



Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur

Pierre-Yves Prodhomme

► **To cite this version:**

Pierre-Yves Prodhomme. Etude ab initio des alignements de bandes dans les empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. INSA de Rennes, 2008. Français. <tel-00639024>

HAL Id: tel-00639024

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00639024>

Submitted on 7 Nov 2011

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.

N° d'ordre : D 08 - 04

THÈSE

présentée

devant l'**Institut National des Sciences Appliquées de Rennes**

en vue de l'obtention du

DOCTORAT

spécialité : Physique - Optoélectronique

par **Mr Pierre-Yves Prodhomme**

Intitulé : **Étude *ab initio* des alignements de bandes
dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur**

Directeur de Thèse : Pr Even Jacky

Date, heure et lieu de soutenance : 20/06/08, à 10h30, à Grenoble

Membres du jury

Blaise Philippe Docteur au CEA/Léti-Minatec, Grenoble

Even Jacky Professeur à l'INSA, Rennes

Jancu Jean-Marc Professeur au LPN (CNRS), Marcoussis

Rignanèse Gian-Marco Professeur à l'UCL, Louvain-la-Neuve (Belgique)

Rossel Christophe Docteur à IBM research GmbH, Zurich (Suisse)

« La raison peut être bonne conseillère, elle a toutefois besoin d'être exercée comme on exerce ses muscles avant une difficile randonnée. Apprenez à ne pas vous laisser berner ! »

Georges Charpak

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au CEA/Léti-Minatec.

Mes premières pensées vont à mon maître Jedi de l'*ab initio*, Philippe Blaise qui m'a supporté et encouragé pendant ces 3 années, et qui a été un excellent enseignant. Le temps que nous avons passé ensemble à partager nos points de vue nous a permis de nouer une relation de confiance et d'amitié qui je l'espère se poursuivra au delà de la thèse. Je tiens en particulier à le remercier pour la qualité de ses explications, pour sa disponibilité et pour sa gentillesse.

Je remercie Freescale et l'ANRT pour avoir financé ce travail de thèse, et en particulier merci à Chris Hobbs et à Andreas Wild pour leurs encouragements, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et pour le temps précieux qu'ils ont pu m'accorder.

Je remercie mon directeur de thèse Jacky Even pour avoir suivi mon travail, pour ses précieux conseils, et pour ses remarques pertinentes.

Pour son aide sur les questions théoriques, pour son soutien, et pour les très bons restaurants de Louvain-La-Neuve je remercie Gian-Marco Rignanèse, qui avec Jean-Marc Jancu en plus m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie pour les différentes remarques qui ont permis d'améliorer le fond et la forme de ce manuscrit. J'ai aussi été honoré de la présence de Christophe Rossel d'IBM Zurich dans mon jury de thèse, et je l'en remercie.

Merci à Leonardo Fonseca du Werner von Braun Center for Advanced Research, Campinas, Brésil, d'avoir largement partagé ses connaissances avec moi et de m'avoir éclairé sur le thème de recherche pouvant être approfondi.

Je remercie l'équipe du service informatique et en particulier Bernard Thomas de m'avoir permis de profiter d'un cluster de processeurs sans lequel ma thèse n'aurait jamais pu être ce qu'elle est.

Je remercie l'ensemble des chercheurs du labo LSCDP avec lesquelles j'ai passé 3 années très agréables, qui m'ont enrichi professionnellement et personnellement. Je remercie dans l'ordre des bureaux François De Crécy, François Triozon, Sylvain Barraud, Pierrette Rivalin, Pascal Scheblin, Olga Cueto, Gilles Le Carval et Jean Charles Barbé pour le partage de leurs connaissances et pour nos multiples discussions. Je remercie notre sympathique chef de labo, Fabien Boulanger, pour son enthousiasme. En général je les remercie tous pour leurs sympathies.

Je remercie évidemment mes co-bureaux, Erwan Dornel pour son grain de folie et sa bonne humeur, pour sa mémoire de poisson rouge qui m'a permis de me sentir moins seul ; Daniel Girardeau-Montaut pour son côté écolo et pour ses conseils d'informaticien, Marie-Anne Jaud pour sa bonne humeur, pour sa guitare et pour sa tasse vache. Je remercie aussi l'unique Stéphane Koffel pour son conservatisme anticonformiste (merci pour les poches sur-mesures, pour les casquettes de trappeurs, pour Windob, etc...), Sébastien Martinie pour son côté Marseillais et pour avoir partagé le bureau de Stéphane, Fabien Fontaine-Vive pour sa fontaine *ab initio* et pour son humeur joviale. Merci à Olivier Bonno et Emmanuelle Sarrazin pour m'avoir aidé à combler mes lacunes en informatique. A tous, merci pour l'ambiance et les pauses café sur la terrasse ou dans la salle de jeu.

Spéciale dédicace à Claude Cohen-Tannoudji pour son enseignement de la mécanique quantique, tome 1 & 2. E.K.U. Gross pour l'enseignement de la théorie Many Body.

Enfin, je remercie mes parents, ma famille, mes amis scientifiques ou non, mes amis du GUC athlétisme, et j'ai une pensée particulière pour mon amie Gaëlle Le Calvé qui m'a apporté son soutien et ses encouragements, surtout pendant la période délicate de la rédaction.

Table des matières

1	Introduction	9
2	Alignement des niveaux d'énergie aux interfaces	15
2.1	Introduction	15
2.2	Les modèles d'alignements de bandes	15
2.2.1	Modèle Schottky et Mott	15
2.2.2	Modèle de Bardeen : niveau de neutralité de charge, CNL (charge neutrality level)	16
2.2.3	Modèle de l'affinité électronique	17
2.2.4	Règle de l'anion commun (common anion rule)	18
2.2.5	Modèle du niveau de neutralité de charge, CNL (suite 1)	18
2.2.6	Modèle de liaisons fortes	19
2.2.7	Modèle de neutralité de charges CNL (suite 2)	20
2.2.8	Modèle de neutralité de charges : polarisation de liaison chimique (suite 3)	20
2.2.9	Conclusion	21
2.3	Mesures expérimentales	21
2.3.1	Caractérisation électrique	22
2.3.2	XPS, UPS	25
2.3.3	Conclusion	26
2.4	Méthodes <i>ab initio</i>	26
2.4.1	La méthode PDOS	26
2.4.2	La méthode Van de Walle et Martin	28
2.4.3	Conclusion	29
2.5	Conclusion du chapitre	29
3	Méthode <i>ab initio</i> : cadre de la DFT	31
3.1	Historique de la DFT	31
3.1.1	Méthode de Thomas Fermi	32
3.1.2	Théorème de Hohenberg et Kohn	33
3.1.3	Approche Kohn-Sham	34
3.1.4	Autre méthode atomistique	36
3.2	Méthode du pseudopotentiel et bases numériques	36
3.2.1	Pseudopotentiel	36
3.2.2	Définition des bases de calculs	41
3.3	Optimisation de structure	44
3.3.1	Calcul des Forces	44
3.3.2	Dynamique moléculaire	44
3.3.3	Autres méthodes de minimisation des Forces	45

3.4	Les calculateurs	46
3.5	Conclusion	46
4	Au-delà de la DFT, l'approximation GW	49
4.1	De la théorie à N corps à la correction GW	49
4.1.1	Introduction	49
4.1.2	Fonction de Green pour la théorie à <i>N-corps</i>	50
4.2	Équations d'Hedin	51
4.2.1	Introduction de l'opérateur de Self-Energy	51
4.2.2	Évaluation de l'opérateur Self-Energy Σ	52
4.2.3	Fonction diélectrique inverse ϵ^{-1} et fonction vertex Γ	53
4.2.4	L'équation de Dyson	54
4.3	Les quasi-particules	54
4.3.1	Forme spectrale de la fonction de Green	54
4.3.2	Équation de "Schrödinger" des quasi-particules	55
4.4	Approximation GW et Applications	55
4.4.1	Introduction	55
4.4.2	Mise en forme des opérateurs pour le calcul numérique de la correction	57
4.4.3	Correction des énergies	58
4.5	Évaluation des approximations dans le formalisme <i>GW</i>	61
4.5.1	Pour un semiconducteur, le silicium.	61
4.5.2	Pour un métal, l'aluminium	62
4.5.3	Pour un isolant le HfO_2	62
4.5.4	Choix du niveau d'approximation dans le formalisme GW	63
4.6	Conclusion	64
5	Étude <i>ab initio</i> des matériaux de l'empilement MOS	65
5.1	Introduction aux matériaux de la microélectronique	65
5.2	Étude des oxydes	66
5.2.1	HfO_2	67
5.2.2	HfO_2 monoclinique	70
5.2.3	SiO_2	76
5.3	Autres matériaux	77
5.3.1	Silicium	77
5.3.2	Les métaux	77
5.4	Conclusion	80
6	Empilements et alignements de bandes	81
6.1	Évaluation des quantités associées au dipôle	81
6.1.1	Définition du dipôle en électrostatique classique	81
6.1.2	Caractérisation du dipôle à l'échelle atomique : Méthodologie	83
6.1.3	Rôle de la zone de déplétion dans le dipôle interfacial	84
6.2	Comparaison des résultats de simulation <i>ab initio</i> avec les mesures expérimentales.	86
6.2.1	Mesures C-V	86
6.2.2	Extraction des barrières d'énergies par mesures IPE le long des empilements	87

6.2.3	Discussion sur les dipôles introduits dans les modèles de la microélec- tronique	87
6.3	Méthode de VdW&M	88
6.3.1	Référence des énergies dans la méthode de VdW&M	88
6.3.2	Choix des codes	88
6.3.3	Adaptation de la méthode de VdW&M	89
6.3.4	Potentiel et Énergie	89
6.3.5	correction GW	91
6.4	Technique de construction d'empilements : Modélisation structurale des empile- ments	92
6.5	Analyse des alignements de bandes : Application de la méthode pour des empile- ments de matériaux à gap	94
6.5.1	Empilement Si/SiO ₂	94
6.5.2	Empilement SiO ₂ /HfO ₂	97
6.6	Conclusion	99
7	Application de la méthodologie aux interfaces métal-oxyde	101
7.1	Introduction	101
7.2	Empilement TiN/oxyde	103
7.2.1	TiN/HfO ₂	103
7.2.2	TiN(111)/SiO ₂	105
7.2.3	Tendance observée pour les empilements TiN/oxyde	106
7.3	Étude de différents métaux à base de Tungstène sur HfO ₂	115
7.3.1	Construction des structures	115
7.3.2	Tendances sur les offsets pour les empilements d'alliage de tungstène sur HfO ₂	120
7.4	Synthèse	123
7.5	Recommandations pour de futurs travaux sur l'estimation d'offset	124
7.6	Conclusion	125
8	Conclusion et Perspectives	127
9	Annexes	129
9.1	Equation de Schrödinger à N -corps	129
9.1.1	Introduction	129
9.1.2	L'Hamiltonien du système	129
9.1.3	L'approximation de Born Oppenheimer	130
9.2	Introduction à la théorie à N -corps	131
9.2.1	Les opérateurs créations et annihilation	131
9.2.2	Représentation de Schrödinger, d'Heisenberg , ou d'interaction	132
9.3	Introduction à la fonction de Green à 1 corps	135
9.4	Cristal et zone de Brillouin	135
9.5	Charge d'espace	136

1 Introduction

Motivations

L'augmentation de la complexité des circuits intégrés poursuit son rythme effréné depuis plus de 30 ans, guidé par la célèbre loi de Moore. En effet Gordon Moore, l'un des fondateurs d'Intel, annonçait en 1975 le doublement du nombre de transistors intégrés dans un processeur tous les deux ans. Les transistors à effet de champs métal-oxyde-semiconducteur MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) sont les composants de base de la microélectronique. La réduction constante de la taille des transistors s'est faite grâce à l'amélioration des procédés de fabrication (par exemple l'amélioration des procédés de lithographie : finesse de gravure inférieure à la longueur d'onde, 193 nm) permettant de diviser la longueur des transistors par 1,4 à chaque noeud technologique (\Leftrightarrow chaque génération de processeur). Le noeud technologique correspond approximativement à la longueur de canal du transistor, représenté sur la figure 1.1. Pour l'année 2008, le noeud entré en production est le 45 nm .

La simplicité du fonctionnement du transistor MOS est une des raisons pour lesquelles il est devenu le composant fondamental des circuits intégrés.

Le transistor NMOS (PMOS) est constitué d'un substrat P (respectivement N) et de drain et source de type N (respectivement P). Pour un transistor NMOS, l'application d'une tension positive sur la grille du transistor agit sur les porteurs du canal, les porteurs de charge positive sont repoussés (régime de déplétion), et les porteurs de charges négatives sont attirés (régime d'inversion), permettant le passage d'un courant entre le drain et la source, le transistor est dit « passant ». Si une tension négative est appliquée sur la grille, les deux diodes entre le canal et la source et entre le canal et le drain sont « bloquées », aucun courant ne peut passer.

La basse consommation de ce dispositif a aussi contribué à son succès.

Enfin la complémentarité des transistors NMOS et PMOS permet de créer simplement des fonctions logiques. Par exemple en connectant les grilles des transistors NMOS et PMOS, l'application d'une tension sur la grille rend un transistor « passant » et l'autre « bloqué », créant ainsi une fonction « inverseur ». Cette complémentarité permet de créer des fonctions logiques et sert à désigner l'ensemble des composants de la microélectronique fabriqués selon cette technologie : CMOS pour complementary-métal-oxyde-semiconducteur.

L'ITRS¹ est l'organisme qui indique les voies de recherche à explorer pour réduire la taille des CMOS et améliorer les performances des futures générations de processeurs (MPU/CPU) et de mémoires (flash et DRAM). La miniaturisation des dispositifs étant limitée par la dimension physique de la matière (distance interatomique $\sim 0,3\text{ nm}$), l'ITRS réfléchit déjà à l'élargissement de la loi de Moore par la miniaturisation et l'intégration des technologies interagissant avec les dispositifs de la microélectronique. Cette vue plus globale de la miniaturisation est désignée sous l'appellation « More than Moore ».

