atoms are in gray, the hafnium atoms in white, and the nitrogen dopant in black. The bond lengths are in angstrom.

band gap due to the oxygen vacancy presence and, as for the previous case, reduces the band gap by slightly raising the VBM [see Fig. 4(d)]. Nitrogen atom attempts to get closer to the oxygen vacancy. The $N-V_o$ initial distance of 2.30 Å reduces to 1.60 Å. However, for the N_iV' complex, the dopant incorporation has no effect on the oxygen vacancy. We observe gap states in the band gap. Conclusions are the same as those presented for the F_iV' complex. Nitrogen atoms has no impact on the oxygen vacancy when they are located too far from each other (more than 4.87 Å).

Therefore, nitrogen could passivate the states induced by the oxygen vacancy but could cause a band gap reduction by raising the VBM. This occurrence has been predicted by experimental and theoretical studies and an issue at this reduction may be conceivable.³⁹ For example, a high temperature annealing would allow to increase the band gap value by breaking bonds to form more stable bonds.

IV. DIFFUSION OF DOPANTS

Confirming the passivant role of nitrogen and fluorine, we examine the diffusion mechanism of these dopants in $m\text{-HfO}_2$ applying the nudged elastic band (NEB) method^{40,41} implemented in VASP. This method allows to determine a local minimum energy between an initial and a final defined geometries. We define nine images representing atomic configurations along the reaction pathway to determine the diffusion of these species. The diffusion pathway relates the migration of an interstitial dopant from a threefold coordinated site to a fourfold coordinated site.

Figure 6 illustrates the migration pathway of interstitial fluorine in $m\text{-HfO}_2$. This pathway corresponds to the migration of a fluorine atom in a configuration (a) consisted of three F–HF bonds (threefold coordination) toward a configuration (c) composed of four F–HF bonds (fourfold coordination). Moreover, we observe that this reaction occurs through a transition state (b) corresponding to a structure with three F–HF bonds given distances lower than the distances corresponding to the initial state.

Figure 7 shows the migration pathway of interstitial nitrogen which goes from a threefold coordinated configuration to a fourfold coordinated configuration. Nitrogen migrates from a dumbbell structure (a) to a configuration (c)

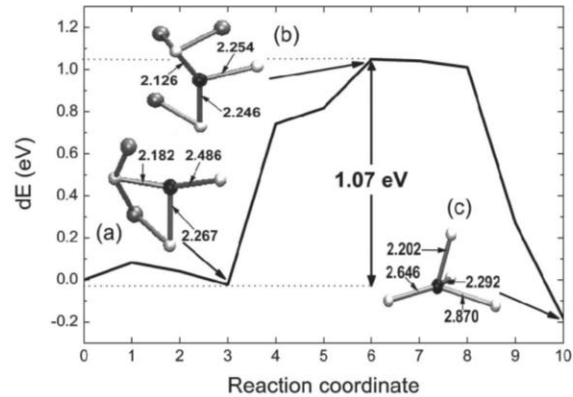


FIG. 6. Migration pathway of interstitial fluorine atom in $m\text{-HfO}_2$: relative energy in function of the reaction coordinates. The zero in energy is chosen to be starting structures. Structures characterize the configurations of the interstitial fluorine from initial step to final step via the transition state with bond lengths in angstrom. The oxygen atoms are in gray, the hafnium atoms in white, and the fluorine dopant in black.

with an extra bond. The initial structure (a) has three N–HF bonds and one bond of 1.40 Å length between N and the nearest neighbor oxygen atom. The final structure (c) is composed of four N–HF bonds and one bond of 1.34 Å length between N and the nearest neighbor oxygen atom. We can notice that this mechanism generates a transition state (b) of very similar configuration to the initial state (see Fig. 5). At this transition state, we observe an increase in three N–HF bond lengths compared to the initial state.

For the fluorine mechanism, the dopant goes from a less stable position (threefold coordinated site) to a more stable position (fourfold coordinated site). The migration pathway is feasible with an energy barrier $E_m(F_i)$ of 1.07 eV according to an exothermic mechanism (see Fig. 6). The nitrogen mechanism is described by the way of a more stable position (threefold coordinated site) toward a less stable position (fourfold coordinated site). The energy barrier $E_m(N_i)$ of this practicable migration pathway is equal to 1.40 eV and the

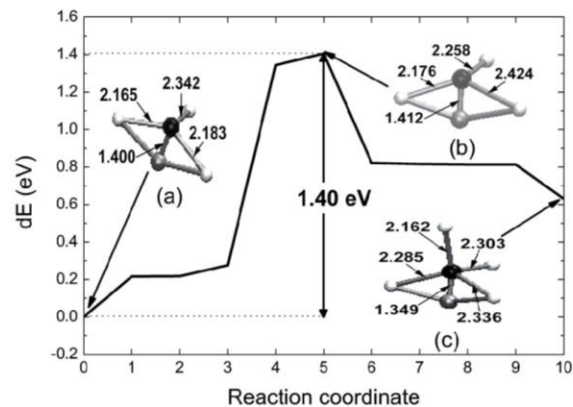


FIG. 7. (Color online) Migration pathway of interstitial nitrogen atom in $m\text{-HfO}_2$. Each structure represents the configuration of the interstitial nitrogen from the initial step to the final step via the transition state with bond lengths in angstrom. The oxygen atoms are in gray, the hafnium atoms in white, and the nitrogen dopant in black.

migration process is endothermic (see Fig. 7). For each case (F_i, N_i), the activation energy given by Eq. (3) is obtained by adding the formation energy $E_{\text{for}}(D_i)$ and the migration energy $E_m(D_i)$ both previously calculated:

$$E_a(D_i) = E_{\text{for}}(D_i) + E_m(D_i). \quad (3)$$

So, the activation energy E_a for F_i is 1.14 eV and for N_i is equal to -7.21 eV. We can conclude that the mechanism of fluorine incorporation is more favorable than that of nitrogen incorporation in $m\text{-HfO}_2$.

V. CONCLUSIONS

By first-principles calculations, we justified and confirmed the passivant role of dopants in $m\text{-HfO}_2$. Fluorine removes the levels associated with the presence of an oxygen vacancy in the band gap. Fluorine seems to own favorable effects on the hafnia performances as a positive effect on the leakage current. Nitrogen also inhibits the gap states caused by oxygen vacancy but reduces the band gap by adding states above the VBM. This paper gives a detailed study of the incorporation of fluorine and nitrogen. The calculated formation energies, ionization energies, and electron affinities agree with the literature. The diffusion mechanisms of fluorine and nitrogen in $m\text{-HfO}_2$ have been investigated and energy barriers of 1.07 and 1.40 eV for F and N, respectively, have been found by applying the NEB method. So, the fluorine incorporation mechanism seems also more favorable compared to the nitrogen incorporation mechanism. This study demonstrates why fluorine is chemically a better passivant of oxygen vacancy than nitrogen for HfO_2 layers in technologies.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank Alain Estève, Mehdi Djafari Rouhani, and Philippe Blaise for useful discussions and the computer resources from the "Centre de Calcul Recherche et Technologie" of the "Commissariat à l'Énergie Atomique." This work is supported by the ANR-LN3M project.

¹See <http://www.itrs.net> for further details

²E. P. Gusev, C. Cabral, Jr., M. Copel, C. D'Emic, and M. Gribelyuk, *Microelectron. Eng.* **69**, 145 (2003).

³K. Kukli, M. Ritala, J. Sundqvist, J. Aarik, J. Lu, T. Sajavaara, M. Leskelä, and A. Harsta, *J. Appl. Phys.* **92**, 5698 (2002).

⁴A. Kerber, E. Cartier, L. Pantisano, R. Degraeve, T. Kauerauf, Y. Kim, A. Hou, G. Groeseneken, H. E. Maes, and U. Schwalke, *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 87 (2003).

⁵S. Zafar, A. Kumar, E. Gusev, and E. Cartier, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **5**, 45 (2005).

⁶E. P. Gusev, D. A. Buchanan, E. Cartier, A. Kumar, D. DiMaria, S. Guha, A. Callegari, S. Zafar, P. C. Jamison, D. A. Neumayer, M. Copel, M. A. Gribelyuk, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, P. Kozlowski, K. Chan, N. Bojarczuk, L.-A. Ragnarsson, P. Ronsheim, K. Rim, R. J. Fleming, A. Mocuta, and A. Ajmera, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2001**, 455.

⁷B. H. Lee, J. Oh, H. H. Tseng, R. Jammy, and H. Huff, *Mater. Today* **9**, 32 (2006).

⁸W. Tsai, L.-A. Ragnarsson, L. Pantismo, P. J. Chen, B. Onsia, T. Schram,

E. Cartier, A. Kerber, E. Young, M. Caymax, S. De Gendt, and M. Heyns, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2003**, 311.

⁹A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **65**, 174117 (2002).

¹⁰W. L. Scopel, A. J. R. da Silva, W. Orellana, and A. Fazzio, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1492 (2004).

¹¹K. Xiong, J. Robertson, M. C. Gibson, and S. J. Clark, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 183505 (2005).

¹²H. L. Gavartin, D. Munõz Ramo, A. L. Shluger, G. I. Bersuker, and B. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 082908 (2006).

¹³J. X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W. K. Chim, and W. K. Choi, *Phys. Rev. B* **75**, 104112 (2007).

¹⁴V. Cuny and N. Richard, *Characterization of Oxide/Semiconductor Interfaces for CMOS Technologies*, MRS Symposia Proceedings No. 996E (Materials Research Society, Pittsburgh, 2007), p. 0996H0505.

¹⁵K. Xiong and J. Robertson, *Microelectron. Eng.* **80**, 408 (2005).

¹⁶H. Watanabe, S. Kamiyama, N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Yoshida, Y. Watanabe, T. Arikado, T. Chikyow, K. Yamada, and K. Yasutake, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **44**, L1333 (2005).

¹⁷N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, H. Kitajima, and T. Arikado, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 143507 (2005).

¹⁸J. L. Gavartin, A. L. Shluger, A. S. Foster, and G. I. Bersuker, *J. Appl. Phys.* **97**, 053704 (2005).

¹⁹K. Xiong, J. Robertson, and S. J. Clark, *J. Appl. Phys.* **99**, 044105 (2006).

²⁰C. Choi, C.-S. Kang, C. Y. Kang, S. J. Rhee, M. S. Akbar, S. A. Krishnan, M. Zhang, and J. C. Lee, *IEEE Electron Device Lett.* **26**, 32 (2005).

²¹Y. Lee, S. Kim, J. Koo, I. Kim, J. Choi, H. Jeon, and Y. Won, *J. Electrochem. Soc.* **153**, G353 (2006).

²²H.-H. Tseng, P. J. Tobin, E. A. Hebert, S. Kalpat, M. E. Ramón, L. Fonseca, Z. X. Jiang, J. K. Schaeffer, R. I. Hegde, D. H. Triyoso, D. C. Gilmer, W. J. Taylor, C. C. Capasso, O. Adetutu, D. Sing, J. Conner, E. Luckowski, B. W. Chan, A. Haggag, S. Backer, R. Noble, M. Jahanbani, Y. H. Chiu, and B. E. White, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2005**, 696.

²³M. Inoue, S. Tsujikawa, M. Mizutani, K. Nomura, T. Hayashi, K. Shiga, J. Ugami, J. Tschimoto, Y. Ohno, and M. Yoneda, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2005**, 413.

²⁴K.-I. Seo, R. Sreenivasan, P. C. McIntyre, and K. C. Saraswat, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2005**, 417.

²⁵K. Tse and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142914 (2006).

²⁶G. Shang, P. W. Peacock, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 106 (2004).

²⁷S. A. Harrison, T. F. Edgar, and G. S. Hwang, *Phys. Rev. B* **74**, 121201 (2006).

²⁸W. Chen, Q.-Q. Sun, S.-J. Ding, D. W. Zhang, and L.-K. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 152904 (2006).

²⁹M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, *Thin Solid Films* **41**, 247 (1977).

³⁰G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

³¹G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

³²J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).

³³D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).

³⁴L. Wang, K. Xue, J. B. Xu, A. P. Huang, and P. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 122901 (2007).

³⁵S. Sayan, N. V. Nguyen, J. Ehrstein, J. J. Chambers, M. R. Visokay, M. A. Quevedo-Lopez, L. Colombo, D. Yoder, I. Levin, D. A. Fischer, M. Paudyal, O. Celik, and E. Garfunkel, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 212905 (2005).

³⁶Q.-Q. Sun, W. Chen, S.-J. Ding, M. Xu, H.-L. Lu, H.-C. Lindh-Rengifo, D. W. Zhang, and L.-K. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142904 (2007).

³⁷K. Tse and J. Robertson, *Microelectron. Eng.* **84**, 663 (2007).

³⁸C. H. Choi, S. J. Rhee, T. S. Jeon, N. Lu, J. H. Sim, R. Clark, M. Niwa, and D. L. Kwong, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2002**, 857.

³⁹S. J. Wang, J. W. Chai, Y. F. Dong, Y. P. Feng, N. Sutanto, J. S. Pan, and A. C. H. Huan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192103 (2006).

⁴⁰G. Henkelman and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).

⁴¹G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995).

ANNEXE I.3. Ingénierie des interfaces à l'échelle atomique

A. Van der Geest, P. Blaise et N. Richard, « *Ab initio study of the electrostatic dipole modulation due to cation substitution* », Physical Review B 86, 085320 (2012).

***Ab initio* study of the electrostatic dipole modulation due to cation substitution in HfO₂/SiO₂ interfaces**

A. G. Van Der Geest,^{1,2} P. Blaise,¹ and N. Richard²¹CEA, LETI, MINATEC, F-38054 Grenoble, France²CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

(Received 15 December 2011; revised manuscript received 18 May 2012; published 27 August 2012)

The interface between HfO₂ and SiO₂ is of much technological interest for complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) technology in microelectronic devices. The valence band offset between HfO₂ and SiO₂ is a property of particular importance for this interface because it can be modulated by adding substitutional cations like Al, La, and Mg. We study the effects of these substitutional cations within this interface by using *ab initio* techniques in order to obtain the electrostatic dipole modulation and the corresponding change in the valence band offset in relation to dopant free reference HfO₂/SiO₂ interfaces. Al, La, and Mg are substituted for both Hf and Si atoms close to the interface during a detailed analysis of the dipole at the microscopic scale. This reproduces not only the experimental trends, but also demonstrates that the effects of the dopants are strongly dependent upon their positions and their chemical environments. Specifically, the modulation of the charge distribution by the dopants shows a complicated structure consisting of several peaks that contribute to the interfacial dipole centered around the oxygen atoms that bridge between the HfO₂ and the SiO₂. We also include a first-order G_0W_0 correction to recover band offset results compatible with the experimental values.

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085320

PACS number(s): 73.30.+y, 73.20.At, 73.21.Ac, 73.40.Ty

I. INTRODUCTION

In recent years, the microelectronics industry has begun transitioning the dielectric material in complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) transistors from silicon dioxide to hafnium-based dielectrics such as HfO₂ or HfSiO_x silicates.^{1,2} The higher dielectric function provided by these high- κ materials allows for the continued reduction in size of transistors by maintaining sufficiently low tunneling currents. Nevertheless, this new class of dielectrics introduces unexpected complications. During thermal treatments, oxygen atoms diffuse toward the HfO₂/Si-substrate interface and grow a SiO₂ film.^{3,4} Since this film is usually nonstoichiometric and induces a higher concentration of defects in the HfO₂, a thin SiO₂ layer of less than 1 nm is purposely grown between HfO₂ and Si to reduce the proportion of defects.⁵ This thin layer preserves the high quality of the critical SiO₂/Si interface for electron conduction through a silicon channel.⁶ As a consequence of increasing the number of material layers, the fine tuning of the threshold voltage of the entire gate stack is more difficult than before. One of the solutions considered consists of introducing dopants at the HfO₂/SiO₂ interface in order to tune the band offsets without modifying the global electronic properties of the stack.

Several types of dopants have recently been studied both theoretically and experimentally, including Al,^{7–13} La,^{7,10–14} Mg,^{14,15} and Sr.¹⁰ Of particular interest here are the dopants introduced through diffusion from capping layers of La, Al, or Mg containing materials.^{7,9–11,14,15} Narayanan *et al.* reviewed the construction of high- κ gate *n*FETs and *p*FETs, discussing the inclusion of capping layers as an important means of controlling the threshold voltage,¹⁴ while Bosman *et al.* recently studied the distribution of chemical elements within a HfO₂/SiO₂ gate stack from Al and La capping layers.⁷ When these studies are coupled with the measurements of the valence band offset (VBO),¹¹ it shows that Al tends to decrease the VBO of HfO₂/SiO₂, while La increases it, but without any

clear explanation of the intrinsic cause. Theoretically, Luo *et al.*¹³ also confirm the direction of the VBO shifts in their investigation of the location of Al and La dopants within the interfaces. They have also discussed the modification of the electronic dipole by these dopants with a phenomenological model including the effect of electronegativity of the metal dopant.

The introduction of these dopants through diffusion coupled with the variation in growth processes introduces many possible combinations of nanoscopic arrangements that can be difficult to treat computationally. This issue has been recently called the variability issue.¹⁶ Some studies have already focused on the variability issue for the SiO₂/Si interface.^{17–19} While many studies have been directed towards the building of new gate stacks, the specific HfO₂/SiO₂ interface is only beginning to be well understood at the atomic scale, in relation to its structure and concerning the role of dopants.^{2,8,12,13,20–24}

In order to render possible the theoretical study of the variability issue without including all possible structural factors that could be affected during the deposition processes or by the various thermal treatments, one has to carefully select the materials phases, interface orientations, chemistry of the interfaces, and dopants locations. As explained in detail in part III of this paper, we specifically deal with the variance of the orientation between monoclinic HfO₂ (m-HfO₂) and β -cristobalite SiO₂ (β -SiO₂) by constructing and calculating the VBO of low strain interfaces using *ab initio* methods. These interfaces are then used as a basis through which we study the inclusion of single dopants of Al, La, and Mg, with a particular attention devoted to the microscopic analysis of the dipole variations as a function of the different dopant locations.

II. CALCULATION METHODS

A. Parameters of DFT

All the density functional theory (DFT) calculations have been performed using a GGA-PBE²⁵ functional,

spin-polarized framework. The DFT calculations were primarily within the software code SIESTA,²⁶ which employs a computationally efficient (compared to plane waves) linear combination of atomic orbitals. This permits us to screen many possibilities for the orientations of surfaces and interfaces, and the location of dopants.

Careful convergence studies of the total Kohn-Sham energy and cell parameters were performed upon all the materials used to create our model interfaces or used as dopants: monoclinic HfO₂, β -cristobalite SiO₂, gaseous O₂, hexagonal close packed Mg, face center cubic Al, hexagonal close packed La, and hexagonal La₂O₃. The pseudopotentials used to describe each species were all of the Troullier-Martins²⁷ scheme with relativistic²⁸ and nonlinear core²⁹ corrections applied to Hf and La, with Mg using just the core correction.

The energy shift, mesh cutoff parameters, and the Brillouin zone sampling (k -points grid) were primarily selected to satisfy the numerical convergence of the total energy and cell parameters of monoclinic HfO₂ at an accuracy of less than 50 meV/atom and 0.1 Å, respectively. The basis set used was a polarized double- ζ basis (DZP) with an energy shift of 150 meV. A mesh cutoff of 325 Ry with an increased grid cell sampling was used for the self-consistent convergence of the electronic wave function with an electronic thermal smearing of 300 K (Fermi-Dirac distribution). The Monkhorst-Pack scheme³⁰ of $4 \times 4 \times 4$ was used for the k -point sampling of the bulk calculations and of $4 \times 4 \times 1$ for the surface and interface calculations. All geometry optimizations were performed using a conjugate gradient algorithm²⁶ with a force convergence tolerance of 0.04 eV/Å. The other non-HfO₂ systems were all shown to be converged within the parameters previously cited, which were selected to be the strictest required for the convergence of these materials.

B. G_0W_0 corrections

When DFT is used without any correction in its LDA or GGA form, the VBO of the HfO₂/SiO₂ interface deviates from experiment by up to a few electron volts, to the point that the valence band of SiO₂ can be above the one of HfO₂, in qualitative disagreement with experiment.^{8,20,21,23} The many-body correction to DFT (G_0W_0) uses first-order response functions to correct the electronic levels for the many-body effects that are insufficiently calculated in DFT. By employing a G_0W_0 correction calculated for the bulk structures of two insulating materials that form an interface, several authors have shown the accuracy of this method in predicting not only accurate band gaps, but also the band edge locations and the corresponding band offsets with an error of a few tenths of electron volts.^{24,31–34} The G_0W_0 correction can also be used to correct the location of the valence bands for insulators and the Fermi energy for metals in relation to the electrostatic potential of a material, and has recently been shown to closely approach the effective work function for a complete gate stack.²² Based upon the encouraging results obtained for Si/SiO₂,^{24,33} Si/HfO₂,³⁴ and SiO₂/HfO₂²² interfaces, we used a G_0W_0 correction hoping to provide results sufficiently close to experiment.

The G_0W_0 calculation is a perturbational approach which is generally used to correct the energy levels coming from a

DFT calculation.³⁵ Unfortunately, one can not perform such a correction directly with SIESTA. A supplemental approximation has to be done: we performed the G_0W_0 calculations on bulk m-HfO₂ and β -SiO₂ using the plane-wave *ab initio* code ABINIT.³⁶ By employing Troullier-Martins-type,²⁷ GGA-PBE²⁵ pseudopotentials for ABINIT of the same nature as the pseudopotentials used with SIESTA, we were able to verify that the electronic band structures obtained in DFT with the two programs for the two bulk structures were in very good agreement. By applying a rigid shift, the band edges zones were superimposed with small differences below a few tenths of electron volt, showing that both programs were effectively solving very similar Hamiltonians with different numerical approaches. The agreement of the electronic band structure between the two *ab initio* codes allows us to apply the ABINIT many-body corrections directly to the electronic levels obtained with SIESTA as the principal effect representative of a many-body correction. A similar procedure was already employed with success for the Si/SiO₂ interface.³³

The G_0W_0 calculations for both materials were convergence tested for the energy cutoffs, k -point grids, and number of bands in order to obtain a numerical accuracy of ± 0.1 eV for these corrections. For β -SiO₂, the density functional calculations used as the basis for the G_0W_0 used a Monkhorst-Pack³⁰ k -point scheme of $3 \times 3 \times 3$ without a shift to include the Γ point in the G_0W_0 calculations and an energy cutoff of 50 Ha for the wave functions. Then for the G_0W_0 calculation, we used 500 energy bands, a cutoff of 15 Ha for the dielectric matrix for the independent-particle susceptibility calculation, 20 Ha for the wave functions and 25 Ha for the self-energy operator. The DFT basis calculation for m-HfO₂ used a Monkhorst-Pack k -point sampling of $3 \times 3 \times 3$ and an energy cutoff of 80 Ha. The G_0W_0 parameters for HfO₂ used 700 energy bands, an energy cutoff of 16 Ha for the wave functions for the dielectric matrix, and energy cutoffs of 27 and 30 Ha for the wave functions and the self-energy operator respectively. Finally, the plasmon pole model proposed by Godby³⁷ was used to construct dielectric function for use in the G_0W_0 approximation.³⁴

C. VBO at interface

The VBO between HfO₂ and SiO₂ is obtained with a two step method.³² Firstly, we extract the macroscopic electrostatic potential as a function of the distance perpendicular to the interface. Secondly, by assuming that both materials reach their bulk states sufficiently far away from the interface, we use the energy differences between the bulk electrostatic potential and the valence band of each material to evaluate the VBO as explained below. For comparison, the obtained result can be checked using the partial density of states of each bulk region of the material (see Sec. IV A).