Cette thèse s'inscrit dans la problématique de la poursuite de la loi de Moore. La réduction des dimensions entraîne des problèmes de fonctionnement. D'une part lorsque la longueur du

1. <http://www.itrs.net/>

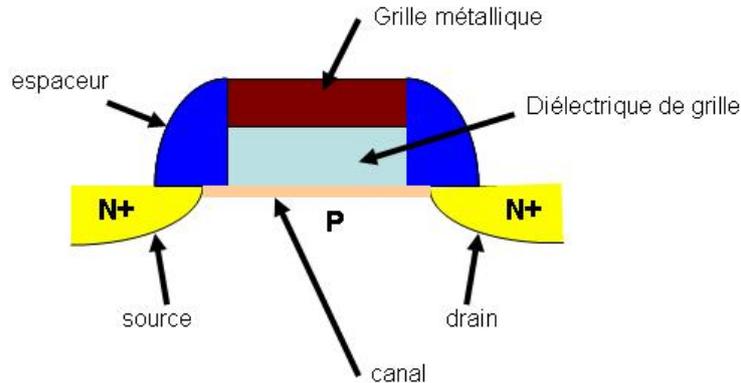


FIGURE 1.1: Représentation schématique d'un transistor NMOS (métal-oxyde-semiconducteur).

canal est diminuée il est nécessaire de réduire l'épaisseur du diélectrique de grille pour éviter les effets de canaux courts (« short channel effects ») et conserver le contrôle de la grille sur le canal. Cependant la diminution du diélectrique de grille SiO_2 (ou nitrure d'oxyde de silicium pour les applications basses consommations) au-dessous de 1 nm , c'est à dire pour les générations de transistor sub- 45 nm , entraîne un courant de fuite trop important à travers l'oxyde. La solution adoptée est alors de remplacer le SiO_2 (ou le nitrure d'oxyde de silicium) par un matériau à forte permittivité dit matériau « high-K », permettant de conserver le contrôle de la grille sur le canal tout en ayant une épaisseur de diélectrique suffisante pour empêcher la fuite de courant à travers l'oxyde. On introduit alors la notion d'épaisseur équivalente d'oxyde de silicium, EOT (« equivalent oxide thickness ») qui correspond à l'épaisseur d'oxyde de silicium qui fournirait la même capacité que le matériau high-K d'épaisseur $t_{\text{high-K}}$

$$EOT = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{high-K}}} t_{\text{high-K}}$$

Le but est donc de trouver des matériaux avec une plus forte permittivité diélectrique statique (basse fréquence) que le SiO_2 . Le choix s'est porté sur les oxydes à base de métaux à couches d . La permittivité de ces oxydes est répartie principalement en une contribution électronique et une contribution ionique [71]. La contribution électronique provient de la polarisation du nuage électronique sous l'application d'un champ électrique alors que la contribution ionique provient du déplacement des ions, sous l'action du champ électrique.

D'une part, un atome lourd contient un nombre plus important d'électrons qu'un atome léger ainsi sa polarisation électronique est plus probable pour un champ électrique fixé, donnant lieu à une contribution électronique plus forte. D'autre part les électrons de la couche d ont tendance à se délocaliser plus facilement, donc les oxydes à base de métaux à couches d ont tendance à être plus ionique et leur polarisation est donc plus importante.

Une autre condition que doit satisfaire le matériau high-K est un offset de bandes assez important pour éviter le courant tunnel à travers l'oxyde. Pour cela il faut que le gap du matériau soit suffisamment large. Hors il existe souvent une relation de proportionnalité entre le gap et la permittivité diélectrique des matériaux. Plus le gap est faible plus la permittivité diélectrique est importante. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un matériau avec une permittivité forte sera en général un matériau ionique (étant donné le raisonnement ci-dessus), les

liaisons de ces matériaux étant plus faibles, les orbitales liantes (bandes de valence) sont peu énergétiques et donc plus proches en énergie des orbitales antiliantes (bandes de conduction) favorables à un gap plus faible [19].

Il faut donc faire un compromis pour choisir un matériau avec une permittivité diélectrique importante tout en ayant un gap du diélectrique assez important. Le matériau high-K le plus prometteur (déjà utilisé par intel dans les processeurs Penryn), et que nous avons étudié dans cette thèse, est le HfO_2 .

Il faut rappeler que si le silicium a été le matériau de base de la microélectronique, c'est aussi grâce à la qualité de l'oxyde de silicium et notamment à l'interface oxyde/silicium. Une des qualités requises pour le remplacement de l'oxyde est donc une interface de bonne qualité (sans défaut) entre le silicium et l'oxyde. Cette qualité est assurée grâce à la croissance contrôlée d'une couche interfaciale de SiO_2 . L'inconvénient de cette couche est qu'elle augmente l'EOT.

Une autre difficulté pour les transistors MOSFET sub-45nm est la déplétion de la grille en polysilicium. En effet cette déplétion n'est plus négligeable. La solution adoptée est de revenir à une grille en métal (pour les premiers transistors MOSFET une grille en Aluminium était déposée).

La difficulté pour sélectionner un métal de grille est qu'il doit respecter plusieurs conditions. Il doit offrir une stabilité thermodynamique vis à vis des budgets thermiques (~ 1000 °C) et il faut que son travail de sortie effectif sur le HfO_2 soit dans la fourchette 4-5 eV. Les métaux de transition et métaux noble sont donc considérés, ces métaux peuvent aussi être des alliages de type nitrure ou carbure.

Pour les applications haute performance HP (high performance) typiquement MPU/CPU (microprocessor unit / central processing unit), le contrôle du canal par la grille impose d'utiliser une grille en métal de type N+ ou P+. Il s'agit de trouver un ou des couples métal / oxyde qui soit co-intégrables sur silicium tout en respectant les contraintes d'une filière MOS (budget thermique, contamination, etc...). Dans les années 90 plusieurs métaux ou alliages à base de tantale ou de tungstène ont par ailleurs été introduits pour permettre le remplacement des interconnexions aluminium par des lignes de cuivre (plus conductrices, IBM / 1997). Par exemple les alliages Ta/TaN sont utilisés en micro-électronique en couche mince comme barrière à la diffusion du cuivre dans le silicium. Ces classes d'alliages déjà maîtrisées en couches minces ont ainsi été largement reprises dès le début de l'introduction des métaux pour remplacer le poly-silicium de la grille du MOSFET. D'ailleurs le premier processeur composé de transistor à base de HfO_2 , le Penrynn (par Intel en 2008) dont une coupe TEM est représentée sur la figure 1.2², comporte deux types de grille pour les NMOS et les PMOS à base de TiN, TiAlN et TaN.

Pour les applications HP, le CEA/Léti travaille actuellement sur le tungstène, et sur ces alliages (W, WN, WSi_2) afin de moduler le travail de sortie effectif.

Pour des applications basse consommation LP (low power), le contrôle du canal est moins préjudiciable au fonctionnement que pour les applications HP, et en général un travail de sortie effectif mid-gap modulé à 0,2 eV peut s'avérer suffisant en particulier pour les MOS en technologie SOI (silicon on insulator qui limite les fuites de courant du canal). Un candidat intéressant comme métal mid-gap est le TiN bien qu'il soit aussi observé P+.

2. http://www.semiconductor.com/resources/reports_database/view_device.asp?sinumber=18979

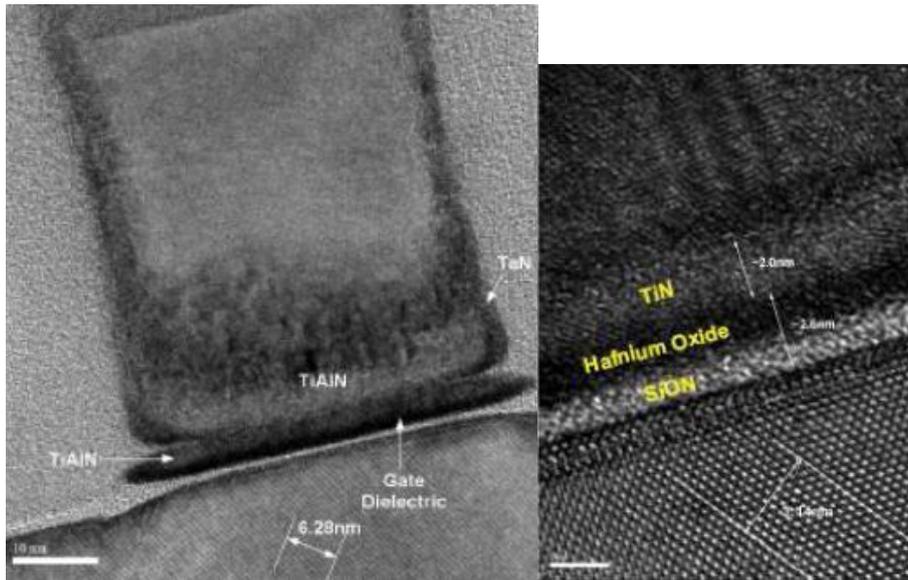


FIGURE 1.2: Représentation schématique d’une coupe TEM des MOSFETs intégrés dans le processeur Penryn, lors d’une étude reverse engineering de Semiconductor Insights Inc. . Le NMOS (gauche) et le PMOS (droite) ont deux grilles différentes, respectivement une grille TiAlN et une grille TiN.

Objectifs et organisation du manuscrit

Toutes ces modifications de l’empilement MOS mettent en avant les difficultés de compréhension des alignements de bandes entre des matériaux en contact. Les règles appliquées jusqu’alors aux matériaux de la microélectronique (règle de l’affinité électronique ou modèle de Schottky exposés dans le premier chapitre) ne suffisent plus à expliquer les décalages (ou offsets) de bandes entre les matériaux en contact. Or la connaissance de l’alignement de bandes est essentielle pour évaluer la tension de seuil qui régit le fonctionnement du transistor.

Dans un premier temps le prochain chapitre expose les principaux modèles d’alignements de bandes qui ont commencé à être élaborés dès le début de l’électronique pour essayer de prédire les barrières d’énergies entre deux matériaux en contact. Ces modèles ne sont plus suffisants et la modélisation doit prendre en compte la nature atomique et quantique des matériaux. L’objectif de ce manuscrit est donc d’évaluer la possibilité de prédire les alignements de bandes entre deux matériaux par la simulation *ab initio*.

Ainsi dans le troisième chapitre nous exposons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et également les méthodes physico-numériques qui permettent de calculer l’ensemble des propriétés physiques des matériaux. Les résultats de calculs *ab initio* en DFT reproduisent quantitativement les résultats de mesures expérimentales à quelques % (structure des matériaux, paramètres de maille, module d’Young, spectre de phonons, etc...), mais peine à évaluer les niveaux énergétiques électroniques. Cette difficulté est due à la mauvaise prise en compte des effets à N corps, et notamment aux effets de corrélation entre les électrons. L’erreur dans l’évaluation des énergies est corrigée grâce à la correction apportée par l’approximation GW exposée au quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, les théories de la DFT et de l’approximation GW sont mises

en application sur les matériaux massifs composant les empilements MOS. Les codes utilisés, Abinit et Siesta, reposant sur la théorie de la DFT, permettent de reproduire les phases de ces matériaux. L'application de l'approximation GW permet de corriger les niveaux énergétiques et, entre autres, de retrouver les gaps des semiconducteurs et des isolants simulés.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude du dipôle qui contrôle l'alignement de bandes à l'interface des matériaux en contact. Nous exposons la méthode utilisée pour évaluer les alignements de bande et nous analysons les hypothèses de mesures expérimentales et de simulation *ab initio* pour voir dans quelle mesure leurs résultats peuvent se comparer. Puis nous appliquons notre méthode sur un empilement Si/SiO₂, et sur un empilement HfO₂/SiO₂.

Au final, dans le septième chapitre, les résultats de simulation de différents empilements métal/oxyde sont exposés. Les solutions envisagées par le CEA/Léti pour le métal de grille : TiN, W, WN et WSi₂ (et WO₂ pour étudier l'effet de la contamination du tungstène par l'oxygène) sont intégrées dans les empilements simulés. Les tendances observées sur ces empilements sont en accord avec les mesures expérimentales et sont encourageantes pour la poursuite d'étude *ab initio* sur les alignements de bandes. En dernier lieu, quelques recommandations sont émises pour la poursuite d'un travail de recherche dans ce domaine. Enfin le huitième chapitre conclut ce manuscrit.

2 Alignement des niveaux d'énergie aux interfaces

2.1 Introduction

Dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique un travail fondamental est d'évaluer les barrières énergétiques présentes à l'interface entre deux matériaux.

Avant de rentrer dans le vif du sujet de thèse, il est nécessaire de faire un rapide tour d'horizon des modèles, des techniques expérimentales, et des techniques de simulation mis en place pour évaluer ces barrières et décrire la physique de l'interface.

L'étude des interfaces a été menée très tôt dans l'histoire de la microélectronique pour expliquer l'alignement des bandes d'énergies le long d'une interface. Schottky (1938) et Bardeen¹ (1947) [127, 8] ont été des pionniers et les fondateurs de la modélisation d'alignements de bandes pour les jonctions de type métal-semiconducteur. D'autres travaux théoriques ont été menés depuis, mais l'essentiel de la théorie de la microélectronique sur les alignements de bandes dans une jonction de type métal-semiconducteur découle de ces deux modèles.

2.2 Les modèles d'alignements de bandes

Les modèles d'alignements standards s'intéressèrent principalement à deux types d'empilement : métal/semiconducteur, ou semiconducteur/semiconducteur. Ces modèles ont été étendus par la suite en remplaçant le semiconducteur par un isolant (cas du transistor MOS : Métal-Oxyde-Semiconducteur).

Différents modèles établis pour estimer les alignements de bandes sont décrits en essayant de conserver un ordre chronologique.