To determine the macroscopic electrostatic potential of the interface, we take the Kohn-Sham potential minus the exchange-correlation potential and sum up the potential in the plane parallel to the interface. This produces a unidimensional electrostatic potential in the direction perpendicular to the interface, $\bar{V}(z)$, that oscillates with as many periods as atomic planes within each material.^{38,39} This microscopic electrostatic potential is then filtered through a generalized convolution for

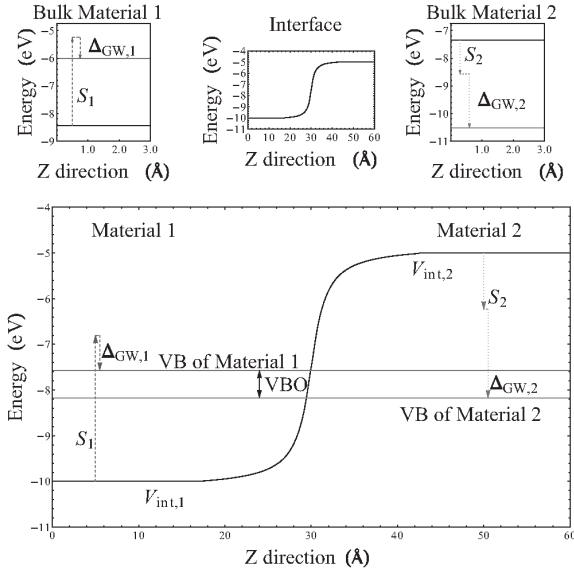


FIG. 1. The insets above show the three components, the energy difference between the valence band and the electrostatic potential for each bulk material, the G_0W_0 correction to the valence band energy, and the electrostatic potential for the interface, combined in the main image to determine the valence band offset (VBO) of an interface.

different lengths, l_i , that represent the spacings between atomic planes for both materials (four filtering lengths were needed for the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ case) yielding the macroscopic potential \bar{V} . This filtering technique eventually produces two plateaus that correlate to the bulk properties of HfO_2 and SiO_2 . The electrostatic potential is related to the macroscopic dipole through Poisson's equation.³⁸

The next two quantities that are required are the energy differences between the bulk electrostatic potential and the valence band for HfO_2 and SiO_2 . First, the macroscopic electrostatic potential is determined, as above, for the bulk materials. The energy difference between the constant potential and the valence band is then easily determined. However, this produces an energy difference that suffers from the band gap problem in DFT where the exact energy of the bands is offset from its correct positions.³³ A G_0W_0 calculation is performed to correct the energy difference for each material.

This procedure is illustrated in Fig. 1. The relations between these calculated values can be described by

$$E_{v,i,\text{int}} = V_{\text{int},i} + (S_i + \Delta_{\text{GW},i}) \quad (1)$$

$$\text{VBO}_{\text{int}} = E_{v,\text{HfO}_2,\text{int}} - E_{v,\text{SiO}_2,\text{int}} \quad (2)$$

$$\text{VBO}_{\text{int}} = (S_{\text{HfO}_2} + \Delta_{\text{GW},\text{HfO}_2}) - (S_{\text{SiO}_2} + \Delta_{\text{GW},\text{SiO}_2}) + \Delta V. \quad (3)$$

Here $V_{\text{int},i}$ is the value of the electrostatic potential of material i in interface int, S_i is the energy difference between the valence band and the electrostatic potential for bulk material i obtained in DFT, $\Delta_{\text{GW},i}$ is the G_0W_0 correction to the valence band energy, $E_{v,i,\text{int}}$ is the energy of the valence band, VBO_{int} is

defined as the valence band offset, and ΔV is the potential step that can be approximated to first order by a dipole localized at the interface defined by a charge density, σ , and spacing at the interface, d , related by

$$\Delta V = 4\pi\sigma d. \quad (4)$$

D. Density of states

Based on the DFT calculation of the interface, the density of states (DOS) is calculated with a peak broadening parameter of 0.2 eV and has 750 data points in a range of 40 eV. As SIESTA²⁶ uses atomic orbitals, an approximation to the partial density of states (PDOS) for specific ions or orbitals, exists. While this decoupling of states to get the PDOS is a numerical artifact, it still allows for an insight into the contributions of specific ions for gap states or to check the VBO by projecting the electronic states onto the two “bulk” regions of HfO_2 and SiO_2 . This provides an alternative method to evaluate the VBO within DFT in direct comparison to the previous macroscopic averaging technique before applying the many body corrections. Because the PDOS method directly includes the effects of any deformation or stress inside the bulk regions, it permits the investigation of the error made with the macroscopic averaging technique due to the hypothesis of recovering of a fully relaxed bulk structure sufficiently far away from the interface.

III. SYSTEM CONSTRUCTION

A. Interfaces

The precise structures at the atomic scale of the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ interfaces that exist in CMOS devices are largely unknown. The construction of a such an interface has to be based on what is experimentally characterized, while being constrained to remain compatible with the use of *ab initio* methods and tools on current computing technology. Of particular interest in this paper are the proper choice of the phases of the two materials, the surface plane directions that were used in the interface and the nature of chemical bonds between materials. The parameters and comparisons which created and validated the interface are pivotal for any discussion.

In CMOS devices and experimental Si/SiO_2 interfaces, SiO_2 is seen to be globally amorphous.^{40–42} However, studying amorphous systems using *ab initio* techniques can be quite computationally expensive due to the number of atoms involved. High resolution transmission electron microscope (HRTEM) images reveal that at the interface between Si and SiO_2 a crystalline layer consistent with the Si structure exists,⁴² which has been identified as a cristobalite phase in SiO_2 .^{40,41} Computationally, using classical molecular dynamics simulations with *ab initio* derived interatomic potentials, Fischer *et al.* have also seen a stable pseudocristobalite phase.⁴³ Therefore the phase of SiO_2 used for the construction of the interfaces in this paper is β -cristobalite SiO_2 , consistent with previous *ab initio* calculations.^{8,13,21,44} Note that a secondary reason for using β -cristobalite is the similar density between amorphous SiO_2 grown on a Si substrate and β -cristobalite:⁴⁵ 2.20 g/cm³ versus 2.33 g/cm³.

Likewise, the HfO_2 phase that is seen in CMOS devices is also amorphous for the thin films of thickness <3–8 nm.^{46,47}

However, for larger thicknesses, it has been seen experimentally that HfO_2 crystallizes into a monoclinic phase.⁴⁸ Due to the thermal budget during film deposition, with temperatures below $\sim 450^\circ\text{C}$, the HfO_2 films are more likely to be amorphous for films $< 5\text{--}8\text{ nm}$,⁴⁶ but Cho *et al.* showed that annealing 6.5-nm films produces a crystalline phase⁴⁷ and Kwon *et al.* show that TaN capped and no metal capped HfO_2 gate stacks crystallize into a monoclinic-phase at 500°C .⁴⁹ This implies that the amorphous structure is approaching the monoclinic phase with a small thermal barrier between the two phases. Therefore, the monoclinic phase of HfO_2 is used here.

Following the choice of the phases of the two materials, several energetically favorable surfaces were constructed for each material. This process started with a geometry optimization of both of the bulk phases. For HfO_2 , the results of the geometry optimization yield atomic positions and unit cell structure comparable with the experimental and computational values found in the literature, as shown in Appendix. Following the determination of the bulk unit cell, the four surfaces predicted to be the most favorable by Mukhopadhyay *et al.*⁵⁰ were constructed to be O terminated. Mukhopadhyay predicts that the $(\bar{1}11)$, (111) , and $(\bar{1}01)$ surfaces are energetically favorable while the final surface, (001) , is kinetically favorable. The surface energy per surface area, ΔG_f^{surf} is defined as

$$\Delta G_f^{\text{surf}} = \frac{E_{\text{sys}} - n \mu_{\text{bulk}} - p \frac{\mu_{\text{O}_2}}{2}}{2 A}. \quad (5)$$

Here, E_{sys} is the internal energy of the surface system, μ_{bulk} is the chemical potential of a single bulk periodic cell, μ_{O_2} is the chemical potential of an isolated O_2 molecule, n is the number of unit cells used to construct the surface system, and p is the number of oxygen atoms used to symmetrically O terminate the surfaces. Using Eq. (5), the surface energies we found predict a stability ordering of $(\bar{1}11) > (111) > (\bar{1}01) > (001)$, which matches the result of Mukhopadhyay within a $0.2\text{ eV}/\text{\AA}^2$ of computational error as shown in Table I.

The surfaces of SiO_2 were constructed in a similar manner. The bulk structure was geometry optimized and shown to match the accepted values of literature⁵¹ as seen in Appendix. The (111) , $(\bar{1}11)$, (101) , and (-110) surfaces were those constructed for the β -cristobalite SiO_2 because they are the highest symmetry directions in SiO_2 .

Constructing a representable interface from two materials with a collection of favorable surfaces requires balancing the strain involved in adjoining the two surfaces, where two principle sources of strain can be identified. The first source is the strain generated by placing two materials of different lattice constants together. The SiO_2 unit cell parameters were used as the unstrained material with the HfO_2 strained to the

SiO_2 parameters, because during the growth process, the HfO_2 is deposited onto the SiO_2 . During the construction of the interfaces, we select a maximum allowable mismatch of $\sim 5\%$ between the unit cell vectors and a mismatch of 5° in the angle between the vectors. These limits are still large from a macroscopic point of view. The oxide would not be expected to remain crystalline in its monoclinic state of lower energy under such strain with a Young's modulus of 220 GPa ⁵² for HfO_2 , which is consistent with the amorphous nature of HfO_2 .^{46,47}

The second source of interfacial strain comes from aligning the bonds in between the surface atoms of the two materials. Since monoclinic HfO_2 and β -cristobalite SiO_2 do not share the same crystal structure, the bond alignment between atoms at the interface is expected to be very different from the bulk structures which can create a large strain in individual atoms at the interface. To minimize this effect, we follow what is done experimentally: the SiO_2 is grown first, leaving a reactive O-terminated surface. We then placed the HfO_2 structure such that the oxygen atoms from the SiO_2 is located near the oxygen sites of HfO_2 , which is effectively the electron counting method.⁵³ In practice, the O's at the interface, can be under-coordinated, but they are kept sufficiently coordinated to prevent gap states, as shown in the DOS in Sec. IV. Effectively, this means that the oxygen sites between the HfO_2 and the SiO_2 are aligned when geometry optimized, by forming Hf-O-Si bridges. This typical structure seems to be an essential characteristic of our models as shown later. Nevertheless, depending on the initial strain of the interface atoms even with a low unit cell strain some of our larger systems would not converge, which demonstrates that this chemical bonding strain for these systems was unphysical.

Coupled with the two strain reduction criteria, two computational constraints were employed. The first was the size of the supercells, which were constrained to be below 100 atoms for computational efficiency reasons. Secondly, the systems were constructed such that the periodic boundary conditions lead to two almost symmetrical interfaces to prevent the creation of an artificial potential field along the supercell.⁵⁴ Note that we also relax the stress along the stack direction.

Following this set of rules, this method yields two systems, the monoclinic HfO_2 $(001)/\beta$ -cristobalite SiO_2 (101) interface (orientation A) with an in-plane tensile strain of 3.5% for the (100) direction and 2.6% for the (010) direction in the HfO_2 and the monoclinic HfO_2 $(-101)/\beta$ -cristobalite SiO_2 (-110) interface (orientation B) with an in-plane tensile strain of 2.6% for the (010) direction and 7.7% for the (110) direction in the HfO_2 . These interfaces are shown in Fig. 2 with the atomic and cell structures given in Supplemental Material.⁵⁵ It is worth noting that while the crystal structures of the A orientation remain consistent throughout the HfO_2 in the B orientation shows a deviation from the monoclinic phase at the interface.

In order to see how the interfaces are energetically favorable, we defined the formation energy per unit area ΔG_f as

$$\Delta G_f = \frac{E_{\text{sys}} - n \mu_{\text{HfO}_2} - m \mu_{\text{SiO}_2} - p \frac{\mu_{\text{O}_2}}{2} - q \mu_{\text{dop}}}{2 A}. \quad (6)$$

Here, E_{sys} is the total energy of the system, μ_{HfO_2} , μ_{SiO_2} , and μ_{O_2} are the chemical potentials of bulk HfO_2 , bulk SiO_2 , and an oxygen molecule, μ_{dop} is the chemical potential

TABLE I. The surface energies of the HfO_2 $(\bar{1}11)$, (111) , $(\bar{1}01)$, and (001) surfaces.

	Surface energies (J/m^2)			
	$(\bar{1}11)$	(111)	$(\bar{1}01)$	(001)
Present work	1.21	1.44	1.53	1.65
Mukhopadhyay ^a	0.99	1.20	1.32	1.42

^aReference 50.

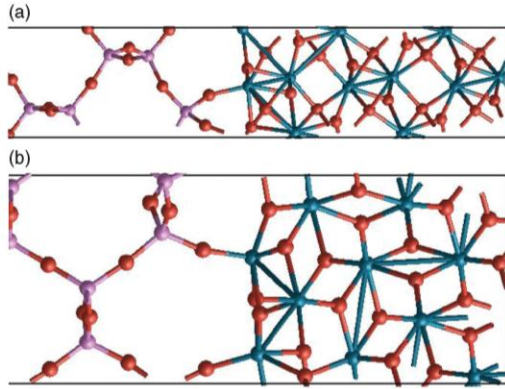


FIG. 2. (Color online) (a) The monoclinic $\text{HfO}_2(001)/\beta$ -cristobalite $\text{SiO}_2(101)$ interface, labeled as the A interface. (b) The monoclinic $\text{HfO}_2(101)/\beta$ -cristobalite $\text{SiO}_2(110)$ interface, labeled as the B interface. The atoms are designated as blue for Hf, red for O, and purple for Si.

of a single dopant obtained from a common phase, and n , m , p , and q are the integer values of the amount of each species present. For these reference interfaces, $\mu_{\text{dop}} = 0$. The formation energies for each interface are shown in Table II. It is important to note that the positive formation energy is a sign that the interface is less stable than the corresponding collection of components in their infinite reservoirs. This is reasonable within the assumption that an entropy of mixing term, which arises with chemical mixing of the constituents, can be neglected in these sharp interfaces. Knowing that the system of reference for oxygen is the O_2 gaseous species, we see that the chemical potential of oxygen is the variable most influential upon the interface energy, and that our models A and B can be considered oxygen rich.