2.2.1 Modèle Schottky et Mott

En 1938, Schottky [127] et Mott [101] établissent un modèle pour évaluer la barrière d'énergie entre un métal et un semiconducteur. Le semiconducteur et le métal sont supposés être électriquement neutres et sans aucune charge de surface. Pour illustrer ce modèle, prenons une jonction métal/semiconducteur de type N, fig. 2.1, lorsque les deux matériaux sont mis en contact, étant donné la différence de travaux de sortie, un dipôle se forme à l'interface constituée d'une charge surfacique sur le métal et d'une zone de charge d'espace s'étendant dans le semiconducteur sur une longueur $l = 10^{-4} - 10^{-6}$ cm. Cette charge d'espace entraîne une augmentation du potentiel électrostatique à la surface du semiconducteur qui est à l'origine de la courbure de bandes (le potentiel est considéré lentement variable, les électrons le voient constant localement, et la variation du potentiel peut se faire par l'ajout d'une constante qui se retrouve dans les énergies électroniques, i.e. dans les bandes) , il se forme ainsi une barrière

1. Prix Nobel 1956 pour ses travaux sur les semiconducteurs. Prix Nobel 1972 pour le développement de la théorie sur la supraconductivité

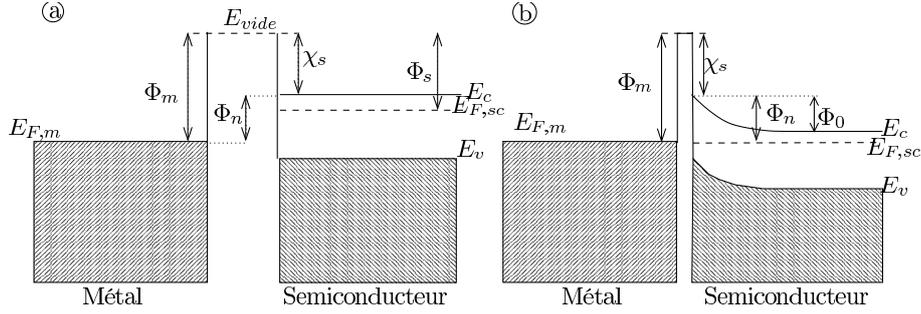


FIGURE 2.1: Diagramme de bandes schématique représentant le modèle Schottky d'alignement de bandes : a) avant contact et b) après contact, le niveau de Fermi est constant dans l'empilement (sans polarisation $V_g = 0$).

de potentiel à la surface du semiconducteur. Le champ résultant correspond au gradient du potentiel dans le semiconducteur dirigé, dans notre exemple, du semiconducteur vers le métal. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le flux d'électrons est nul c'est à dire lorsque les niveaux de Fermi sont alignés. Ainsi la courbure des bandes dépend complètement des niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur dans le vide.

$$\Phi_0 = E_{F,sc} - E_{F,m}$$

Il n'y a pas de charge dans la couche interfaciale (contrairement au modèle de Bardeen), le champ est donc nul dans cette couche (théorème de Gauss) et ainsi la barrière d'énergie Φ_n du métal vers le semiconducteur ne dépend que de l'affinité électronique du semiconducteur χ_s et du travail de sortie du métal Φ_m .

$$\Phi_n = \phi_m - \chi_s$$

2.2.2 Modèle de Bardeen : niveau de neutralité de charge, CNL (charge neutrality level)

Dans les années 40 considérant le modèle de Schottky, des jonctions métal-semiconducteur ont été élaborées en variant les métaux afin de contrôler la barrière d'énergie par le travail de sortie du métal. Il s'est alors avéré que cette barrière d'énergie était peu différente quel que soit le métal employé.

Le modèle de Schottky ne permet pas de prendre en compte l'indépendance plus ou moins prononcée de la barrière d'énergie par rapport au travail de sortie du métal. En 1947 Bardeen [8] propose alors un modèle plus complet que celui de Schottky qui permet de mieux rendre compte du comportement de l'alignement de bandes entre deux matériaux. Son modèle, basé sur les états de surface du semiconducteur dus aux états évanescents (Tamm states) [130, 132] ou aux imperfections, décrit le comportement de l'alignement, qu'il respecte ou ne respecte pas la loi de Schottky. Il explique la différence entre les mesures expérimentales et le modèle de Schottky par une carence dans le modèle de Schottky concernant la prise en compte des états de surface. En effet lorsque la quantité de ces états est suffisante à l'interface (évalué à 10^{13} /cm), leur rôle est prépondérant et l'alignement ne dépend plus alors des travaux de sortie des matériaux comme proposé par Schottky, mais plutôt d'un niveau de neutralité de

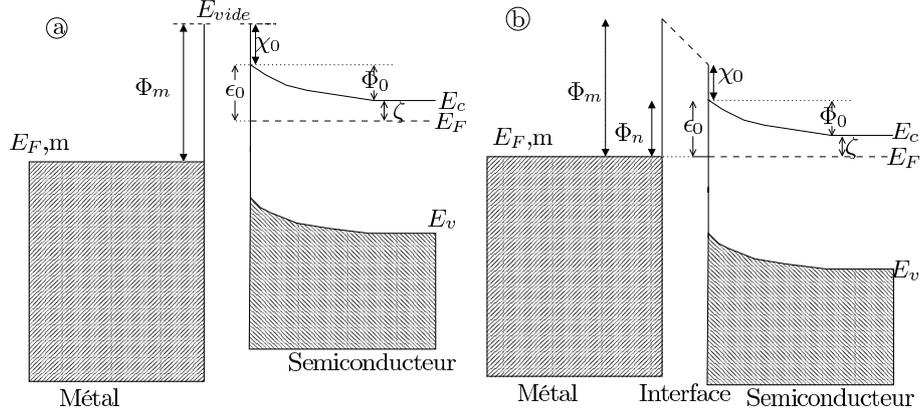


FIGURE 2.2: Diagramme schématique représentant le modèle de Bardeen. La figure a représente le diagramme de bandes du semiconducteur et du métal avant la mise en contact. A la surface du semiconducteur le nombre d'état de surface du semiconducteur est tellement dense qu'une faible variation du remplissage de ces états induit une forte variation de la déplétion. La figure b représente l'alignement de bandes après la mise en contact, le niveau de Fermi s'aligne avec le niveau de neutralité de charge ϵ_0 du semiconducteur. Le niveau de Fermi est épinglé et la barrière de potentiel ne dépend que de ϵ_0 .

charges complètement dépendant de la surface du semiconducteur. Considérant une quantité suffisante d'états à la surface du semiconducteur on peut négliger la zone de charge d'espace dans le semiconducteur, l'alignement se fait alors entre le niveau de Fermi du métal et le niveau de neutralité de charges ϵ_0 à la surface du semiconducteur. Ce niveau ϵ_0 correspond au niveau de remplissage des états de surface du semiconducteur dans le vide pour que la charge surfacique soit neutre.

Un tel alignement (cf. 2.2) donne lieu à une barrière d'énergie alors complètement indépendante du travail de sortie du métal $\phi_n = \epsilon_0$. Bien que ce modèle permette de rendre compte du phénomène d'épinglement de certains métaux sur certains semiconducteurs, Bardeen nuance son propos, en concluant qu'un épinglement n'est possible que si la quantité d'états de surface est suffisamment importante. Dans le cas d'un faible nombre d'états de surface, le contact est de type Schottky. Finalement il précise bien que ces deux types de contacts et leurs intermédiaires sont possibles.

2.2.3 Modèle de l'affinité électronique

Le plus vieux modèle d'alignement semiconducteur/semiconducteur est le modèle de l'affinité électronique [6]. Dans ce modèle un électron déplacé du vide vers le semiconducteur 1 puis vers le semiconducteur 2 et replacé dans le vide a un bilan énergétique nul. Ce modèle simpliste a permis d'évaluer correctement l'alignement de différentes hétérostructures (c'est un modèle équivalent au modèle Schottky).

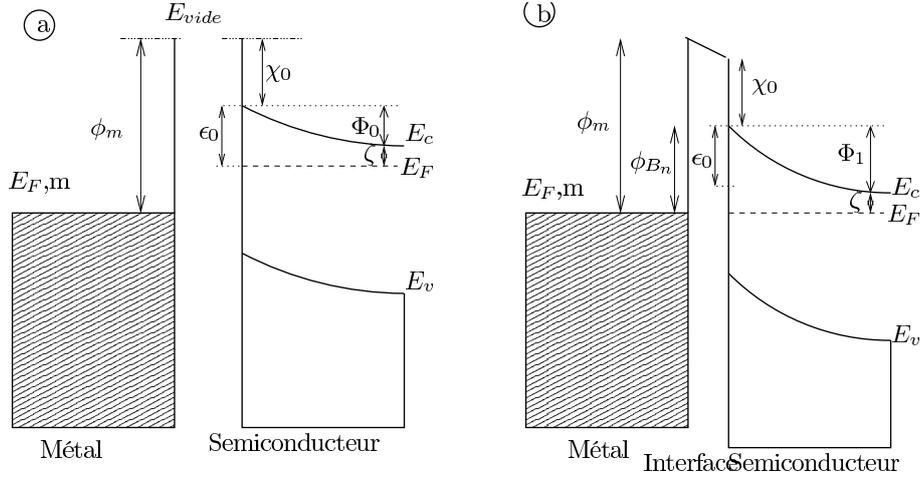


FIGURE 2.3: Diagramme de bandes schématisant le modèle CNL. Modèle entre Schottky et Bardeen (le nombre d'états de surface n'est pas suffisant pour être dans le cas du modèle de Bardeen). La zone de charge d'espace tend à équilibrer le dipôle (charge surfacique du métal + zone de charge d'espace) induit par la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur (Schottky). Les fonctions d'onde du métal occupent les états de surface disponibles du semiconducteur (Bardeen). L'équilibre est réalisé lorsque les deux dipôles s'annulent. La barrière d'énergie ϕ_{B_n} est comprise entre ϵ_0 et $\phi_m - \chi_0$.

2.2.4 Règle de l'anion commun (common anion rule)

C'est une règle qui était appliquée pour une jonction de deux matériaux composites ayant un anion en commun [96].

Cette méthode, à la mode à la fin des années 70 et au début des années 80, supposait que la bande de valence impliquait principalement les orbitales atomiques de l'anion. Les structures de bandes des deux matériaux devaient être similaires et le décalage (offset) entre les bandes de valence devait être très faible voire négligeable. Elle fut dans un premier temps appliquée avec succès à l'empilement CdTe-HgTe étudié pour ses propriétés opto-électroniques par des méthodes de simulation [51] ou expérimentale [49]. Avant que de nouvelles études, d'abord théorique [134, 136](cf. paragraphe suivant), puis expérimentale [77] par des mesures de photospectroscopie sur le CdTe-HgTe (plus fiable que les mesures précédemment menées), ne montrent que cette règle de l'anion commun n'est pas applicable à tous les matériaux.

2.2.5 Modèle du niveau de neutralité de charge, CNL (suite 1)

Pour évaluer la validité du modèle de Schottky, Kurtin *et al.*[79] introduisirent le paramètre $S = \frac{\partial \phi_n}{\partial \phi_m}$, correspondant à la variation ou à la pente (slope) de la barrière d'énergie entre le métal et le semiconducteur en fonction du travail de sortie du métal : dans le modèle de Schottky ce paramètre serait 1, et dans le modèle de Bardeen ce paramètre serait 0.

En 1965, poursuivant l'idée de Bardeen, Cowley et Sze[21] propose une méthode pour évaluer la quantité d'états de surface de plusieurs semiconducteurs, pour cela ils mettent en place un modèle dépendant de différents paramètres physiques pour évaluer la barrière d'énergie du métal vers le semiconducteur

$$\phi_{B_n} = S(\phi_m - \chi_0) + (1 - S)\epsilon_0 - \Delta\phi_n \quad (2.1)$$

où χ_0 est l'affinité électronique du semiconducteur, ϕ_m est le travail de sortie du métal, ϵ_0 le niveau de neutralité de charge du semiconducteur en partant du bas de la bande de conduction, $\Delta\phi_n$ l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'effet d'une force image. Dans ce modèle le paramètre S est évalué à partir de la relation

$$S = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + e\delta D_s} \quad (2.2)$$

où ϵ_i est la permittivité diélectrique de l'interface, e la charge de l'électron, δ l'épaisseur de l'interface, et D_s la densité de charge surfacique. Plus ϵ_i est grand, plus la charge à l'interface est écrantée, et moins la barrière dépend du niveau de neutralité de charge ϵ_0 . La figure 2.3 illustre cette formule dans le cas où $S \in]0, 1[$. Cette formule a été étendue au cas des hétérojonctions entre deux semiconducteurs. Globalement la forme est restée la même avec quelques variantes sur la quantité à calculer, le travail de sortie effectif d'un métal sur un oxyde par exemple (cas de la microélectronique).

MIGS (Metal Induced Gap States) : Etat induit par le métal dans le gap. La même année (1965) Heine [58] remet à jour la théorie sur les états évanescents dans le semiconducteur [130, 132] afin d'expliquer la hauteur de barrière entre un métal et un semiconducteur. Son analyse réfute l'hypothèse d'états dus aux imperfections de surface du semiconducteur, et précise la nature des états évanescents dans le gap du semiconducteur. Ces états sont occupés par le pan des fonctions d'onde du métal dans le semiconducteur, et sont plus connus sous le nom de MIGS (metal induced gap states). En 1984 Tersoff [135], exploitant cette idée et s'inspirant de travaux de Kohn et Rehr [117, 118], établit une façon empirique de calculer le niveau de neutralité de charge du semiconducteur, en utilisant la fonction de Green sur une cellule cristalline. Le niveau de neutralité de charge peut alors être vu pour la surface d'un semiconducteur comme l'équivalent du niveau de Fermi d'un métal.

Tersoff [134] explique l'effet des charges à l'interface qui agissent comme un dipôle qui tend à aligner les niveaux de neutralité de charge entre eux (pour deux semiconducteurs). Lorsque les états en dessous du CNL dans le semiconducteur ne sont pas remplis, ils entraînent un déficit de charge, cette déviation de la répartition de charge donne naissance à un dipôle qui tend à faire revenir le système vers l'équilibre des charges (remplissage des niveaux jusqu'au CNL), les niveaux se remplissent alors et annulent le dipôle.

Que ce soit dans le modèle de Bardeen ou dans le modèle de Heine, le mécanisme d'alignement revient au même. C'est pour cela que l'on fait rarement la distinction entre les deux. Cependant à la différence du modèle de Bardeen, d'après Heine les états MIGS (metal induced gap states) dans le semiconducteur ne sont occupés qu'une fois que le semiconducteur et le métal sont mis en contact, les ondes du métal pénètrent dans le semiconducteur.