B. Inclusion of dopants

We can use our reference systems to study dopant inclusion by incorporating Al, Mg, and La in substitution for individual cations. These metals are expected to either exist within the structure of the HfO_2 or SiO_2 or to strain the system to match their native oxide. Therefore all the metals are studied in each Si and Hf site within one crystalline layer of the interface with an optimization of atomic positions only followed by a VBO calculation.

Following the substitution, it is important to consider the nature of the chemical bonding of the metal dopants with the interfaces. Specifically, it is the stoichiometry of the dopant incorporation that must be consider. Sharia *et al.* studied the stoichiometric effects of an Al monolayer at the interface

TABLE II. The formation energy per unit area for the dopant free interface. The reservoirs used are the bulk forms of the HfO_2 and SiO_2 .

	Interface	ΔG_f (J/m ²)
(A)	$\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$	2.52
(B)	$\text{HfO}_2(101)/\text{SiO}_2(110)$	2.45

between HfO_2 and SiO_2 .⁸ If the metal dopants are incorporated during the chemical vapor deposition used for the creation of the interface, it is reasonable to assume a chemical rationale such as stoichiometry to determine the dominant structure of the dopant. However, when the dopants diffuse from a capping layer to the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ interface, purely chemical reasoning can no longer be used to determine the structure of dopants. This is strongly supported by Bosman *et al.*, who show a distribution of dopant locations for La_2O_3 and Al_2O_3 capping layers ranging from the capping layer through the HfO_2 and SiO_2 layers.⁷ Therefore, to consider the complete variety of the variability issue, both the cases of stoichiometric and nonstoichiometric systems must be considered. Here, the nonstoichiometric case is considered.

When a column 4 element like Si or Hf is substituted by a column 2 or 3 element within DFT, one of two things must occur. The first is to explicitly consider the nonstoichiometry and to explicitly treat the system as a charged system by removing electrons. The other method is for a hole state to be generated in proximity to the nonstoichiometric defect. Since here we are concerned with a noncharged interface, we let DFT determine the hole states. It is important to note that it has been shown that often DFT doesn't appropriately localize the hole unless the hole is strongly localized.⁵⁶ However, for each of the dopants we saw that the holes were localized.

IV. RESULTS AND ANALYSIS

A. Valence band offset

1. Bulk calculations

For SiO_2 the many body G_0W_0 calculation predicts a valence band shift $\Delta_{G_W, \text{SiO}_2}$ of -1.9 eV, with a corresponding band gap of 8.3 eV, as shown in Table III. The calculated band gap is in relative agreement with the accepted literature value determined by tight-binding calculations and experiment of 8.9 eV for amorphous SiO_2 .^{57,58} Our G_0W_0 calculations for HfO_2 predict an indirect band gap of 5.9 eV, with a valence band shift $\Delta_{G_W, \text{HfO}_2}$ of -0.8 eV. This band gap is in reasonable agreement with experimental results of 5.82 eV (see Ref. 59) for a HfO_2 thin film on SiO_2 . Also, Cheynet *et al.* found the band gap to be 5.9 ± 0.5 and 5.25 ± 0.5 eV for poly-Si and poly-Ge capped HfO_2 gate stacks.⁶⁰

By running a DFT calculation for the valence band of the material and using the macroscopic electrostatic potential, the difference (S_{SiO_2}) is calculated to be -1.6 eV for SiO_2 , while the difference (S_{HfO_2}) is $+3.3$ eV for HfO_2 .

2. Reference interfaces

Looking at the macroscopic potential for each reference interface, A and B, shown in Fig. 3, the regions approaching bulk properties of each material are characterized by

TABLE III. The $\Delta_{G_W, i}$, S_i , and E_{Gap} for HfO_2 and SiO_2 . The experimental band gap for SiO_2 was for an amorphous system.

	$\Delta_{G_W, i}$ (eV)	S_i (eV)	E_{Gap} (eV)	Exp. E_{Gap} (eV)
SiO_2	-1.9	-1.6	8.3	References 57 and 58
HfO_2	-0.8	$+3.3$	5.9	Reference 59

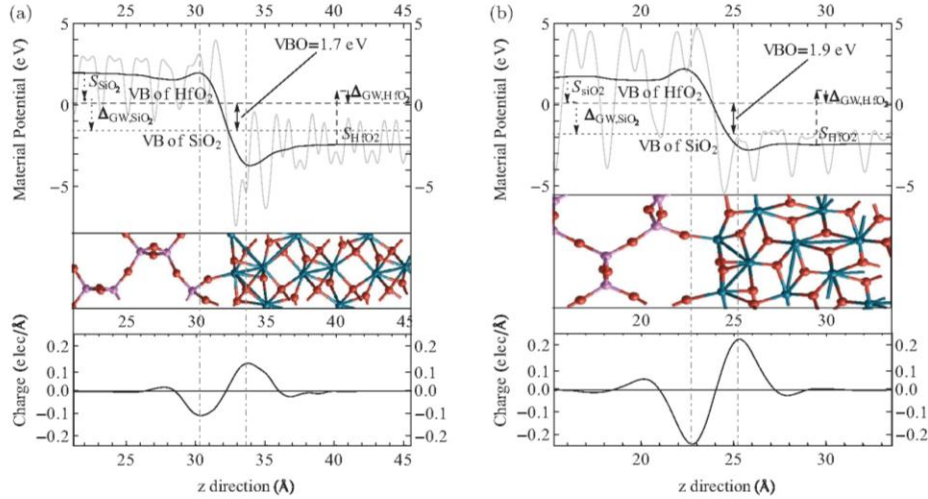


FIG. 3. (Color online) Plots of the electrostatic potential, the atomic structure, and the total charge density for the (a) HfO₂(001)/SiO₂(101) (labeled the A interface in the text), and (b) HfO₂(101)/SiO₂(110) (labeled the B interface in the text) interfaces, aligned along the z direction. In the electrostatic potential plots, the black curve is the macroscopic potential and the gray curve is the microscopic electrostatic potential. The energy zero is set to be the VB of HfO₂ since this corresponds to the Fermi energy of the system. The vertical dashed lines show the location of the primary dipole peaks. The atoms are designated as blue for Hf, red for O, and purple for Si.

approximately flat regions of the macroscopic electrostatic potential as expected, which determines $V_{\text{int},i}$. Substituting $V_{\text{int},i}$ for each of the two materials into Eqs. (1) and (2) for each of the two reference interfaces yields a G_0W_0 corrected VBO_A of 1.7 eV and a (G_0W_0) corrected VBO_B of 1.9 eV. These two G_0W_0 corrected results agree well with the range seen from XPS measurements, which give a VBO of 1.0–1.9 eV^{61,62} (note that without the additional G_0W_0 correction the VBO for interface A is 0.5 eV and 0.7 eV for interface B). Our VBOs vary slightly from electrical measurements of Charbonnier *et al.*, which have a VBO of about 2.1 eV.⁶³ This difference can be attributed to N diffusion and different thermal budgets in the experiment, or to our selection of specific variations for the interfaces. This agreement is necessary, but not sufficient in demonstrating the validity of our models as a basis for pursuing the analysis of the induced dipoles and VBO shifts caused by the inclusion of dopants. However, when this is combined with the reduction of forces on the interfacial atoms due to the bridging oxygen, the reduced interfacial strain (for an expected amorphous systems), and the lack of interface induced gap states, as described below, these reference systems are expected to be appropriately predictive.

To further confirm the accuracy of the electrostatic potential method, the PDOS calculated by SIESTA²⁶ was used. The valence bands (VBs), determined by this method should in principle give the same VBO as the electrostatic potential method without G_0W_0 correction. However, when the VBs are determined by each method are compared for both orientations a difference of ± 0.2 eV is seen. This is specifically due to the approximation that the HfO₂ and the SiO₂ return to their bulk properties far from the interfaces. Based upon the way the interface systems were constructed, we know that the HfO₂ is constrained to the unit cell of the SiO₂. This constraint prevents the HfO₂ from being in its minimum energy configuration. Based

on the same finding, Sharia *et al.* found a difference of between ± 0.1 and ± 0.2 eV for cubic and monoclinic HfO₂ systems.²¹

As is known in classical electrodynamics, the source of a potential difference is the existence of a macroscopic dipole at an interface. By extracting the total average charge density from the three-dimensional total charge density, using the same averaging and filtering techniques used to generate the average electrostatic potential as a function of z , we are able to directly relate each VBO to its macroscopic dipole, as illustrated in Fig. 3. These dipoles arise because the valence electron density for HfO₂ ($0.45 e^-/\text{\AA}^3$) is significantly larger than that of SiO₂ ($0.29 e^-/\text{\AA}^3$), as shown in Table IV. Therefore, when the two materials are put together at an interface, an imbalance is created that results in a charge build up at the interface. A negative charge is expected to build up outside the high electron material (HfO₂) as the increased valence electron density trails off to the decreased value of the SiO₂ like a metal with a vacuum surface. From Fig. 3, we see that the majority of the negative charge accumulate on the first SiO₂ plane and the interfacial O, which plays a key role in bridging between the two materials. This results in a positive charge build up at the last HfO₂ plane

TABLE IV. The average valence electron density, $\bar{\rho}_{\text{val}}$, and average X-O bond length, $l_{\text{X-O}}$ (Å), determined by DFT calculation for the bulk oxide cell.

Oxide	$\bar{\rho}_{\text{val}} (e^-/\text{\AA}^3)$	$l_{\text{X-O}} (\text{\AA})$
Al ₂ O ₃	0.55	1.9
HfO ₂	0.45	2.1
MgO	0.42	2.1
SiO ₂	0.29	1.6
La ₂ O ₃	0.28	2.6

due mainly to a lower coordination number for the hafnium atoms at the interface. This build up of charge at the interface induces screening that generates secondary and tertiary dipoles around the primary dipole since SiO₂ and HfO₂ are insulators.

Determining the surface charge density σ_{int} by integrating dipole peaks for each of the orientations yields $\sigma_A = 0.0146 \text{ elec}/\text{\AA}^2$ for the A orientation and $\sigma_B = 0.0144 \text{ elec}/\text{\AA}^2$ for the B orientation. This small difference between σ_A and σ_B cannot explain the difference in the VBO between the two systems. However, if we then refer to Eq. (4), we can estimate ΔV by multiplying σ by $4\pi d$, where d is the distance between the major dipole peaks. This distance is 3.4 \AA in system A and 2.6 \AA in system B. Using these values gives a difference of $\sim 2 \text{ eV}$ between the two systems, which overestimates the difference by an order of magnitude. However, this equation considers the charge as a point in a 1D electrostatic problem. Therefore we see that the shape at the atomic scale of the dipole greatly modifies the potential step between the two materials. Using the 1D solution to the Poisson equation,

$$\bar{V} = -2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\rho}(z')|z - z'|dz', \quad (7)$$

we confirm that the macroscopic total charge density, $\bar{\rho}(z)$, calculated by DFT generates exactly the same potential, \bar{V} , as the DFT calculation. This demonstrates the importance of the microscopic charge structure (the curve shape) to the VBO.

3. Doped systems

Now, we consider the effect of single cation substitution, of La, Al, or Mg, for Hf or Si at the first atomic plane of the interface, upon the VBO. Figures 4(b) and 5(b) plot the VBO

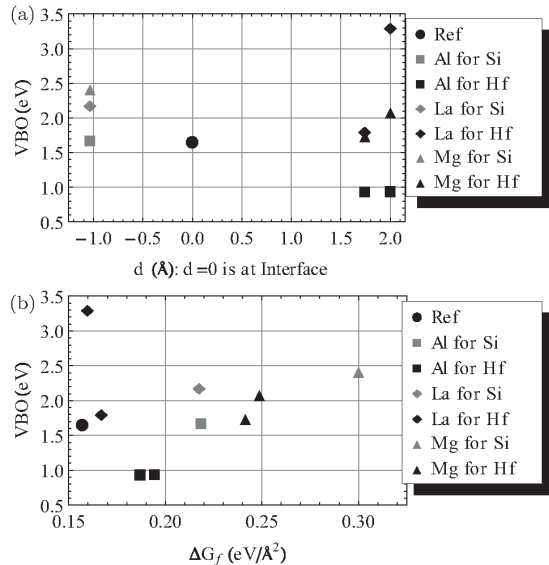


FIG. 4. A plot of the VBO for different defects in the HfO₂(001)/SiO₂(101) interface system (a) vs distance from the interface, d , and (b) vs formation energy. The reference system, Ref, is the dopant free interface.

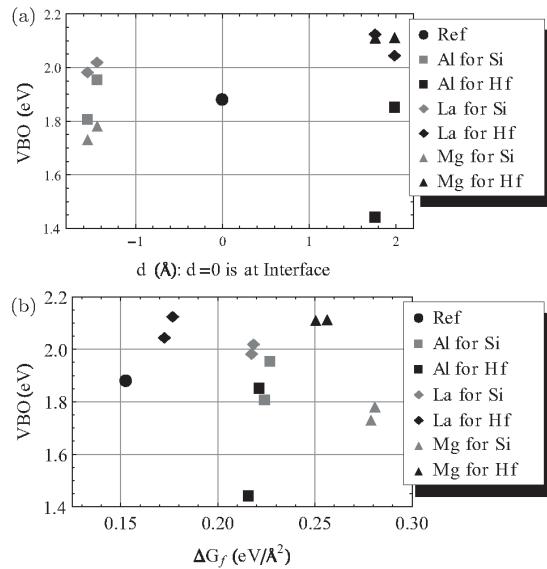


FIG. 5. A plot of the VBO for different defects in the HfO₂(101)/SiO₂(110) interface system (a) vs distance from the interface, d , and (b) vs formation energy. The reference system, Ref, is the dopant free interface.

versus the energy of formation of the respective interfaces for each dopant location. The energy of formation of different types of defects is strongly dependent upon each constituent material used for the chemical potentials μ_{dop} , as demonstrated in Eq. (6). The constituents used are γ Al₂O₃ for Al, halite cubic MgO for Mg, and hexagonal La₂O₃ for La. In reality, the choice of constituents is dependent upon the exact growth process and the different thermal treatments. For example, O can be provided by many materials during the growth process, including but not limited to O₂, H₂O, and hydrocarbons. Also, this choice of constituents depends upon the method of the defects creation. If the defect diffuses through the interface during thermal treatments, it is also possible to use silicates for the chemical potentials. However, this is not done here because we are treating the defects as single substitutions at a sharp interface. Another consideration is that the stoichiometry of the interface also affects whether a bulk metal should be used instead of its oxide. Therefore the formation energy should only be used as a qualitative measurement of stability in these plots instead of as a definitive energy ordering of specific defects.

As it appears in Figs. 4(b) and 5(b), the lower formation energies that are close to the reference systems are always obtained for all the dopants substituted within the HfO₂. We presume this is because the substitutions within SiO₂ would require a relaxation process that would allow the formation of silicates of the dopants. To perform such a relaxation process would require larger systems as well as an inclusion of a thermal aspect that is beyond the conjugate gradient optimization we used. For specific substitutions, particularly for the lower formation energy substitutions within the HfO₂, we reproduce the experimental expectations that La

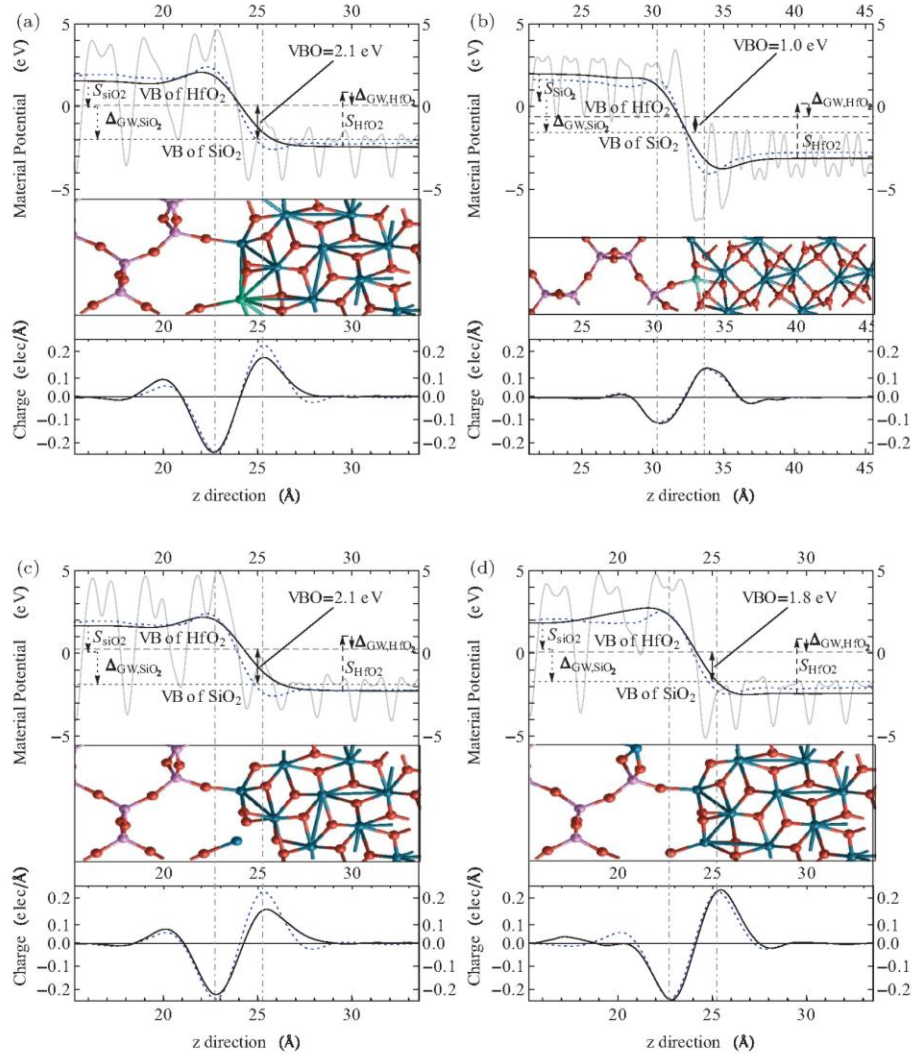


FIG. 6. (Color online) Plots of the electrostatic potential, the atomic structure, and the total charge density for the (a) La substituted for Hf in the B orientation, (b) Al substituted for Hf in the A orientation (c) Mg substituted for Hf in the B orientation, and (d) Mg substituted for Si in the B orientation. For all plots, the blue dotted curve is the respective reference system. In the electrostatic potential plots, the black curve is the macroscopic potential and the gray curve is the microscopic electrostatic potential. The energy zero is set to be the VB of HfO₂ since this corresponds to the Fermi energy of the system. The vertical dashed lines show the location of the primary dipole peaks. The atoms are designated as blue for Hf, red for O, purple for Si, teal for La, light blue for Al, and dark blue for Mg.

substitutions increase the VBO,¹¹ the Al decreases the VBO,¹¹ and Mg also increases the VBO.⁶⁴ For less energetically favorable substitutions, for example the Mg substitution of Si for system B, the resulting VBO does not follow the experimentally seen result.

We turn to the analysis of specific examples of the dipole modulation at the microscopic level due to cation dopants. The first case is La substitution for Hf in system B, which is consistent with the experimental increase of the VBO and is energetically favorable for substitution in HfO₂. The total charge density for the La dipole in Fig. 6(a) shows that the charge density for the primary dipole peak in the HfO₂

decreases consistently with the decrease in the average valence electron density of the La₂O₃, as shown in Table IV. Also, a large increase in the secondary dipole peak in SiO₂ is seen, due to the compression of the SiO₂ from the increased La-O bond length that is also shown in Table IV. To first order, it is these two changes in dipoles that create the change in the VBO due to La introduction.

The second example of a dopant system is the Al substitution for Hf in the A orientation. For this system, the primary dipole peak in HfO₂ is slightly increased due to the increase in the average valence electron density, while the increase in the primary dipole peak in the SiO₂ is due to the pulling of the SiO₂

layer by the Al-O bond being shorter than the corresponding Hf-O bond, which is then compensated by a slight decrease in the secondary dipole peak in the SiO₂.

For the Mg substitution for Hf in the B orientation, the fact that Mg tends to recover its rock salt structure by producing a stretched O-Mg-O bond at the interface generates a highly nonsymmetric dipole with the secondary dipole responding to preserve the neutral electronic polarization of the system. This coupled with the slight decrease in the average valence electron density between MgO and HfO₂ results in an increase in the VBO, showing also a strong similarity with the La case.

The Mg substitution for Si in the B orientation is analyzed as an exceptional case, because it is not in agreement with the (few) experimental values obtained for Mg and also because of its high energy of formation. The incorporation of Mg inside SiO₂ causes the disappearance of the secondary peak of charge depletion for the secondary dipole inside SiO₂, which is probably simply due to the reduced number of valence electrons that Mg can provide compared to Si. This tends to increase the primary peak close to the bridging oxygen that is compensated by the increase of the primary peak at the HfO₂ side, resulting in a global increase of the dipole that corresponds to a VBO decrease for Mg, contrary to the preceding substitution.

To globally explain the variation of the change in the VBO with dopant inclusion, a comparison between average valence electron density of the dopant's oxide and of the material of substitution is used, along with a study of the X-O bond within the dopant's oxide, as seen in Table IV. If the electron density of the dopant's oxide is larger than the average valence electron density of the substituted oxide, then the VBO can shift downward due to an increase of electrons in the surface dipole, while a smaller density results in an increase in the VBO due to the reduced dipole at the interface. Therefore this predicts that Al will always show a tendency for a negative ΔVBO , La a tendency for a positive ΔVBO , while Mg will be positive for substitutions in the HfO₂ and negative for the SiO₂. Modulations and even deviations in these trends can be described due to the difference in the X-O bond length as shown in the specific examples described above. In some cases, it is felt that large re-arrangements modify the structure of the interface in such a way that the predictions based upon the average valence electron density can become a less dominant effect. Also, the change in orientation of the interface is expected to modulate the electron density immediately at the interface and therefore modify this model.

To conclude, studies of the response of the bonding structure and charge density profiles show that small changes in the shape of interfacial dipole strongly affect the electrostatic potential, and hence the VBO. In addition, the dipole extends several layers into each material with the low magnitude tails of the dipole playing a significant role. Finally, the size of the dipole with respect to defect type and the corresponding change in VBO requires a DFT calculation to capture the complexity of the system as shown by the charge as a function of the z direction in Fig. 6 where several peaks are identifiable. Specifically, it is the primary peak and trough that determine the magnitude of the large step between the potentials of the two materials with the secondary peaks providing the size of the trough or horn that determines the final modulation of the

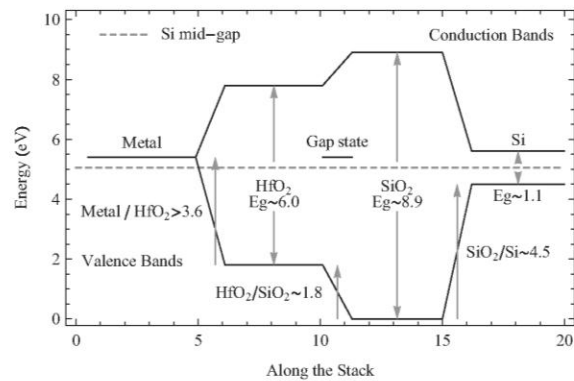


FIG. 7. A plot of the valence and conduction bands of a typical HfO₂/SiO₂ gate stack with a gap state included at the HfO₂/SiO₂ interface. Note that the gap state is close to the metallic Fermi energy and Si mid gap, creating the possibility of a tunneling current.

electrostatic potentials before they reach the “bulk” regions of the materials.