2.2.6 Modèle de liaisons fortes

W.A. Harrison [52] développa un modèle basé sur les liaisons fortes (prédécesseur des méthodes *ab initio*) pour calculer la structure de bandes d'un matériau et les décalages de bandes entre deux matériaux [53]. Il remet en question l'idée d'un niveau de neutralité de charge du semiconducteur comme celui proposé par Heine en 1965 et repris par la suite par Tersoff,

arguant que le nombre d'états disponibles par ce biais ne pouvait créer un dipôle suffisant pour aligner le niveau de Fermi du métal et le CNL du semiconducteur. Il proposa alors de reprendre les idées de Bardeen pour expliquer l'existence d'un niveau de neutralité de charge. Les états dans le modèle de Bardeen étant créés en partie par les défauts dans le semiconducteur, cela permit à Harrison d'expliquer que le niveau de Fermi n'est pas épinglé lorsque les défauts de surface sont absents. On peut alors appliquer ce qu'il appelle l'alignement naturel c'est à dire le modèle de l'affinité électronique.

Le problème de cette méthode est que les liaisons sont modélisées par un potentiel empirique, modulé suivant les effets que l'on veut incorporer.

2.2.7 Modèle de neutralité de charges CNL (suite 2)

En 1987 Mönch [99] complète le modèle du niveau de neutralité de charges en s'appuyant sur l'idée des MIGS. Il introduit ainsi une formule empirique qui permet d'estimer le paramètre S grâce à ϵ_∞ la permittivité diélectrique optique du matériau

$$S = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_\infty - 1)^2}, \quad (2.3)$$

Mönch introduit cette relation empirique, en arguant que δD_s , déterminé par la moyenne du bandgap est reliée à la polarisabilité ϵ_∞ du semiconducteur. Cependant la tendance résultant de cette relation va à l'encontre de la tendance du paramètre S de l'équation 2.2 dans le modèle de Cowley et Sze, équation 2.1.

Bien qu'encore utilisé et appliqué aux oxydes (interface oxyde/métal ou oxyde/semiconducteur) au début des années 2000 [149, 120], le modèle des MIGS se révèle limité lorsqu'il faut prendre en compte la géométrie et la chimie de l'interface (i.e. types de liaisons, et orientation cristalline) influençant le dipôle.

2.2.8 Modèle de neutralité de charges : polarisation de liaison chimique (suite 3)

Partant du constat que les modèles d'alignement de bandes ne prennent pas en compte la chimie de l'interface, Tung [139] a développé un modèle basé sur la polarisation des liaisons de l'interface. Celui-ci repose sur l'équilibre du potentiel électrochimique (ECPE electrochemical potential equilibrium). L'idée est toujours d'évaluer la chute de potentiel due au dipôle d'interface, mais dans son modèle l'origine de ce dipôle est différente du modèle de neutralité de charges. Ainsi il développe une relation permettant d'exprimer la barrière énergétique en fonction de l'épinglement du niveau de Fermi du métal sur le milieu du gap du semiconducteur, cet épinglement dépend de la polarisation des liaisons d'interfaces

$$\phi_{B_n} = S(\phi_m - \chi) + (1 - S)\frac{E_g}{2} \quad (2.4)$$

où ϕ_m est le travail de sortie du métal, χ est l'affinité électronique du semiconducteur, E_g le gap du semiconducteur, et S le coefficient d'épinglement qui rend compte de la polarisation des liaisons de l'interface au travers du terme κ

$$S = \left(1 - \frac{e^2 N_B d_{MS}}{(E_g + \kappa)\epsilon_{it}} \right) \quad (2.5)$$

d_{MS} étant la distance entre les atomes du métal et les atomes du semiconducteur à l'interface, N_B la densité de liaison chimique d'interface, et ϵ_{it} la permittivité diélectrique de l'interface. Cette permittivité de l'interface est en général arrondie à deux fois la permittivité optique du semiconducteur.

On s'aperçoit que l'équation 2.4 est similaire à l'équation 2.1. En fait il est possible de mettre en forme 2 équations très semblables mais avec des phénomènes physiques différents à l'origine du dipôle, l'origine de ce dipôle étant dévoilé dans le paramètre S . Les relations ayant la forme de l'équation 2.1 ne permettent pas de présager de l'origine du dipôle.

A la différence des modèles de CNL précédemment cités, le modèle de Tung prend en compte la chimie de l'interface. On se rend compte qu'une possibilité pour affiner un modèle d'alignement est de commencer à inclure la description atomistique de l'interface. Cependant ces approches restent des modèles or aujourd'hui il est possible de calculer directement la polarisation de l'interface à l'échelle atomique sans passer par un modèle. C'est l'approche que nous exposons dans la dernière section de ce chapitre. En plus de la chimie de l'interface la simulation à l'échelle atomique nous permet de prendre en compte la cristallinité des matériaux. Cet aspect des matériaux est décrit au chapitre 5.

2.2.9 Conclusion

La polémique autour de la règle de l'anion commun au début des années 80 montre la difficulté d'évaluer un alignement de bandes et de comparer des résultats théoriques à des résultats expérimentaux. De plus, elle met en avant le piège de mener une étude sur une idée reçue. Derrière ces méthodes se cachent des modèles dont il faut vérifier les hypothèses pour éviter de les appliquer de façon systématique.

Malgré les efforts effectués et plusieurs décennies de travaux théoriques pour pouvoir prédire l'*alignement de bandes* entre deux matériaux, ces règles ne parviennent pas à reproduire le comportement de chaque empilement en particulier à l'échelle atomique. Une solution qui n'était pas envisageable à l'époque de la mise en place de ces différents modèles, est le calcul de ces alignements en appliquant les premiers principes de la physique. Depuis la fin des années 90, l'explosion de la puissance de calcul a permis l'émergence de différents code *ab initio* (basés sur les premiers principes), comme Abinit ou Siesta (les deux codes utilisés dans ce travail de thèse). Le détail des différentes méthodes employées pour estimer l'alignement de bandes sera exposé au paragraphe 2.4. Les calculs *ab initio* n'ont besoin d'aucune donnée d'entrée si ce n'est les positions atomiques dans l'empilement. En effet, elles constituent la donnée maîtresse dans une étude *ab initio*. Ce paramètre doit être maîtrisé expérimentalement pour contrôler les barrières d'énergies d'une jonction. Afin d'identifier l'effet des liaisons d'interface, des liaisons pendantes, de l'orientation des interfaces, il faut mettre en place une méthode de calcul fiable pour comparer les résultats de simulation avec l'expérience. Ainsi pour connaître les hypothèses à prendre en compte dans nos simulations, nous exposons dans le paragraphe suivant les méthodes de mesures expérimentales.

2.3 Mesures expérimentales

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour évaluer les différences de niveaux d'énergie entre deux matériaux. Le but ici n'est pas de détailler chaque technique, mais d'expliquer le fonctionnement de certaines d'entre elles, pour voir par la suite dans quelle mesure nos résultats de simulation pourront se comparer à ces mesures expérimentales.

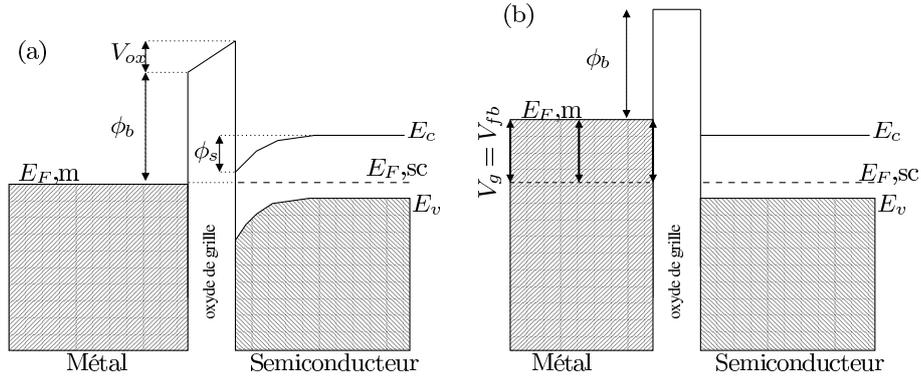


FIGURE 2.4: Diagramme schématique représentant la courbure des alignements de bandes dans l'empilement MOS, les niveaux de Fermi sont alignés. La figure a) représente les courbures de bandes lorsqu'aucune tension n'est appliquée à la grille, la figure b) représente les bandes lorsque la tension de bandes plates V_{fb} est appliquée sur la grille.

2.3.1 Caractérisation électrique

Mesures C-V

L'évaluation du travail de sortie effectif² passe par l'estimation d'une grandeur importante en microélectronique, la tension de *bandes plates* V_{fb} . La figure 2.4 illustre cette grandeur. Lorsque les matériaux, métal-oxyde-semiconducteur, sont mis en contact, une courbure de bandes apparaît dans le silicium ainsi qu'une pente dans les bandes de l'oxyde. Ces courbures qui permettent d'équilibrer les niveaux de Fermi du silicium et du métal sont dues d'une part à la déplétion des charges des porteurs dans le silicium et d'autre part à la polarisation de l'oxyde. L'alignement des bandes est en plus fonction des charges de défauts aux interfaces et à l'intérieur de l'oxyde, celles-ci induisant un champs supplémentaire (positif ou négatif) dans l'oxyde. Ainsi la tension de bandes plates correspond à la somme des chutes de tension dans l'empilement

$$V_{fb} = V_{ox} + \phi_{ms}$$

avec ϕ_{ms} la différence des travaux de sorties du semiconducteur et du métal, V_{ox} la chute de tension au travers de l'oxyde.

Lorsque la polarisation V_{fb} est appliquée sur la grille comme dans la figure 2.4, on atteint le régime dit de « *bandes plates* ». Cette tension de bandes plates est déduite des courbes C-V, représentées sur la figure 2.5, qui sont interprétées par des modèles.

D'après le modèle utilisé en caractérisation électrique, la tension de bandes plates est dépendante de la différence de travaux de sorties, des charges dans l'oxyde et de la charge à l'interface semiconducteur/oxyde. En considérant les défauts uniformément répartis (la densité de charges volumiques est considérée constante dans l'oxyde) et une couche d'un seul

2. Le travail de sortie effectif est différent de celui dans le vide, il est évalué à partir de la tension de bandes plates. Celle-ci est décrite dans la suite du paragraphe.

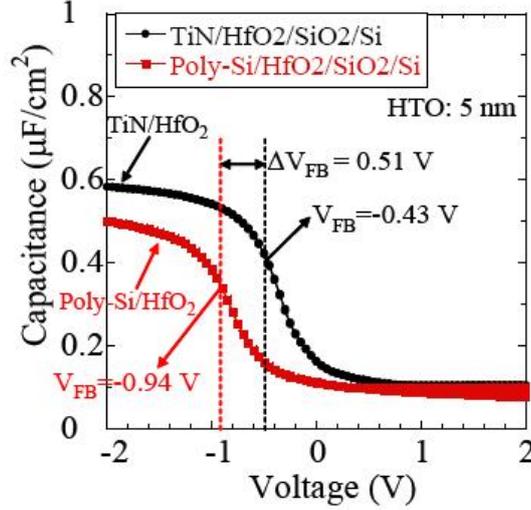


FIGURE 2.5: Graphe représentant une mesure C-V effectuée sur deux empilements, les deux traits tiretés indiquent les tensions de bandes plates (graphe tiré de la publication [78]).

diélectrique comme oxyde (en général SiO_2), on peut écrire la tension de bandes plates :

$$V_{fb} = -\frac{\rho_{ox}}{2\varepsilon_{ox}}T_{ox}^2 - \frac{Q_{it}}{\varepsilon_{ox}}T_{ox} + \phi_{ms} \quad (2.6)$$

avec ρ_{ox} charge volumique due au défaut dans l'oxyde, T_{ox} épaisseur d'oxyde, Q_{it} charge surfacique à l'interface oxyde-semiconducteur, et ϕ_{ms} différence de travaux de sorties entre métal et semiconducteur.

Il est nécessaire de revenir sur une notion utilisée par la suite dans les mesures de caractérisation électrique : *le travail de sortie effectif*, W_{eff} . Ce travail de sortie effectif permet de rester cohérent avec le modèle en introduisant un effet de décalage dans les bandes d'énergies qui ne peut pas être attribué à la présence de charges dans l'oxyde ou à l'interface. Ce travail de sortie effectif est évalué à partir de ϕ_{ms} :

$$W_{eff} = \phi_{ms} + \chi_{Si} + \zeta$$

χ_{Si} affinité électronique du silicium, ζ différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi du silicium.

Considérant l'équation 2.6, on voit qu'en répétant les mesures électriques sur des empilements avec différentes épaisseurs d'oxyde il est possible d'accéder à la variation de la tension de bandes plates V_{fb} en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Cette technique était habituellement utilisée pour estimer le travail de sortie effectif du métal lorsqu'une couche d'un seul diélectrique était utilisée pour l'oxyde. Cependant pour le cas des matériaux « high-K », la mesure devient plus complexe, les défauts présents dans l'oxyde et aux interfaces empêchent de lire directement le travail de sortie effectif à partir de cette technique, il faut alors étudier tous les types de défauts susceptibles d'influencer la mesure.

Les modèles de la microélectronique reposent sur le principe de superposition. En évaluant la chute de tension due aux défauts dans le matériau et à l'interface via des techniques transverses

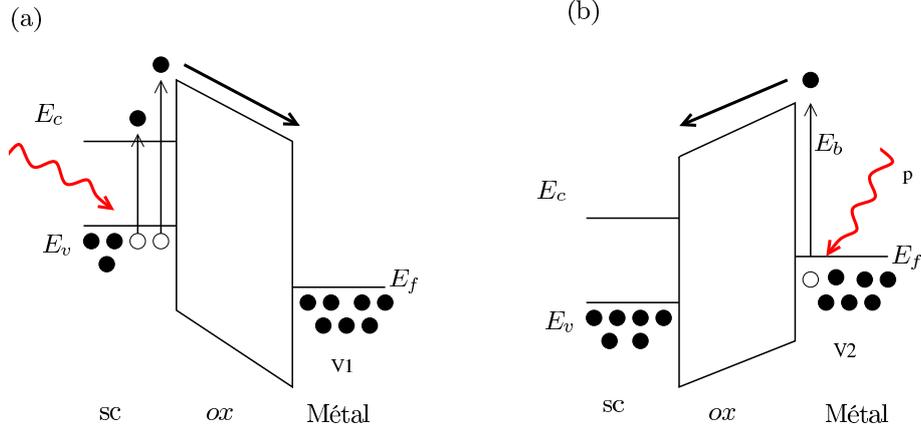


FIGURE 2.6: Schéma de principe du modèle utilisé pour les mesures IPE

(différentes techniques de mesures I - V , et des techniques de caractérisations rapides mises en place récemment [84, 119]) de mesures *courant-tension*, on évalue la part des défauts dans la tension de bandes plates, et on peut ainsi remonter au travail de sortie du métal (le lecteur pourra se référer au travail de Jérôme Mitard [97] pour comprendre comment sont calculées les densités de défauts de l'oxyde).