B. Density of states

Of particular importance is to know if defects at the interface induce the existence of electronic states within the band gap, which in principle could generate a charged system when a given voltage is placed across the interface, but also facilitate any tunneling leakage current assisted by traps. For example, Sharia *et al.* discussed the creation of these gap states as a result of nonstoichiometric Al inclusions during their study of the effects of stoichiometric Al₂O₃ monolayers at the HfO₂/SiO₂ interface.⁸

Figure 7 shows the theoretical arrangement of the valence and conduction bands of a high- κ gate stack using values from the literature. A gap state is also included at the HfO₂/SiO₂ interface near the Fermi energy of the metal. The energy difference between the silicon valence band (or the metal Fermi energy) and the gap state is sufficiently small allowing electrons to tunnel from the silicon channel to the gap state and on to the metal inducing a tunneling current. Quantifying this tunneling current requires not only the exact knowledge of the band offset of the entire gate stack, but also knowledge of the dominant tunneling current pathway, the defect density of the gate stack, and the modifications of the electronic structure due to a charged state. Of course, such an understanding is beyond the scope of this paper, we cover here only the rough localization of possible gap states in energy for a neutral system, taking into account the indetermination relative to the valence and conduction bands due to the known DFT limitation.

Before a discussion of the effects of dopants, it is important to look at the density of states of the reference interfaces A and B, shown in Fig. 8 (without any G_0W_0 correction). These two DOS plots show a clean gap related to the HfO₂ oxide that is slightly diminished by the interface states when compared to the bulk system. Therefore the bridging oxygen between HfO₂ and SiO₂ and the reconstructions of both oxides do not induce localized states with an energy inside the gap.

We turn now to Al, La, and Mg, substitutions for Si and Hf atoms. The results of a methodical study of all

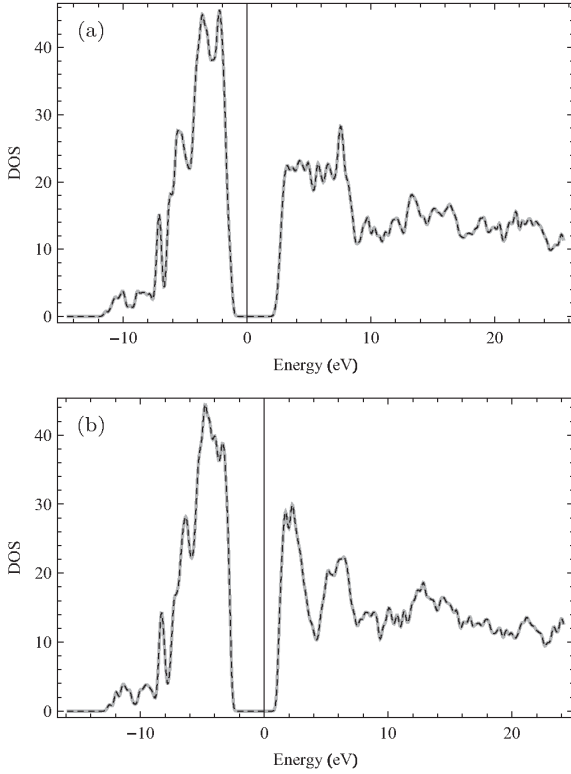


FIG. 8. The density of states of the (a) $\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$ and (b) $\text{HfO}_2(-101)/\text{SiO}_2(-110)$ reference systems. The Fermi energy is defined to be zero. Both spins are represented with spin up black and spin down gray and solid.

available substitutions yields the following results, with Fig. 9 displaying an example of each result. (a) For the Al in HfO_2 or SiO_2 for both A and B orientations, an empty state appears just over the valence band, slightly more detached from the valence

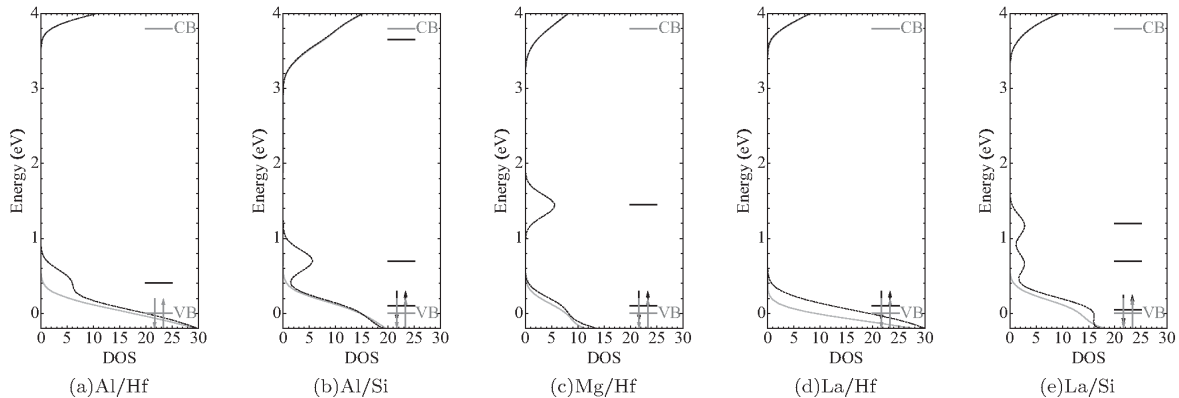


FIG. 9. The density of states of spin up (black) and spin down (gray) electrons for the metal substitution of (a) Al for Hf in the $\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$ orientation (b) Al for Si in the $\text{HfO}_2(\bar{1}01)/\text{SiO}_2(\bar{1}10)$ orientation (c) Mg for Hf in the $\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$ orientation and (d) La for Hf in the $\text{HfO}_2(\bar{1}01)/\text{SiO}_2(\bar{1}10)$ orientation (e) La for Si in the $\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$ orientation. The valence band (VB) is set to be at 0 eV.

band for the Si substitution case. (b) For the Mg defects, an empty state was created for all locations and both orientations that ranged from a valence band shoulder state to just below mid gap. The systems that have higher gap state energy tended to be the substitutions for Hf in the A orientation. (c) La in the A orientation shows one gap state in the lower-energy range of the band gap when substituted for Hf and has two gap states in the lower portion of the band gap with one bordering the valence band when substituted for Si. (d) La in the B orientation does not have a gap state for either substitution. However, the valence band of one spin is shifted to slightly higher energy.

Since all of the dopants considered here are nonstoichiometric when substituted into HfO_2 or SiO_2 it is sensible to assume the gap states are caused due to this nonstoichiometry, which agrees with Sharia *et al.*^{8,21} who, as discussed above, predicted this for the case of Al and Al_2O_3 . To confirm this for Al, we used two approaches. The first was to use the orbital decomposition of the electron wave function inherent in the SIESTA²⁶ code to identify the source of the gap states. The defect was seen to be a state contributed by an interfacial O ion. For the second approach, we constructed a stoichiometric Al_2O_3 layer by Al substitutions for Hf and removing an O ion (several cases were run with different O ion selected) and no gap states were seen. Between the stoichiometric treatment of Al_2O_3 , and determining that the source of the gap state to be the additional O atom, it is strongly suggested that the lack of stoichiometry is also the source of a majority of the gap states in the interface for La and Mg. Taking into account that a Mg substitution is the more pronounced case for nonstoichiometry (MgO versus HfO_2 or SiO_2), this could explain why peaks are more pronounced in this case.

V. CONCLUSIONS AND DISCUSSION

In an *ab initio* framework, using standard DFT tools employing a GGA functional, we derived two reference systems for the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ interface with two different orientations for monoclinic HfO_2 and β -cristobalite SiO_2 : $\text{HfO}_2(001)/\text{SiO}_2(101)$ and $\text{HfO}_2(\bar{1}01)/\text{SiO}_2(\bar{1}10)$. These

interfaces reveal several results that support the validity of these systems and their use for predictive studies of dopants: (a) the averaged in-plane strain imposed by the SiO₂ layer onto HfO₂ was minimized to less than ~5%. (b) After minimization, both materials remain consistent to the existing experimental electrical and structural characterization results generally obtained in the CMOS technological context. (c) The bridging oxygens between the two oxides minimizes the forces on the interfacial atoms for these systems. (d) The bridging oxygen also provide electronic passivation such that the density of states is clear of gap states. (e) A realistic charge transfer is seen leading to VBOs of 1.7 and 1.9 eV that agree with XPS and electrical measurements.^{61–63} (f) In terms of methodology, this good agreement with the experimental VBOs is offered by a first order G_0W_0 correction applied to the reference electrostatic potential method allowing the DFT results to be quantitatively realistic. Therefore these reference interfaces are expected to be appropriately predictive.

Nevertheless, a main source of error has been identified to be due to the stress resulting from the sticking of the two materials. Comparing the noncorrected VBOs obtained in DFT between the electrostatic potential method and the projection of the density of states along the stack axis, we obtain a difference of ± 0.2 eV. Looking more deeply at the atomic arrangements, we see that the large lattice mismatch leads to a complicated epitaxial relationship at the interface that prevents the two materials, especially the HfO₂ in our case, to return back to their exact bulk states. The ± 0.2 eV error is only a part of the story, knowing that another source of error is contained in our methodology because we didn't study the effect of strain on the G_0W_0 corrections. Finally, even the fact that only HfO₂ is constrained is objectionable, since two other sources of stress have been experimentally identified in a CMOS gate stack: (1) the stress imposed by the massive silicon substrate on the SiO₂ and (2) the stress imposed by the metal gate onto the whole stack.

This important question of VBO as a function of stress goes beyond the scope of this paper, that is focused upon dopant inclusion. The VBO as a function of stress will be the focus of a future study starting from these two reference systems (to be published by the authors).

Knowing the technological importance of diffusing metallic cations through the HfO₂/SiO₂ interface, but without knowing the precise structure of this interface nor the diffusion mechanisms involved during metal diffusion through the oxides layers, we employed our two reference systems to gauge the effect of a single dopant inclusion within the first atomic planes on either side of the interface. We extracted the Δ VBO for the dopants for each reference orientation as well as the dipole modulations due to dopant inclusion. We see that the more energetically favorable systems for each dopant represent the shifts in the VBO seen experimentally, with an increase for La and Mg, and a decrease for Al. The study of the charge dipole at the interface for these dopants reveals that comparing the average valence electron density of the bulk oxides of the dopant with the oxide it is replacing, as well as the X-O bond distance, allows for a rough description of the cause of the change in the VBO, which also supports the phenomenological analyze of Toriumi⁶⁵ up to a certain point. Despite such phenomenological analysis, it is necessary to

use a self-consistent density functional calculation to capture the overall effect of a given dopant substitution. This is due to the dipole extending over 2–3 atomic layers because slight variations in the secondary dipoles leads to significant changes to the VBO. Similarly, it is important to use the 1D Poisson equation like Eq. (7) apposed to a point charge model for the interfacial charge dipole.

The second property that was studied here in relation to the included dopants of the material was the creation of gap states at the interface that could play a role in stability issues within the gate stack. All the metal dopants do generate gap states with the more pronounced effect due to Mg substituted for Hf in A orientation where a state exists near the middle of the band gap. This type of gap states could influence the gate stack system by allowing additional charge to accumulate at the interface. This would then modify the potential, driving any leakage currents as well as modifying the interfacial dipole that determines the VBO.

In conclusion, taking into account our contribution to the understanding effort of the variation of gate stacks properties due to the process steps used, we can say that examinations of additional configurations of this interface are desirable in terms of orientation, crystallinity, stress, and also other possible dopants to enrich the modeling of VBO modulation. In order to simplify this hard task, we provide the full atomic coordinates for our two reference systems in Supplemental Material for complementary studies.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed using HPC resources from GENCI-CCRT (Grant 2010-096165 2011-096165). The funding for this project came from the CILOE MINALOGIC, CEA/NANOSCIENCE, and EUROTALENTS programs at the CEA.

TABLE V. The unit cell parameters and relative atomic positions of the monoclinic HfO₂ from this work (with numerical orbitals, NO, in SIESTA and plane waves, PW, in ABINIT) in comparison with literature. a , b , and c are in Å, β is in degrees, and the Hf and O locations are in fractional coordinates.

	Exp ^a	GGA ^b	GGA ^c	LDA ^c	GGA ^{NO}	GGA ^{PW}
a	5.117	5.079	5.291	5.106	5.175	5.137
b	5.175	5.177	5.405	5.165	5.234	5.167
c	5.220	5.250	5.366	5.281	5.341	5.336
β	99.22	99.24	97.921	99.35	99.49	99.62
Hf _x ^f	0.276	0.277	0.276	0.280	0.275	0.285
Hf _y ^f	0.040	0.042	0.039	0.043	0.042	0.043
Hf _z ^f	0.208	0.207	0.209	0.209	0.208	0.203
O _x ^l	0.074	0.075	0.089	0.076	0.072	0.076
O _y ^l	0.332	0.343	0.367	0.346	0.336	0.323
O _z ^l	0.347	0.336	0.317	0.337	0.341	0.348
O _x ²	0.449	0.446	0.447	0.447	0.448	0.440
O _y ²	0.758	0.759	0.759	0.759	0.759	0.756
O _z ²	0.480	0.481	0.483	0.483	0.481	0.477

^aReference 66.