Remarque : La technique d'évaluation du travail de sortie effectif en fonction de la tension de bandes plates est intéressante à comparer à nos calculs puisque lors du régime de bandes plates la zone de charge d'espace dans l'empilement disparaît, ce qui correspond à nos conditions d'étude *ab initio*.

Technique IPE

Afin de mesurer directement la hauteur de barrière à l'interface métal/oxyde sans avoir à passer par l'évaluation (modélisation) des défauts, une autre mesure de caractérisation a été mise en place par l'équipe de caractérisation du laboratoire LSCDP du Léti, la photo-émission interne ou IPE (Internal Photo-Emission). Cette mesure permet d'évaluer la hauteur de barrière entre deux matériaux.

Le principe de la mesure est représenté sur la figure 2.6 et repose sur l'interaction photon-électron. L'empilement est soumis à un flux de photons. Si l'énergie fournie par les photons aux électrons est suffisante pour franchir la/les barrière(s) d'énergie, le courant circule.

La mesure du rendement quantique

$$Y = \frac{\text{nombre d'électrons photo-excités au dessus de la barrière}}{\text{nombre de photons émis par la source lumineuse}} = \frac{\frac{I_{ph}}{q}}{\frac{P}{h\nu}}$$

avec I_{ph} le photo-courant, P la puissance de la source d'éclairage, q la charge de l'électron, et $h\nu$ l'énergie d'un photon, permet d'estimer la hauteur de barrière d'énergie (le dispositif expérimental est détaillé dans le chapitre 5 de la thèse de J. Mitard [97]).

Ce rendement quantique correspond à la proportion d'électrons franchissant la hauteur de barrière, après simplification ce rendement est proportionnel à la hauteur de barrière

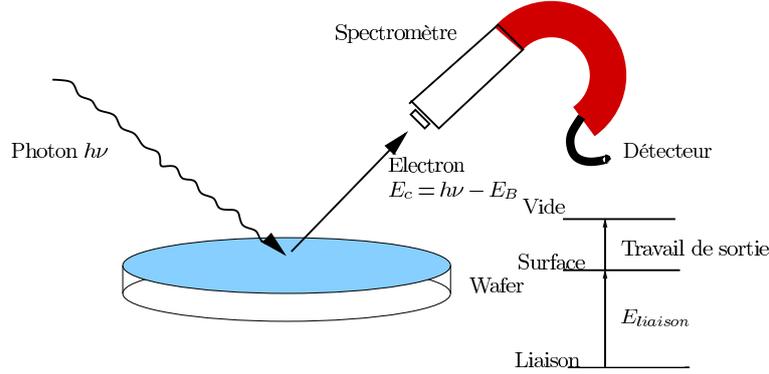


FIGURE 2.7: Schéma de principe des mesures XPS et UPS. E_B est l'énergie de liaison de l'électron au matériau.

$$Y(h\nu) \propto (h\nu - E_b)^\alpha.$$

Une correction sur E_b est appliquée pour tenir compte du champ appliqué sur l'oxyde pendant la mesure.

Remarque : Cette méthode de mesure est aussi intéressante à comparer à nos simulations car une correction est appliquée sur la hauteur de barrière permettant de prendre en compte et d'annuler l'effet de la polarisation de l'empilement lors de la mesure.

2.3.2 XPS, UPS

Les mesures par photospectroscopie par rayons ultraviolets (UPS, Ultraviolet Photo-Spectroscopy), ou par photospectroscopie par rayons X (XPS, X-ray Photo-Spectroscopy) sont identiques, avec des photons plus énergétiques pour les mesures XPS que pour les mesures UPS. Ainsi les mesures XPS permettent de sonder les états de coeur des atomes alors que les mesures UPS sondent les états de valence et les travaux de sortie.

La figure 2.7 représente le schéma de principe des mesures XPS ou UPS. Les photons X ou ultra-violet qui viennent éclairer la surface de la plaque de silicium (wafer), excitent les électrons qui sont arrachés de la matière. Ce dispositif permet de sonder les états de la matière. Le bilan d'énergie fait au niveau du détecteur permet d'évaluer les énergies de liaisons du matériau.

Il sera difficile de comparer les travaux de sortie évalués par ces techniques de mesure à nos résultats de simulation. Les méthodes que nous avons utilisées pour calculer les empilements sont décrites dans la section 2.4, nous verrons que les résultats de nos simulations ne font pas état du travail de sortie mais simplement de la différence entre les bandes d'énergies des matériaux.

Ainsi si l'on veut s'appuyer sur des mesures XPS, il faut que celle-ci évalue un alignement de bandes [114]. Cela est possible si l'on évalue les énergies des électrons de valence par rapport aux électrons de coeur dans le bulk, $\Delta E = E_V - E_{coeur}$. Puis en évaluant les niveaux d'énergie des électrons de coeur de chaque côté de l'interface et en regrettant ΔE on obtient alors l'alignement de bandes de valence, directement comparable à nos alignements évalués par la méthode de VdW&M exposée dans la section suivante.

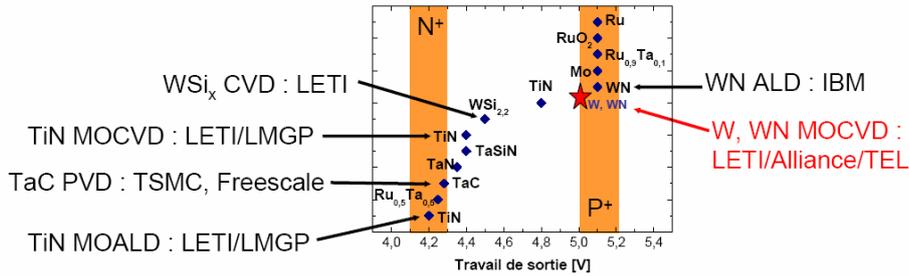


FIGURE 2.8: Travaux de sortie effectifs de différents métaux suivant différentes conditions d'élaboration sur matériaux high-K (figure tirée de la thèse de Stéphane Allegret, ST Microélectronics).

2.3.3 Conclusion

Les mesures C-V effectuées sur différents empilements montrent, figure 2.8, que les métaux peuvent avoir différents travaux de sortie effectifs suivant les conditions d'élaboration. Ainsi un même matériau comme le TiN peut voir son travail de sortie effectif varié de plus d' 1/2 eV sur un oxyde de type HfO_2 . Un modèle ne prenant en compte que les caractéristiques des matériaux massifs n'est clairement pas suffisant pour expliquer ces résultats. Les conditions d'élaboration ont un rôle sur le changement de la chimie et la structure des matériaux d'un empilement à un autre. Cependant ces changements (notamment la chimie de l'interface) ne sont pas bien identifiés, c'est pourquoi une étude atomistique pourra répondre aux questions concernant l'influence de la chimie et des espèces en présence à l'interface sur les alignements de bandes. Les mesures expérimentales ne permettent pas d'accéder aux détails atomistiques des empilements alors que la méthodologie de simulation *ab initio* mise en place dans cette thèse permet à la fois d'avoir accès aux alignements de bandes et aux détails atomistiques.

2.4 Méthodes *ab initio*

Différentes techniques sont utilisées pour évaluer une marche d'énergie entre deux matériaux, nous développerons dans cette section les plus courantes (celles que nous avons utilisées), la méthode par projection d'état notée PDOS pour Projected Density Of States, et la méthode de Van De Walle et Martin notée VdW&M. Dans ce paragraphe nous exposerons seulement la philosophie de cette méthode, une description détaillée sera faite au chapitre 6.

2.4.1 La méthode PDOS

La simulation *ab initio* permet d'avoir accès à la densité d'états DOS (Density Of States) des matériaux étudiés. Ainsi la visualisation de cette densité (en utilisant des techniques de lissage par des gaussiennes simulant l'effet d'une température) donne des informations sur l'évolution des niveaux d'énergies et de leurs densités associées en fonction de la configuration (changement de structure, incorporation de défauts, de lacunes, etc...) du matériau. Elle permet même d'aider à la mesure du gap d'un matériau [126] malgré la sous-estimation de la DFT, en la couplant à des mesures expérimentales.

La PDOS donne des informations complémentaires. Elle correspond à la projection de la

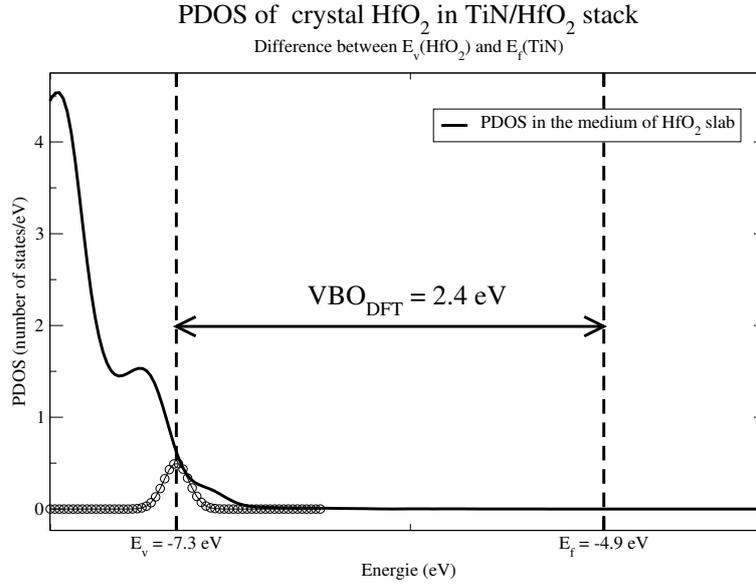


FIGURE 2.9: L'état de plus haute énergie de la PDOS dans le HfO_2 est à $-7,3$ eV. Le niveau de Fermi du métal TiN est situé à $-4,9$ eV. Ainsi la différence entre ces deux niveaux donne directement l'offset de bande de l'empilement à $2,4$ eV.

DOS sur chaque état atomique, elle permet ainsi de connaître la part de chaque état dans la densité totale. En visualisant des états choisis de la PDOS on accède ainsi de manière plus fine qu'avec la DOS à la chimie du matériau.

Dans le cas d'un empilement de deux matériaux semiconducteurs ou isolants, la DOS projetée sur une partie localisée du matériau permet de voir la variation en énergie de l'état occupé le plus haut (highest occupied molecular orbital ou HOMO) en fonction de la position. Cela correspond à l'évolution du haut de la bande de valence en fonction de la position dans l'empilement. Ainsi en projetant la DOS sur une région de chaque matériaux assez éloignée des interfaces, on pourra estimer la différence entre les bandes de valence des deux matériaux (band offset).

Dans le cas d'un empilement entre un métal et un semiconducteur (ou un isolant), la continuité des états du métal ne permet pas de connaître l'état occupé de plus haute énergie (HOMO) qui correspond dans le cas du métal à son potentiel chimique et à son niveau de Fermi. Cependant dans les empilements que nous étudions le niveau de Fermi du métal est dans le gap de l'isolant. Il est ainsi possible de connaître le niveau de Fermi du métal grâce au niveau de Fermi de tout l'empilement, l'état occupé le plus haut étant dans le métal. Cette technique est illustré sur la figure 5.6. La différence entre le niveau de la bande de valence de l'oxyde et le niveau de Fermi du métal donne un offset de bande à $2,4$ eV.

Cette méthode, en plus de donner la possibilité d'estimer les alignements de bandes, fournit des informations concernant la densité à l'interface, notamment les états occupés dans la bande interdite de l'oxyde.

Inconvénient : Nous verrons qu'étant issue de la DFT cette quantité donne des valeurs erronées sur les énergies, et en toute rigueur, elle ne peut être exploitée que de manière qualitative et non quantitative. Aussi les densités d'états sont convoluées par une fonction Gaussienne, ce qui ajoute une marge d'erreur (largeur de la Gaussienne) supplémentaire sur

l'estimation des énergies. La « queue » de Gaussienne se retrouve dans la PDOS, le bord de bande est alors évalué de manière arbitraire en utilisant une gaussienne de même largeur à mi-hauteur que celle utilisée dans le calcul de la PDOS.

2.4.2 La méthode Van de Walle et Martin

Au début des années 80, l'attention se portait beaucoup sur l'alignement de bandes entre différents matériaux semiconducteurs notamment pour les applications en optoélectronique ou microélectronique : les alliages de matériaux de type III-V, InAs, GaAs, AlAs, InP, InSb, GaP ou les semiconducteurs Si et Ge (leurs paramètres de maille étant proches, l'épitaxie permet la croissance de matériaux sur un substrat). C'est dans ce contexte que Van de Walle et Martin (VdW&M) ont mis en place une technique permettant d'estimer l'alignement de bandes entre deux matériaux [141]. Cette technique n'est pas proprement fondée théoriquement. L'idée est que dans une région loin de l'interface le matériau doit retrouver les propriétés du massif. En référencant les énergies par rapport au potentiel moyen du matériau, un décalage dans le potentiel sera perçu au niveau des énergies propres comme un décalage dû à une constante supplémentaire dans l'Hamiltonien (c'est la même hypothèse que pour la courbure des bandes où le potentiel lentement variable est localement considéré constant $V(x) = V$). La résolution d'un Hamiltonien s'écrit :

$$H |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

Les valeurs propres ε_i de l'hamiltonien H associées aux vecteurs propres $|\psi_i\rangle$, peuvent être décalées d'une constante v sans changer leurs vecteurs associés.

$$\{H + v\} |\psi_i\rangle = \{\varepsilon_i + v\} |\psi_i\rangle$$

Les vecteurs n'étant pas perturbés par ce décalage de l'énergie, la densité locale ne change pas, c'est l'hypothèse sous-jacente de cette méthode. Le décalage du potentiel est induit par un terme à longue portée provenant de l'interface (assez éloignée pour ne pas avoir d'influence sur la densité locale), il n'est donc pas nécessaire de s'occuper du terme d'échange-corrélation qui est à courte portée. Pour cela on choisit comme potentiel de référence le potentiel électrostatique qui correspond au potentiel total sans le potentiel d'échange-corrélation.