^bReference 50.

^cReference 67.

APPENDIX

To confirm the viability of the systems used, Tables V and VI contain the bulk parameters of HfO₂ and SiO₂ compared to literature.^{50,51,66,67} It is also worth noting that the crystal structure and ionic positions for the monoclinic HfO₂(001)/ β -cristobalite SiO₂(101) interface used in this paper are in Supplemental Material.⁵⁵

TABLE VI. The unit cell parameter of β -cristobalite SiO₂ (with $Fd3m$ symmetry) from this work (with numerical orbitals, NO, in SIESTA and plane waves, PW, in ABINIT) in comparison with literature. Dimensions are in Å.

	GGA ^a	LDA ^a	GGA ^{NO}	GGA ^{PW}
a	7.417	7.352	7.591	7.444

^aReference 51.

- ¹G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- ²J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006).
- ³T. S. Jeon, J. M. White, and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 368 (2001).
- ⁴M. H. Hakala, A. S. Foster, J. L. Gavartin, P. Havu, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *J. Appl. Phys.* **100**, 043708 (2006).
- ⁵E. Gusev, C. C. Jr., M. Copel, C. D'Emic, and M. Gribelyuk, *Microelectron. Eng.* **69**, 145 (2003).
- ⁶S. Rashkeev, K. van Benthem, S. Pantelides, and S. Pennycook, *Microelectron. Eng.* **80**, 416 (2005).
- ⁷M. Bosman, Y. Zhang, C. K. Cheng, X. Li, X. Wu, K. L. Pey, C. T. Lin, Y. W. Chen, S. H. Hsu, and C. H. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 103504 (2010).
- ⁸O. Sharia, A. A. Demkov, G. Bersuker, and B. H. Lee, *Phys. Rev. B* **77**, 085326 (2008).
- ⁹L. Q. Zhu, N. Barrett, P. Jégou, F. Martin, C. Leroux, E. Martinez, H. Grampeix, O. Renault, and A. Chabli, *J. Appl. Phys.* **105**, 024102 (2009).
- ¹⁰L. Lin and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 012906 (2009).
- ¹¹H. Arimura, R. Haight, S. L. Brown, A. Kellock, A. Callegari, M. Copel, H. Watanabe, V. Narayanan, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 132902 (2010).
- ¹²L. Lin and J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **109**, 094502 (2011).
- ¹³X. Luo, G. Bersuker, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **84**, 195309 (2011).
- ¹⁴V. Narayanan, V. Paruchuri, E. Cartier, B. Linder, N. Bojarczuk, S. Guha, S. Brown, Y. Wang, M. Copel, and T. Chen, *Microelectron. Eng.* **84**, 1853 (2007).
- ¹⁵V. Paruchuri, V. Narayanan, B. Linder, S. Brown, Y. Kim, Y. Wang, P. Ronsheim, R. Jammy, and T. Chen, *VLSI Technology, Systems and Applications, 2007. VLSI-TSA 2007. International Symposium (2007)*.
- ¹⁶G. Declerck, *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium* pp. 6–10 (2005).
- ¹⁷D. Reid, C. Millar, S. Roy, and A. Asenov, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 2801 (2010).
- ¹⁸D. Reid, C. Millar, S. Roy, and A. Asenov, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 2808 (2010).
- ¹⁹S. Markov, S. Roy, and A. Asenov, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 3106 (2010).
- ²⁰A. A. Demkov, O. Sharia, X. Luo, and J. Lee, *Microelectronics Reliability* **47**, 686 (2007), 14th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM 2006).
- ²¹O. Sharia, A. A. Demkov, G. Bersuker, and B. H. Lee, *Phys. Rev. B* **75**, 035306 (2007).
- ²²P. Y. Prodhomme, F. Fontaine-Vive, A. V. D. Geest, P. Blaise, and J. Even, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 022101 (2011).
- ²³J. Gavartin and A. Shluger, *Microelectron. Eng.* **84**, 2412 (2007).
- ²⁴R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, X. Gonze, F. Giustino, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186401 (2008).
- ²⁵J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²⁶J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- ²⁷N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- ²⁸E. Engel, A. Höck, and S. Varga, *Phys. Rev. B* **63**, 125121 (2001).
- ²⁹S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- ³⁰H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- ³¹S. B. Zhang, M. L. Cohen, S. G. Louie, D. Tománek, and M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. B* **41**, 10058 (1990).
- ³²C. G. Van de Walle and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **34**, 5621 (1986).
- ³³B. R. Tuttle, *Phys. Rev. B* **70**, 125322 (2004).
- ³⁴M. Grüning, R. Shaltaf, and G.-M. Rignanese, *Phys. Rev. B* **81**, 035330 (2010).
- ³⁵G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- ³⁶X. Gonze *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
- ³⁷R. W. Godby and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1169 (1989).
- ³⁸L. Colombo, R. Resta, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **44**, 5572 (1991).
- ³⁹R. M. Martin and K. Kunc, *Phys. Rev. B* **24**, 2081 (1981).
- ⁴⁰N. Ikarashi, K. Watanabe, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **62**, 15989 (2000).
- ⁴¹N. Ikarashi, K. Watanabe, and Y. Miyamoto, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 495 (2003).
- ⁴²P. Donnadieu, E. Blanquet, N. Jakse, and P. Mur, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5574 (2004).
- ⁴³D. Fischer, A. Curioni, S. Billeter, and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 012101 (2006).
- ⁴⁴F. Giustino, P. Umari, and A. Pasquarello, *Microelectron. Eng.* **72**, 299 (2004).
- ⁴⁵*CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005).
- ⁴⁶M. Cho, J. Park, H. B. Park, C. S. Hwang, J. Jeong, and K. S. Hyun, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 334 (2002).
- ⁴⁷M. Cho, H. B. Park, J. Park, S. W. Lee, C. S. Hwang, G. H. Jang, and J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5503 (2003).
- ⁴⁸J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, S. L. Stoll, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Ritala, and M. Leskelä, *J. Mater. Chem.* **15**, 2271 (2005).
- ⁴⁹J. Kwon and Y. J. Chabal, *J. Appl. Phys.* **107**, 123505 (2010).
- ⁵⁰A. B. Mukhopadhyay, J. F. Sanz, and C. B. Musgrave, *Phys. Rev. B* **73**, 115330 (2006).

- ⁵¹Th Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, and J. G. Ángyán, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3833 (1999).
- ⁵²K. Tapily, J. E. Jakes, D. S. Stone, P. Shrestha, D. Gu, H. Baumgart, and A. A. Elmustafa, *J. Electrochem. Soc.* **155**, H545 (2008).
- ⁵³P. W. Peacock and J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057601 (2004).
- ⁵⁴J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 016501 (2008).
- ⁵⁵See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.86.085320> for the two references interfaces' cell structures and atomic positions.
- ⁵⁶A. L. Shluger, K. P. McKenna, P. V. Sushko, D. M. Ramo, and A. V. Kimmel, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17**, 084004 (2009).
- ⁵⁷R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B* **22**, 3021 (1980).
- ⁵⁸J. D. Dow and D. Redfield, *Phys. Rev. B* **5**, 594 (1972).
- ⁵⁹T. Tan, Z. Liu, H. Lu, W. Liu, F. Yan, and W. Zhang, *Appl. Phys. A* **97**, 475 (2009).
- ⁶⁰M. C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J.-L. Rouvière, *J. Appl. Phys.* **101**, 054101 (2007).
- ⁶¹O. Renault, N. T. Barrett, D. Samour, and S. Quiais-Marthon, *Surf. Sci.* **566–568**, 526 (2004).
- ⁶²E. Bersch, M. Di, S. Consiglio, R. D. Clark, G. J. Leusink, and A. C. Diebold, *J. Appl. Phys.* **107**, 043702 (2010).
- ⁶³M. Charbonnier, C. Leroux, V. Cosnier, P. Besson, E. Martinez, N. Benedetto, C. Licitra, N. Rochat, C. Gaumer, K. Kaja *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 1809 (2010).
- ⁶⁴T. Nabatame, A. Ohi, and T. Chikyow, *10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT 2000)* (IEEE, Piscataway, NJ, 2010), pp. 986–989.
- ⁶⁵K. Kita and A. Toriumi, *IEEE Proc. Intl. Electron Devices Meeting (IEDM 2008)* (IEEE, Piscataway, NJ, 2008), pp. 1–4.
- ⁶⁶J. Adam and M. D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **12**, 951 (1959).
- ⁶⁷X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 233106 (2002).

REFERENCES

- [1] N. Richard, « *Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel* », manuscrit de thèse soutenue le 19 octobre 2001 à l'Université de Marne-la-Vallée.
- [2] A. Hémerlyck, « *Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : théorie de la fonctionnelle de la densité et Monte Carlo Cinétique* », manuscrit de thèse soutenue le 22 janvier 2008 à l'université Paul Sabatier (Toulouse), disponible sur thesesups.ups-tlse.fr/532/ .
- [3] C. Mastail, « *Modélisation et simulation du dépôt d'oxyde à forte permittivité par la technique du Monte Carlo Cinétique* », manuscrit de thèse soutenue le 09 décembre 2010 à l'université Paul Sabatier (Toulouse), disponible sur thesesups.ups-tlse.fr/989/ .
- [4] S. Girard, « *Propriétés des défauts ponctuels à l'origine de la dégradation des fibres optiques et verres à base de silice en environnement radiatif* », Habilitation à Diriger des Recherches soutenue le 25 juin 2010 à l'Université Jean Monnet (Saint-Etienne, France).
- [5] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang, et E. Garfunkel, « *Silanone (Si=O) on Si(100): intermediate for initial silicon oxidation* », Phys. Rev. B **66**, 161315(R) (2002).
- [6] <http://www.etsf.eu>
- [7] www.sax-project.org; <http://qe-forge.org/gf/project/sax-project/>; L. Martin-Samos et G. Bussi, « *SaX: An open source package for electronic-structure and optical-properties calculations in the GW approximation* », Comp. Phys. Comm. **180**, 1416 (2009).
- [8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari et R. M Wentzcovitch, « *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials* », J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [9] Voir les détails du projet sur <http://projects.laas.fr/ATOMCAD/Project.html> .
- [10] Voir les détails du projet sur inac.cea.fr/L_SIM/LN3M/ .
- [11] Pour l'édition 2012 : <http://www.sio2-2012.u-psud.fr/> .
- [12] Voir programme détaillé sur <http://www.mrs.org/s07-program-h/> .
- [13] <http://www.cbp.ens-lyon.fr/tiki-index.php?page=28-30+septembre+2009> .
- [14] fmr2012.sciencescong.org .
- [15] M. Raine, « *Etude de l'effet de l'énergie des ions lourds sur la sensibilité des composants électroniques* », manuscrit de thèse soutenue le 27 septembre 2011 et disponible sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00647328>.
- [16] P. A. Packan, « *Pushing the limits* », Science **285**, 2079 (1999).
- [17] M. T. Bohr, R.S. Chau, T. Ghani et K. Mistry « *The High- κ solution* » IEEE SPECTRUM, October 2007 issue, disponible sur spectrum.ieee.org.
- [18] G. D. Wilk et D. A. Muller, « *Correlation of annealing effects on local electronic structure and macroscopic electrical properties for HfO₂ deposited by atomic layer deposition* », App. Phys. Lett. **83**, 3984 (2003).
- [19] S. M. George, A. W. Ott et J. W. Klaus, « *Surface Chemistry for Atomic Layer Growth* », J. Phys. Chem. **100**, 13121 (1996); Z. Xu, M. Houssa, S. D. Gendt et M. Heyns « *Polarity effect on the*

temperature dependence of leakage current through HfO₂/SiO₂ gate dielectric stacks », App. Phys. Lett. **80**, 1975 (2002).

[20] Présentation «*Nanoelectronics and More-than-Moore at IMEC*» de Marc Heyns (IMEC) à la conférence «2011 International Conference on Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics». Disponible sur <http://www.nist.gov/pml/div683/conference/upload/Heyns.pdf>.

[21] K. Ahmed et K. Schuegraf, «*Transistor Wars*» SPECTRUM, November 2011 issue, disponible sur spectrum.ieee.org.

[22] www.itrs.net/links/2011ITRS/Home2011.htm

[23] K. Takakura, H. Ohyama, A. Ueda, M. Nakabayashi, K. Hayama, K. Kobayashi, E. Simoen, A. Mercha et C. Claeys, «*Recovery behaviour resulting from thermal annealing in n-MOSFETs irradiated by 20 MeV protons*», Semicond. Sci. Technol. **18**, 506 (2003).