Cette méthode permet de connaître l'influence du transfert de charge à l'interface sur les niveaux d'énergies. Si on fait l'approximation d'un transfert de charge localisé sur chaque surface d'un plan représentant l'interface, on peut estimer que ce transfert de charge est assimilable à un dipôle. Nous discuterons cette notion de dipôle dans le chapitre 6. Quoi qu'il en soit la méthode de VdW&M permet de s'affranchir du calcul d'une telle grandeur et permet d'évaluer son effet sur l'alignement de bandes.

VdW&M ont appliqué leur méthode au cas de la jonction GaAs/AlAs, le résultat obtenu est donné sur la figure 2.10, l'empilement contient 12 atomes (6 As, 3Al et 3Ga), la densité est calculée de manière autocohérente, le potentiel issu de cette densité est représenté en trait continu sur la figure 2.10. On peut remarquer que le potentiel de référence choisi est le potentiel total.

D'autre part le calcul du potentiel et la structure de bandes a été effectué dans chacun des matériaux massifs. Il a été vérifié que suffisamment loin de l'interface, les potentiels des matériaux massifs correspondent au potentiel des matériaux dans l'empilement. La différence entre la moyenne des potentiels de chaque côté de l'interface GaAs/AlAs est de 0,0025 Ry (=

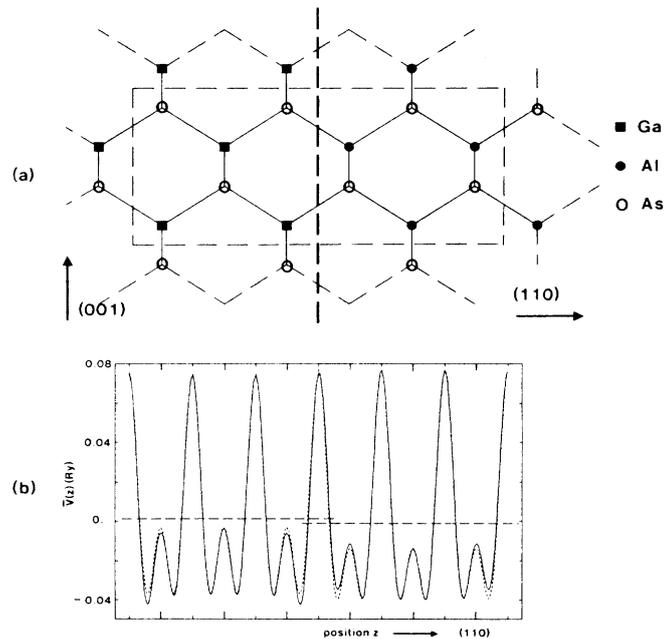


FIGURE 2.10: Alignement de bande calculé par Van de Walle et Martin entre GaAs/AlAs [141]

0,035 eV). Finalement de chaque côté on ajoute la structure de bandes correspondante. Le décalage des bandes de valence est estimé à 0,37 eV, proche de la valeur expérimentale de 0,55 eV.

La méthode de VdW&M et la méthode de PDOS doivent redonner les mêmes résultats pour s'assurer que l'hypothèse concernant la similarité de la nature du matériau bulk et du matériau dans l'empilement est bien valide. Nous verrons dans le chapitre 6 quelles conditions sont nécessaires pour satisfaire à l'égalité entre les deux méthodes.

2.4.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons exposé les méthodes *ab initio* issues de la DFT pour évaluer les différences de niveaux d'énergie entre deux matériaux. Ces méthodes vont au delà des modèles exposés dans le début du chapitre. En effet, les modèles évaluent indirectement la barrière énergétique à partir des matériaux isolés, alors que le calcul autocohérent de la densité de l'interface permet de calculer directement cette barrière d'énergie sans modélisation. Si la méthodologie appliquée dans la méthode VdW&M est cohérente, elle doit être en accord avec la méthode PDOS. La théorie de la DFT est exposée dans le chapitre suivant, elle permet de décrire de manière quantique les électrons et de reproduire la densité électronique de l'état fondamental. Cependant comme nous le verrons les niveaux d'énergie y sont mal évalués. Les offsets (\Leftrightarrow décalages) de bandes aux interfaces estimés par les méthodes décrites ici devront être corrigés en conséquence.

2.5 Conclusion du chapitre

Nous avons décrit dans ce chapitre, l'ensemble des modèles mis en place pour évaluer les alignements entre les bandes d'énergie des matériaux. Nous avons vu que ces modèles ne

tiennent pas compte du caractère atomique de l'interface. Ces détails ont un rôle prépondérant dans les alignements de bandes comme l'indiquent les mesures expérimentales. Elles montrent (figure 2.8) que pour un même empilement il existe différents travaux de sortie effectifs donc différents offsets de bandes en fonction des conditions d'élaborations, celles-ci jouant sur la stœchiométrie d'interface.

Nous avons présenté les différentes mesures expérimentales qui permettent d'évaluer directement ou indirectement les alignements de bandes. Malheureusement les techniques de caractérisation physique ne permettent pas d'analyser suffisamment le détail atomique de l'interface. Il est donc difficile de relier un comportement électrique à une caractéristique physique de l'interface et ainsi d'identifier les critères déterminants dans l'alignement de bandes. Le travail de cette thèse a donc consisté à mettre en place une méthodologie de calcul pour pouvoir estimer ces alignements, l'avantage étant que l'on peut directement relier un comportement énergétique à une caractéristique physique, à condition que celle-ci soit réaliste. Pour éviter de prendre en données d'entrées des résultats issus de mesures expérimentales et éviter d'accumuler les erreurs liées à un modèle particulier il était nécessaire d'utiliser une méthode *ab initio*. Pour cela nous nous sommes servis de code reposant sur la théorie de la DFT (Abinit et Siesta) prenant en compte les électrons de manière quantique (décrits par des fonctions d'onde). Cette théorie est exposée dans le chapitre suivant où nous verrons qu'elle permet d'évaluer différentes grandeurs, comme la structure (structure cristalline, paramètre de maille, etc...), les énergies (énergie de cohésion, travail de sortie, PDOS, etc...), ou les propriétés électroniques (densité, potentiel). Nous verrons que la simulation *ab initio* est capable de calculer la structure des matériaux, permettant ainsi de construire des empilements et d'estimer l'offset de bandes entre les matériaux de l'empilement.

3 Méthode *ab initio* : cadre de la DFT

La théorie de la physique des semiconducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab initio* reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semiconducteurs (diode à base de semiconducteurs III-V [141]). Aujourd'hui la puissance de calcul disponible permet d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

3.1 Historique de la DFT

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail de thèse sont issues principalement de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de *Premiers Principes (First Principles)* en anglais) de la physique, d'où le nom *ab initio* donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [54], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [31].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer.

L'idée introduite par Thomas [137] et Fermi [28] en 1927, puis améliorée par Dirac [26] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [62] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [75] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

Afin de simplifier l'écriture des équations, on considérera dans la suite du manuscrit $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$.

3.1.1 Méthode de Thomas Fermi

L'idée de cette méthode est de décomposer chaque terme de l'énergie électronique de l'état fondamental en fonction de la densité des électrons (le terme d'Hartree s'exprime directement en fonction de la densité). Rappelons la forme de l'équation pour une particule du système couplé d'Hartree-Fock

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique de l'état fondamental, V_{ext} le potentiel extérieur, ε_i l'énergie électronique et $\varphi_i(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de l'état i .

Terme d'échange dans l'équation d'Hartree-Fock Le troisième terme du membre de droite correspond au terme d'échange. Il est dû à la forme des fonctions d'ondes (= déterminants de Slater) prenant en compte le principe d'exclusion de Pauli. Il permet, entre autres, de retrancher au second terme l'interaction coulombienne d'un électron avec lui même (pour $i = j$). Ce terme d'échange peut aussi être vu comme un électron en interaction avec un trou dans son alentour.

Fonctionnelle de la densité La simplification de Thomas et Fermi [137, 28] est de considérer des électrons sans interaction plongés dans un gaz homogène ayant une densité constante en n'importe quel point de l'espace. Cela revient à exprimer les électrons sous forme d'ondes planes. Thomas et Fermi avaient alors abandonné le terme d'échange, n'ayant pas lieu d'être puisqu'ils avaient pris le parti de considérer une densité constante et des électrons libres (ondes planes). Dirac[26] par la suite a réintroduit ce terme d'échange en considérant toujours les électrons sous forme d'ondes planes (contradiction qui permet cependant de reconsidérer l'énergie d'échange).

Dans un premier temps l'énergie cinétique T et l'énergie d'échange E_x sont calculées en considérant la densité ρ_0 constante

$$T = C_1 \rho_0^{5/3} \text{ et } E_x = C_2 \rho_0^{4/3}$$

Puis en considérant une densité lentement variable, dans l'approximation dite de la densité locale, la résolution de l'équation de Schrödinger en fonction de la densité permet de développer l'énergie totale de l'état fondamental comme

$$C_1 \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + C_2 \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} = E_{TF} \quad (3.2)$$

$$\text{avec } C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \text{ et } \rho(\mathbf{r}) \neq c^{te}.$$

La densité est dépendante de la variable d'espace \mathbf{r} . L'approximation faite ici est de considérer la densité constante localement, cette approximation est couramment appelée *LDA*¹ (Local Density Approximation en anglais).

1. D'autres approximations (LSDA, GGA...) existent dans la *DFT*, nous les abordons dans le prochain paragraphe.

L'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité est précurseur de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*.

3.1.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

Malgré les approches séduisantes de Hartree-Fock et de Thomas-Fermi, ces méthodes manquaient encore d'aisance calculatoire pour l'une et de justification théorique pour l'autre. Ainsi dans un premier temps (en 1964) Kohn² et Hohenberg [62] (HK) établissaient la justification théorique d'une méthode en fonctionnelle de la densité, et dans un deuxième temps (en 1965) Kohn et Sham [75] fondaient une méthode pratique pour calculer la densité d'un système à N -particules.

- La première partie du théorème montre qu'à un potentiel extérieur donné on associe un seul état et une seule densité de l'état fondamental.

Soit un Hamiltonien H_1 associé à un potentiel extérieur donné V_1 , à cet Hamiltonien correspond l'état fondamental E_1 du système décrit par la fonction d'onde ψ_1 et la densité ρ .

Soit l'état fondamental E_2 , décrit par la fonction d'onde ψ_2 associée à l'Hamiltonien H_2 lui-même dépendant du potentiel V_2 , auquel correspond la même densité ρ .

Si E_1 est l'état fondamental du système 1 alors $\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$.

donc

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1 - V_2) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

On fait de même en partant de l'état fondamental E_2 , on aboutit à :

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int (V_2 - V_1) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

En additionnant les deux inégalités 3.3 et 3.4, on obtient l'inégalité : $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$.

Ce qui prouve par l'absurde qu'il y a bijection entre la densité et le potentiel et qu'à une densité donnée on associe un et un seul état, ainsi la densité d'un système dans son état fondamental suffit pour connaître son énergie.

- La seconde partie du théorème montre qu'une fonctionnelle de la densité existe et que le minimum de cette fonctionnelle donne l'énergie du système dans son état fondamental et la densité associée.

Puisque l'énergie fondamentale du système est déterminée de façon unique par sa densité, alors on peut écrire l'énergie sous forme d'une fonctionnelle de la densité. En suivant un raisonnement similaire à celui de la première partie on montre que le minimum de la fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental, en effet :

$$\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = E(\rho_0) = E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E(\rho') \quad (3.5)$$

Ainsi, on voit qu'en minimisant l'énergie du système par rapport à la densité on obtiendra l'énergie et la densité de l'état fondamental.

Malgré tout les efforts effectués pour évaluer cette fonctionnelle $E(\rho)$, il est important de noter qu'aucune fonctionnelle exacte n'est encore connue à ce jour.

2. Prix Nobel de Chimie en 1998 avec J.Pople pour sa Théorie sur la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

3.1.3 Approche Kohn-Sham

3.1.3.1 Description de l'approche Kohn Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [75] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(\mathbf{r}) \stackrel{KS}{=} \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

avec T_{KS} l'énergie cinétique

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i(r) \left| \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} \right| \varphi_i(r) \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left| \vec{\nabla} \varphi_i(r) \right|^2$$

$E_H[\rho]$ l'énergie d'Hartree

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock (cf. 3.1.1) et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

3.1.3.2 Différents types d'approximations pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Deux types d'approximations majeures ont été développés, dans les années 80 pour l'une (LDA) et dans les années 90 pour l'autre (GGA).

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) où on considère seulement la densité localement. L'énergie d'échange-corrélation pour un électron en \mathbf{r}_0 dans le système de densité locale $\rho(\mathbf{r}_0) = \rho_0$ est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène à N corps de densité ρ_0 (il existe une approximation

semblable prenant en compte la densité de spins LSDA). L'énergie de ce système homogène à N corps est calculée numériquement de manière perturbative afin de paramétrer sa décomposition en fonction de sa densité. Ceperley et Alder [18] dans les années 80 ont apporté une grande contribution à cette approche, ces travaux ont ensuite été complétés par Perdew *et al.* [111, 110]. Dans cette approximation, le terme d'échange-corrélation s'écrit alors

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

L'approximation du gradient général (GGA General Gradient Approximation) permet de tenir compte de la non-homogénéité du gaz, en prenant en compte la variation locale de la densité, l'énergie d'échange-corrélation dépend alors de $\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})\dots$ Perdew *et al.* [112] ont apporté une contribution majeure à cette approche.

Bien que l'approximation GGA permet souvent d'améliorer la concordance des paramètres de structure avec l'expérience (en particulier sur l'énergétique des phases d'un même matériau), cette amélioration n'est pas systématique et il n'y a pas d'amélioration concernant les niveaux d'énergies des électrons (bandes d'énergie) ainsi l'approximation utilisée dans cette thèse est la LDA.

3.1.3.3 Résolution du système de Kohn-Sham

Le minimum d'énergie est déterminé par la méthode variationnelle $\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = 0$, la condition d'orthonormalisation entre les fonctions d'ondes est introduite par un multiplicateur de Lagrange dans la relation de minimisation de l'énergie.