[24] <http://www-lmj.cea.fr/>

[25] <http://www.iter.org/>

[26] L. Skuja, «*Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*» Journal of Non-Crystalline Solids **239**, 16 (1998).

[27] J. L. Bourgade, A. E. Costley, R. Reichle, E. R. Hodgson, W. Hsing, V. Glebov, M. Decretton, R. Leeper, J. L. Leray, M. Dentan, T. Hutter, A. Moroño, D. Eder, W. Shmayda, B. Brichard, J. Baggio, L. Bertalot, G. Vayakis, M. Moran, T. C. Sangster, L. Vermeeren, C. Stoeckl, S. Girard et G. Pien «*Diagnostic components in harsh radiation environments: Possible overlap in R&D requirements of inertial confinement and magnetic fusion systems*», Rev. Sci. Instrum. **79**, 10F304 (2008).

[28] S. Girard, L. Mescia, M. Vivona, A. Laurent, Y. Ouerdane, C. Marcandella, F. Prudeniano, A. Boukenter, T. Robin, P. Paillet, V. Goiffon, B. Cadier, M. Cannas et R. Boscaino «*Coupled experiment/simulation approach for the design of radiation-hardened rare-earth doped optical fibers and amplifiers*», 12th RADECS Conference Proceedings 305 (2011).

[29] www.ixfiber.com

[30] R. M. Martin, «*Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*», Cambridge University Press (2004).

[31] P. Hohenberg et W. Kohn, «*Inhomogenous Electron Gas*», Phys. Rev. **136**, B864 ((1964).

[32] W. Kohn, et L.J. Sham, «*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*», Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965).

[33] W. Kohn, «*Electronic and Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals*», Nobel Lecture 28 January 1999.

[34] www.aps.org

[35] S. Redner «*Citation Statistics from 110 years of Physical review*» Physics Today **58** (6), 49 (2005).

[36] G. Kresse et J. Furthmüller, «*Efficient iterative scheme for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*», Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996); G. Kresse et D. Joubert, «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method», *ibid.* **59**, 1758 (1999).

[37] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, et

J.W. Zwanziger, « *Abinit: First principles approach to material and nanosystem properties* », *Comp. Phys. Comm.* **180**, 2582 (2009).

[38] M. van Schilfgaarde, Takao Kotani et S. Faleev, « *Quasiparticle Self-Consistent GW Theory* », *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226402 (2006).

[39] A. D. Becke, « *A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories* », *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).

[40] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, « *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density* », *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

[41] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations* », *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).

[42] J. Heyd, G. E. Scuseria, et M. Ernzerhof, « *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential* », *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).

[43] J. Heyd et G. E. Scuseria, « *Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional* », *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).

[44] M. J. Lucero, T. M. Henderson et G. E. Scuseria, « *Improved semiconductor lattice parameters and band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional* », *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 145504 (2012).

[45] W. Hanke et L. J. Sham, « *Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor* », *Phys. Rev. B* **21**, 4656 (1980).

[46] G. Strinati, « *Dynamical Shift and Broadening of Core Excitons in Semiconductors* », *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1519 (1982).

[47] G. Strinati, « *Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors* », *Phys. Rev. B* **29**, 5718 (1984).

[48] L. D. Landau et E. M. Lifschitz, « *Statistical Physics Part II* », Pergamon, Oxford, 1980

[49] R. D. Mattuck, « *A guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem* », Dover Publications, 1992.

[50] H. Lehmann « *Über Eigenschaften von Ausbreitungsfunktionen und Renormierungskonstanten quantisierter Felder* » *Nuovo Cimento* **11**, 342 (1954).

[51] L. Hedin « *New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem* », *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).

[52] M. Rohlfing et S. G. Louie « *Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators* », *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2312 (1998).

[53] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole et G. Onida, « *Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors* », *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4510 (1998).

[54] V. Olevano et L. Reining, « *Excitonic Effects on the Silicon Plasmon Resonance* », *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5962 (2001).

[55] T. Tamura, S. Ishibashi, S. Tanaka, M. Kohyama et Ming-Hsien Lee, « *First-principles analysis of the optical properties of structural disorder in SiO₂ glass* », *Phys. Rev. B* **77**, 085207 (2008).

[56] G. Onida, L. Reining et A. Rubio, « *Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches* », *Rev. Mod. Phys.* **74**, 689 (2002).

-
- [57] E. A. Irene, « *Silicon Oxidation Studies: Some Aspects of the Initial Oxidation Regime* », Journal of the Electrochemical Society **125**, 1708 (1978).
- [58] H. Z. Massoud, J. D. Plummer et E. A. Irene, « *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants* », Journal of the Electrochemical Society **132**, 1745 (1985).
- [59] H. Z. Massoud, J. D. Plummer et E. A. Irene, « *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime: I. Experimental Results* », Journal of The Electrochemical Society **132**, 2685 (1985).
- [60] H. Z. Massoud, J. D. Plummer et E. A. Irene, « *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime: II. Physical Mechanisms* », Journal of the Electrochemical Society **132**, 2693 (1985).
- [61] Alain Estève, « *Modélisation et simulation multi-niveaux de l'oxydation thermique du silicium Si(100): de l'échelle atomique au continuum* », manuscrit de thèse soutenue en 2000 à l'université Paul Sabatier (Toulouse).
- [62] J. Li, « *AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer* », Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **11**, 173 (2003).
- [63] Guillaume Mazaleyrat, « *Modélisation de la croissance des oxydes à fortes permittivités : simulation Monte-Carlo Cinétique* », manuscrit de thèse soutenue le 9 février 2006 à l'université Paul Sabatier (Toulouse), disponible sur tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/84/82/PDF/These_Mazaleyrat_v3.pdf.
- [64] Léonard Jeloaiça, « *Etude ab initio des mécanismes réactionnels dans la phase initiale du dépôt par couches atomiques des oxydes à moyenne et forte permittivité* », manuscrit de thèse soutenue le 9 février 2006 à l'université Paul Sabatier (Toulouse), disponible sur tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/11/00/50/PDF/These_Leonard_Complete2.pdf.
- [65] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, et R. A. van Santen, « *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations* », Phys. Rev. Lett. **64**, 1955 (1990).
- [66] P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler, « *Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems* », Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996); J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, J. J. A. García, P. Ordejón, et D. Sánchez-Portal, « *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation* », J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [67] Layla Martin-Samos, « *Etude ab-initio des auto-défauts et des mécanismes d'auto-diffusion dans un verre de silice* », manuscrit de thèse soutenue le 30 novembre 2004 à l'université de Cergy Pontoise.
- [68] P. V. Shushko, S. Mukhopadhyay, A. S. Mysovsky, V. B. Sulimov, A. Taga, et A. L. Shluger, « *Structure and properties of defects in amorphous silica: New insights from embedded cluster calculations* », J. Phys.: Condens. Matter. **17**, 2115 (2005).
- [69] A. Appleton, T. Chiranjivi et M. Jafaripour dans « *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces* », édité par S. T. Pantelides (Pergamon Press, New York, 1978).
- [70] S. T. Pantelides et W. A. Harrison, « *Electronic structure, spectra, and properties of 4:2-coordinated materials. I. Crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂* », Phys. Rev. B **13**, 2667 (1976).
- [71] D. L. Griscom, « *The electronic structure of SiO₂: A review of recent spectroscopic and theoretical advances* », J. Non-Cryst. Solids **24**, 155 (1977).
- [72] P.W. Anderson, « *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices* », Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

-
- [73] « *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology* », édité par G. Pacchioni, L. Skuja et D.L. Griscom (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000), Vol.2, p. 73-117 et p 117-161.
- [74] M. Balog, M. Schieber, M. Michiman, et S. Patai, « *Chemical vapor deposition and characterization of HfO₂ films from organo-hafnium compounds* » *Thin Solid Films* **41**, 247 (1977).
- [75] K. Xiong et J. Robertson, « *Point defects in HfO₂ high K gate oxide* », *J. Microelec. Eng.* **80**, 408 (2005).
- [76] A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, et R. M. Nieminen, « *Vacancy and interstitial defects in hafnia* », *Phys. Rev. B* **65**, 174117 (2002).
- [77] J.L. Gavartin, A. Shluger, A.S. Foster et G. Bersuker, « *The role of nitrogen-related defects in high-k dielectric oxides: Density-functional studies* », *J. Applied Phys.* **97**, 053704 (2005).
- [78] G. Shang, P. W. Peacock et J. Robertson, « *Stability and band offsets of nitrogenated high-dielectric-constant gate oxides* », *Applied Phys. Lett.* **84**, 106 (2004).
- [79] K. Tse et J. Robertson, « *Defect passivation in HfO₂ gate oxide by fluorine* » *Applied Phys. Lett.* **89**, 142914 (2006).
- [80] W. Chen, Q.-Q. Sun, S.-J. Ding, D. W. Zhang et L.-K. Wang, « *First principles calculations of oxygen vacancy passivation by fluorine in hafnium oxide* », *Applied Phys. Lett.* **89**, 152904 (2006).
- [81] O. Renault, N. T. Barrett, D. Samour et S. Quiais-Marthon, « *Electronics of the SiO₂/HfO₂ interface by soft X-ray photoemission spectroscopy* », *Surf. Sci.* **566–568**, 526 (2004).
- [82] E. Bersch, M. Di, S. Consiglio, R. D. Clark, G. J. Leusink et A. C. Diebold, « *Complete band offset characterization of the HfO₂/SiO₂/Si stack using charge corrected x-ray photoelectron spectroscopy* », *J. Appl. Phys.* **107**, 043702 (2010).

Simulation depuis l'échelle atomique pour le durcissement des composants électroniques et optoélectroniques

Résumé - Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches présente les études que j'ai effectuées depuis 2002 au CEA Arpajon sur la modélisation à l'échelle atomique pour le durcissement des composants pour la microélectronique et l'optoélectronique. Lors d'une irradiation, les propriétés des matériaux constituant les composants peuvent être modifiées par la création de défauts ponctuels par déplacement atomique ou l'activation par ionisation de défauts ponctuels pré-existants générés lors de processus de fabrication des composants. L'objectif de mes études est d'obtenir une meilleure compréhension de la physico-chimie de ces défauts ponctuels à l'échelle atomique. Mon travail s'est organisé autour de trois axes : la compréhension de la création des défauts lors du processus de fabrication, la caractérisation des défauts dans les matériaux et l'impact des défauts sur les propriétés macroscopiques du composant (par exemple, ses propriétés électriques dans un composant de la microélectronique ou ses propriétés de transmission optique pour une fibre optique). Les matériaux étudiés ont été principalement des oxydes (silice, dioxyde de germanium, dioxyde d'hafnium). Pour cela, j'ai utilisé des méthodes de modélisation quantiques dites *ab initio* reposant sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité mais aussi des méthodes allant au-delà de la Fonctionnelle de la Densité comme les méthodes de perturbation à plusieurs corps et des méthodes permettant d'atteindre de plus grandes échelles comme les méthodes Monte Carlo Cinétique, pour lesquelles des codes spécifiques ont dû être développés. Ce document contient donc mon CV détaillé, une synthèse des études réalisées, les perspectives de recherche, ainsi qu'une sélection de certaines de mes publications.

Mots-clés - *ab initio*, microélectroniques, fibres optiques, défauts, radiations.

Modelling from the atomic scale for the hardening of electronic and optoelectronic components.

Abstract - This document written to obtain the French accreditation to supervise research presents the studies I conducted at CEA Arpajon since 2002 on the atomic scale modelling for the hardening of electronic and optoelectronic components. During an irradiation, the properties of materials of the components could be modified by the creation of point defects or by the activation of point defects generated during the manufacturing process. The aim of my studies is to obtain a better understanding of the physical and chemical properties of these point defects at the atomic scale. My work is organized in three parts: the study of the generation of defects during the manufacturing process, the characterization of defects in bulk materials and the consequences for the presence of point defects on the macroscopic properties of a component (such as electrical properties for microelectronic components or transmission properties for fiber optics). Studied materials are mostly oxides (silica, hafnia, Germania). For these studies, I used quantum chemistry methods such as first principles calculations in the framework of Density Functional Theory, but also methods going beyond Density Functional Theory such as Many Body Perturbation Theory or methods on larger time and length scale such as Kinetic Monte Carlo, for which specific codes have been developed. This document contains my resume, a sum-up of the studies I did, future research and a selection of publications.

Keywords - *ab initio*, microelectronics, optical fibers, defects, radiation.