D'où

$$\frac{\delta \left[E_{KS}[\rho] - \sum_i \varepsilon_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \right]}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = 0$$

Au final on obtient le système d'équations couplées de Kohn-Sham

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

La résolution auto-cohérente (cf. figure 3.1) du système ainsi obtenu permet d'obtenir les fonctions d'ondes et les énergies propres de Kohn Sham ainsi que la densité associée.

En pratique, les fonctions d'ondes sont généralement calculées par une méthode itérative de type gradient conjugué, ou par une méthode équivalente.

Cette méthode de Kohn-Sham tire partie des avantages de la méthode de Thomas-Fermi pour le calcul du potentiel en fonctionnelle de la densité et de la méthode d'Hartree-Fock pour le calcul d'un système de particules indépendantes.

Remarque : Les énergies propres des particules fictives n'ont pas réellement de signification physique. La seule énergie ayant une justification théorique est le dernier état occupé d'un système fini pouvant être assimilé à l'énergie d'ionisation de l'état fondamental [86]. Ainsi on peut estimer le travail de sortie d'un métal, en calculant l'énergie de Fermi d'une tranche de matériau infini dans le vide (le système est fini dans la direction perpendiculaire à la surface), d'ailleurs les valeurs calculées sont proches des valeurs expérimentales.

3.1.3.4 Schéma de résolution du système de Kohn-Sham

La figure 3.1 montre que le système est calculé de manière itérative, l'autocohérence d'une boucle est atteinte lorsque la variation de la grandeur calculée est inférieure au critère de convergence fixé. Les fonctions d'ondes sont calculées par une méthode de gradient conjugué (ou équivalent). La densité est construite à partir des fonctions d'ondes, l'autocohérence est atteinte lorsque la densité est suffisamment proche de la densité du pas précédent. Lorsque l'on cherche à optimiser la structure atomique du système, une boucle supplémentaire est ajoutée. A chaque itération de cette boucle, les positions atomiques sont modifiées (le calcul des forces et les changements de positions sont décrits dans le paragraphe 3.3). On dit que le système est « minimisé » lorsque les forces sont inférieures au critère de convergence sur l'amplitude des forces.

3.1.4 Autre méthode atomistique

Il existe d'autres méthodes pour l'étude atomistique des matériaux, ces méthodes ne sont pas considérées *ab initio* car elles nécessitent d'ajuster certains paramètres sur des calculs de DFT ou sur des mesures expérimentales, mais elles sont pratiques pour la simulation de matériau simple ayant un grand nombre d'atomes (>1000 atomes) ou pour la simulation de matériaux simples sur une durée importante (>10 ns).

La méthode des liaisons fortes (tight-binding), déjà mise en place dans les années 30 [9, 68], permet de faire des calculs rapides et précis si les paramètres d'entrée sont bien définis. Cette méthode suppose de calculer l'Hamiltonien complet du système comme la somme des Hamiltoniens des atomes isolés placés en chaque noeud du réseau, en négligeant les interactions à longues portées (d'où le nom « liaisons fortes »), un potentiel de correction empirique ou paramétré (sur des calculs de DFT par exemple) peut être ajouté pour simuler l'interaction entre les particules. Cette méthode est utilisée notamment pour la simulation du transport électronique où une description précise de la structure de bandes est nécessaire. On verra aussi dans le paragraphe 3.2.2.3 que Siesta s'inspire de cette méthode de « liaisons fortes ».

Cette méthode est pratique pour le traitement d'un système simple (une voire deux espèces atomiques), mais pour l'empilement de deux matériaux (avec plus de 2 espèces atomiques) il est plus raisonnable de calculer le système par une simulation *ab initio*.

3.2 Méthode du pseudopotentiel et bases numériques

3.2.1 Pseudopotentiel

Afin d'éviter de calculer les orbitales de coeur qui ne participent pas directement aux liaisons dans le matériau, on utilise la méthode du pseudopotentiel. Par exemple le Silicium possède 14 électrons en tout, l'utilisation d'un pseudopotentiel permet de « geler » la densité de coeur et de ne traiter que 4 électrons !

Cette méthode s'est affinée avec la capacité des moyens de calculs. Ainsi dans les premiers modèles de liaisons fortes, le but du pseudopotentiel était de mimer le potentiel pour un matériau donné, alors qu'en DFT, le pseudopotentiel est propre à chaque espèce atomique. Il reproduit le potentiel vu par les électrons extérieurs au coeur de l'atome. L'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de coeur ne participent pas aux liaisons, ils sont dits « figés ». Donc en DFT le pseudopotentiel total d'un matériau est la somme des pseudopotentiels atomiques. En théorie le pseudopotentiel d'un atome peut être transféré d'un matériau à un autre,

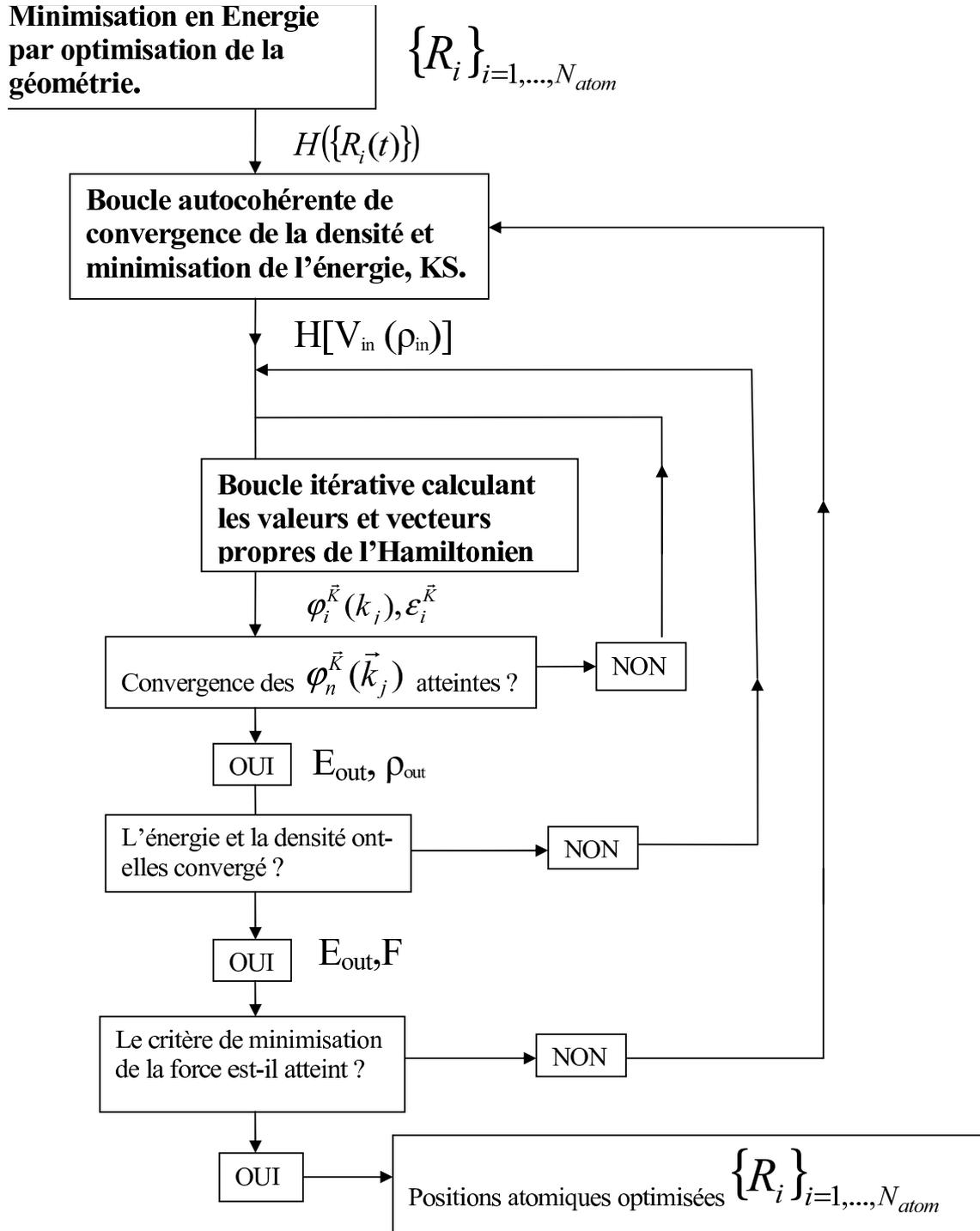


FIGURE 3.1: Algorithme de Kohn-Sham englobé dans l'algorithme de minimisation des Forces.

en pratique il est préférable de vérifier que le pseudopotentiel n'apporte pas d'anomalie dans le calcul.

Ainsi l'introduction du pseudopotentiel $V^{psp}(\mathbf{r})$, qui se substitue à V^{ext} , modifie l'équation de Schrödinger 3.6

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \left[\int \frac{\rho_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho_v(\mathbf{r})] + V^{psp}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

où ρ_v est la densité électronique de valence. Il est facile de voir que V^{psp} englobe le potentiel dû à ρ_c la densité de coeur.

Afin de comprendre le fonctionnement des pseudopotentiels, le paragraphe suivant s'attache à expliquer la méthode pour calculer un pseudopotentiel de type Troullier-Martins[138].

Calcul d'un pseudopotentiel de type Troullier Martins[138]

Évaluation des composantes du pseudopotentiel Le calcul du pseudopotentiel débute par le calcul complet (en DFT) pour un atome isolé (calcul « tout électron »). Le potentiel est considéré central et à symétrie sphérique, l'Hamiltonien s'écrit alors (pour simplifier l'écriture, ici on ne tient pas compte du spin)

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) + [V_h(r) + V_{xc}(r) + V_I] \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nl} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

où $\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega_r)$ est l'orbitale de composantes n, l, m , avec $R_{nl}(r)$ sa partie radiale et $Y_{lm}(\Omega_r)$ sa partie angulaire (harmonique sphérique).

On peut alors retrancher la partie cinétique à l'énergie de la composante qui nous intéresse pour obtenir le potentiel écranté (screened)

$$V_{nl}^{scr}(r)R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}R_{nl}(r) - \left[\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] R_{nl}(r) \quad (3.9)$$

En considérant les potentiels coulombien et d'échange corrélation linéaires en fonction de la densité, le potentiel ionique $V_{nl}^{ion}(r)$ est obtenu en retranchant la contribution due aux électrons de valence du potentiel écranté $V_{nl}^{scr}(r)$

$$V_{nl}^{ion}(r) = V_{nl}^{scr}(r) - \{V_h[\rho_v(r)] + V_{xc}[\rho_v(r)]\} \quad (3.10)$$

Ainsi l'effet des électrons de coeur peut être pris en compte pour un atome donné et on définit l'opérateur pseudopotentiel pour l'atome

$$\hat{V}^{psp}(\mathbf{r}) = \sum_l V_{nl}^{ion}(r) \hat{P}_{lm} \quad (3.11)$$

grâce à un opérateur de projection $\hat{P}_{lm} = |Y_{lm}(\Omega_r)\rangle\langle Y_{lm}(\Omega_r)|$.

En faisant agir V^{psp} sur une orbitale φ_{nlm} on retrouve l'équation de Schrödinger tout électron de départ pour R_{nl} .

La forme de ce projecteur (ne dépendant pas de n) implique qu'une seule composante de pseudopotentiel par moment angulaire est possible. En effet les fonctions d'ondes des couches inférieures sont supprimées (elles sont incluses dans la densité de coeur). Cette condition permet de lisser la fonction d'onde de chaque électron de valence ainsi sélectionné. Le nombre

quantique principale des pseudo-fonctions d'ondes est égal au nombre quantique orbital angulaire augmenté de 1, le nombre de noeuds d'une orbitale étant $(n - l - 1)$, elles n'ont donc pas de noeuds. Cela apporte un intérêt tout particulier pour les codes en ondes planes en réduisant le nombre de coefficients de Fourier dans la description de la fonction d'onde.

Pour que le pseudopotentiel soit transférable, on impose souvent de respecter la condition dit de « conservation de la norme » (*norm conserving* en anglais) : au delà d'un certain rayon de coupure r_c la pseudo-fonction d'onde est égale à la fonction d'onde « tout électron », et la charge totale contenue par la pseudo-fonction d'onde est égale à celle de la fonction d'onde « tout électron ».

En pratique, grâce à la condition de conservation de la norme, en faisant agir l'opérateur, on va calculer des orbitales qui sont identiques aux orbitales tout électron au delà de r_c , et avec la même charge contenue que la fonction d'onde tout électron.

Séparation en une partie locale (longue portée) et une partie non-locale (courte portée).

Le but du pseudopotentiel est de reproduire les effets du coeur pour tous les électrons à l'extérieur. On introduit la partie locale du pseudopotentiel, en principe cette partie peut avoir n'importe quelle allure dans le coeur si au-delà d'un certain rayon (appelé rayon de coupure du pseudopotentiel, noté r_c^{psp}) elle reproduit le potentiel dû au coeur de l'atome. Le pseudopotentiel est alors séparé en deux parties, la partie locale agissant sur l'extérieur de l'atome et la partie non-locale agissant sur les électrons de valence

$$\widehat{V}^{psp}(\mathbf{r}) = V_{local}(r) + \widehat{V}_{NL}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

où $\widehat{V}_{NL}(\mathbf{r}) = \sum_{nl} [V_{nl}^{ion}(r) - V_{local}(r)] \widehat{P}_{nl}$ est le pseudopotentiel non-local.

En général, on choisit pour la partie locale une des composantes du pseudopotentiel ce qui évite de faire la projection sur cette composante dans la partie non-locale. Ainsi, l'idéal est de pouvoir choisir la composante de moment cinétique la plus élevée pour faire le moins de projections possibles.

La partie non-locale est mise sous la forme de Kleinman-Bylander [74] pour accélérer les calculs. Il faut savoir que ce changement dans la forme du pseudopotentiel peut introduire des artefacts dits « états fantômes » lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Heureusement il existe plusieurs règles pour éviter qu'un état fantôme ne soit présent dans le calcul [42, 34]. Sans entrer dans le détail, précisons que le choix de la composante $l = 0$ du pseudopotentiel pour la partie locale permet en général d'éviter de rencontrer ces états fantômes.

Remarques

- Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation ne peut être considéré linéaire (surtout pour les atomes lourds où la densité des électrons de coeur recouvre souvent la densité des électrons de valence). Une pseudo-densité de coeur est calculée $\rho_{coeur}^{ps}(\mathbf{r})$, et est ajoutée à la densité de valence pour le calcul du potentiel d'échange-corrélation [88]. Cette densité est fixée de façon à ce qu'au delà d'un certain rayon (appelé rayon de coeur r_{core}) la pseudo-densité soit égale à la densité tout électron.

$$\rho_{coeur}^{ps}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^f(\mathbf{r}) & r \leq r_{core} \\ \rho_{coeur}^{TE}(\mathbf{r}) & r \geq r_{core} \end{cases}$$

avec $f(\mathbf{r})$ une fonction permettant de lisser la densité au coeur de l'atome. Le potentiel écranté s'écrit alors

$$V_{nl}^{ion}(\mathbf{r}) = V_{nl}^{scr}(r) - \{V_h[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho_v(r) + \rho_{coeur}^{ps}(\mathbf{r})]\}$$

- L'avantage du pseudopotentiel de type Troullier Martins est qu'il existe différents codes (Atom [4], et fhi98PP [34]) permettant de le générer sous forme tabulée, cela nous a permis de générer les mêmes pseudopotentiels pour Siesta et pour Abinit (notamment pour W, Hf, Zr, Ti, Si, O et N). Le fait de générer ces pseudopotentiels permet de les adapter au matériau que l'on souhaite étudier. L'inconvénient est que le nombre d'orbitales dans le projecteur est limité, ainsi il n'est possible d'inclure dans le pseudopotentiel qu'une seule orbitale par moment cinétique l . Cela peut être gênant pour les métaux de transitions par exemple si on veut inclure deux orbitales s comme pour pour l'Hafnium, $6s$ et $5s$.

Autres Pseudopotentiels

Nous employons aussi les pseudopotentiels HGH pour Hartwigsen-Godecker-Hutter [55] dans nos calculs qui ne sont pas des pseudopotentiels tabulés comme les pseudopotentiels TM. D'une part les composantes du pseudopotentiel sont décrites par des fonctions analytiques paramétrées. D'autre part sa forme non-locale permet d'avoir l'équivalent de plusieurs projecteurs par moment cinétique l . Cela permet en particulier d'inclure des électrons de semi-coeur dans le calcul.

Il existe d'autres pseudopotentiels très efficaces en temps de calcul. Entre autres, les pseudopotentiels dits « ultra-doux » [142] qui permettent d'accélérer les calculs en lissant les fonctions d'ondes dans la région du coeur de l'atome (Espace de Fourier plus petit pour décrire les fonctions d'ondes dans la région du coeur), le reste de la densité dans le coeur étant reproduite par une fonction auxiliaire ; les pseudopotentiels dits « PAW » (pour Projector Augmented Waves) [10] pour lesquelles les pseudo-fonctions d'ondes lisses décrivent la fonction d'onde à l'extérieur de l'atome et sont liées aux fonctions tout électron par un opérateur linéaire (opérateur identité excepté dans la sphère de coeur). Ainsi tout opérateur tout-électron est transformé par cet opérateur linéaire pour agir sur les fonctions d'ondes lisses. Ce type de pseudopotentiel permet de calculer un système tout électron à moindre coût.

Remarque Lors de la génération du pseudopotentiel l'équation de Schrödinger classique 3.8 peut être remplacée par l'équation de Schrödinger scalaire relativiste

$$\left[\frac{1}{2M(r)} \left(-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{1}{2M(r)c^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (3.13)$$

où $V(r) = V_h(\rho, r) + V_{xc}(\rho, r) + V_I(r)$ est le potentiel central, $M(r) = 1 + (\epsilon_i - V(r))/2c^2$ la masse relativiste de l'électron, et $1/c=1/137,036$ la constante de structure fine. On voit qu'en posant $1/c=0$ on retrouve l'équation 3.9.

Le pseudopotentiel obtenu à partir de l'équation de Schrödinger relativiste permet d'introduire les effets relativistes dans le système sans allourdir les calculs. Cela apporte des corrections significatives pour les éléments lourds [34]. Nous l'avons notamment utilisé pour W, Hf, Zr, Ti.

3.2.2 Définition des bases de calculs

La base définit l'espace vectoriel auquel appartient les fonctions d'ondes (c'est à dire la façon dont sont décomposées les fonctions d'ondes). Il y a plusieurs façons de décrire (décomposer) les fonctions d'ondes d'un système. L'espace le plus naturel est l'espace réel (les fonctions d'ondes pourront être résolues en différences finies), mais ce n'est pas le plus efficace surtout lorsque l'on souhaite décrire la densité d'un cristal. Dans Abinit et Siesta les bases utilisées sont respectivement les ondes planes et les orbitales atomiques.

3.2.2.1 Ondes de Bloch et zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes dans un cristal sont décrites par la relation de Bloch :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

où \mathbf{k} est un vecteur de la zone de Brillouin et $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ la fonction d'onde correspondante, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du cristal et pouvant être décomposée en série de Fourier.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est effectué sur une grille régulière de points \mathbf{k} proposée par Monkhorst et Pack [100]. Les points \mathbf{k}_{prs} de cette grille sont définis tels que $\mathbf{k}_{prs} = u_p\mathbf{b}_1 + u_r\mathbf{b}_2 + u_s\mathbf{b}_3$, avec \mathbf{b}_n vecteur de base du réseau réciproque, et u_p, u_r, u_s nombre compris entre -0,5 et 0,5 permettant de répartir les points \mathbf{k}_{prs} spéciaux uniformément dans la zone de Brillouin.

Monkhorst et Pack introduisirent l'idée de points équivalents \mathbf{k}_l , aussi appelée points de hautes symétries, dans la zone de Brillouin, permettant de réduire le nombre de points de cette grille, en appliquant une pondération $w_{\mathbf{k}_l}$ à ces points équivalents. Ainsi la densité dans un cristal s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{BZ} |\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \simeq \sum_{i,l} w_{\mathbf{k}_l} |\varphi_{i,\mathbf{k}_l}(\mathbf{r})|^2$$

3.2.2.2 Base d'ondes planes (Abinit)

En résolvant l'équation de Schrödinger avec un potentiel périodique, les fonctions d'ondes solutions prennent la même périodicité et il est ainsi possible de les décomposer en série de Fourier. La résolution de l'Hamiltonien se fait en partie dans l'espace de Fourier, le terme d'énergie cinétique est décrit par un multiplicateur (gradient dans l'espace réel) et le terme d'Hartree résolu par l'équation de Poisson dans l'espace réciproque.

La précision pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépend de la taille de l'espace de Fourier utilisé pour la résoudre. Cette taille est directement reliée au paramètre de *cutoff*.

Le nombre d'ondes planes (\Leftrightarrow taille de l'espace de Fourier) est gouverné par l'énergie E_{cutoff} qui correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes. Elle est traduite en moment cinétique maximum ou vecteur d'onde \mathbf{G} maximum.

$$E_{cutoff} = \frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m_e}$$

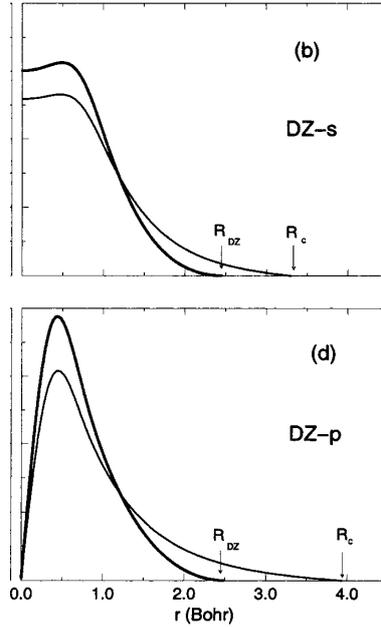


FIGURE 3.2: Pseudo-orbitales confinées de l'atome d'Oxygène, orbitales 2s (fig. b) et orbitales 2p (fig. d). Rayon de confinement R_c pour la première ζ (trait fin), et rayon de split R_{DZ} pour la seconde ζ (trait épais) (figure tirée de la ref. [7]).

3.2.2.3 Bases d'orbitales atomiques : Siesta

Siesta est un code basé sur une technique de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbitals)[131]. Ce type de base est un atout considérable pour avoir une taille de matrice petite à résoudre, donc plus rapide (une comparaison de la rapidité des codes est exposée au paragraphe 6.3.2).

En contre partie l'inconvénient est que la base doit être ajustée suivant le milieu dans lequel l'atome se trouve, même si nous le verrons, l'utilisation de la base créée par défaut (nous allons voir comment) donne des résultats avec une précision souvent suffisante.

Afin d'estimer la justesse des bases, les données calculées avec Siesta, tel que le paramètre de maille, l'énergie de cohésion et le gap des matériaux massifs, sont comparés à ceux d'Abinit (pour lequel une convergence absolue est possible).

La définition de la base se fait en réglant trois paramètres :

- La dimension de la base : nombre d'orbitales,
- L'extension de la base : rayon des orbitales,
- Finesse de la grille dans l'espace réelle (*Meshcutoff*), ce paramètre n'est pas directement lié à la base mais il règle l'échantillonnage de l'espace réel pour représenter la densité.

Avec Siesta, une orbitale est décrite par des fonctions de type ζ [124]. La première fonction ζ correspond à l'orbitale atomique. Elle est confinée à un certain rayon, ce confinement correspond à une augmentation de son énergie propre d'une quantité *EnergyShift*. Ce confinement a deux intérêts directs : il est mis à profit pour résoudre l'Hamiltonien dans l'espace périodique de Bloch des fonctions d'ondes, il permet aussi si l'utilisateur le désire d'utiliser une méthode de résolution de type ordre N - O(N) pour l'Hamiltonien. La seconde fonction ζ est définie pour compléter la première. Son rayon (au delà duquel la seconde ζ est nulle) est plus petit

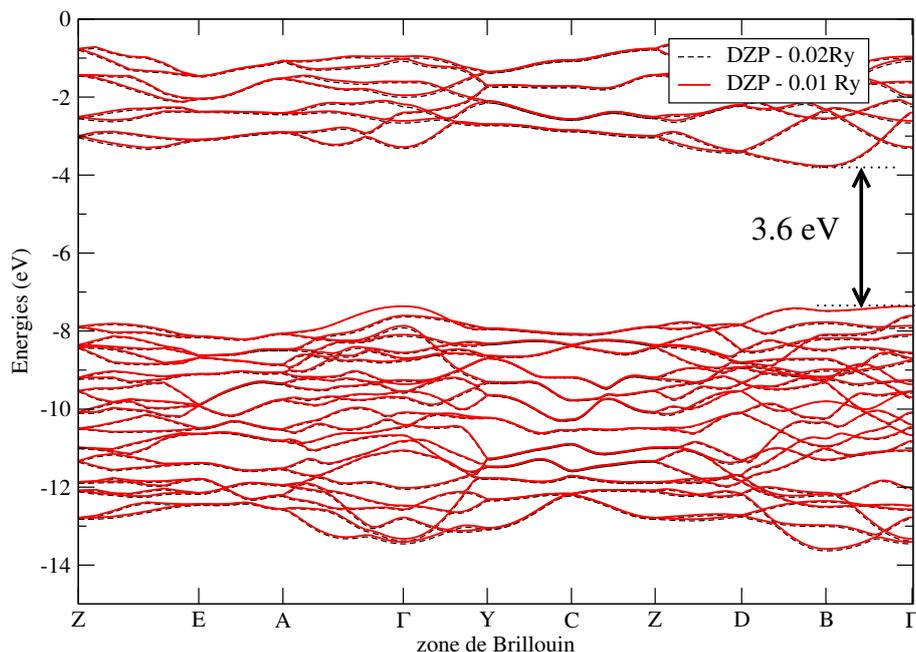


FIGURE 3.3: Comparaison de la structure de bandes de l'oxyde d'hafnium dans sa phase monoclinique pour deux *Energyshift* différentes 0,01 Ry et 0,02 Ry, dans une base DZP. Toute la structure correspondant à l'*Energyshift* 0,01 Ry a été décalée pour que les énergies du haut de la bande de valence au point Γ soient superposées. On peut ainsi vérifier que les deux structures sont quasi-identiques.

que le rayon de confinement de la première. Il est possible d'ajouter autant de fonctions ζ que l'on souhaite, une base avec une seule ζ sera appelée *SZ* pour single- ζ , une base avec deux ζ , *DZ*, et ainsi de suite.

L'avantage d'utiliser un rayon de confinement défini par la quantité *Energyshift*, est que toutes les orbitales ont le même décalage en énergie et que finalement toute la structure de bande est décalée de la même quantité. Les valeurs relatives des énergies propres sont sensiblement les mêmes (la différence infime provenant d'une petite variation de l'énergie potentielle) d'une *EnergyShift* à une autre. La comparaison de structures de bandes, figure 3.3, pour deux *Energyshift* différentes, permet de le vérifier.

De plus pour compléter la base il est possible de définir une orbitale excitée, en général celle-ci est prise comme la première orbitale non-occupée de l'atome isolé. Dans ce cas on rajoute un *P* dans l'appellation de la base pour « polarisée ».

Dans l'exemple ci-dessous nous comparons le résultat de calcul en LDA sur le métal d'hafnium dans sa phase à température et pression ambiante, maille hexagonale, pour différents types de bases : orbitales atomiques *DZP* et *TZP*, et ondes planes. Une valeur expérimentale est mise en référence.

	a (Å)	c (Å)
Siesta <i>DZP</i> 0,02 Ry	3,137	4,942
Siesta <i>TZP</i>	3,156	4,839
Abinit (PW - 60 Ha)	3,146	5,079
Exp. [122]	3,196	5,051

Ce tableau et la figure 3.3 montrent qu'une base *DZP* avec une *Energyshift* de 0,02 Ry / 0,26 eV permet d'obtenir une précision numérique relative de l'ordre de 10^{-2} sur les paramètres de maille et une structure de bandes stable.

Remarque L'inconvénient majeur de ce code est qu'il ne permet pas d'évaluer la correction GW que nous décrivons dans le chapitre suivant (ni le couplage spin-orbite, mais cela est moins gênant dans notre cas pour les matériaux que nous étudions).

3.3 Optimisation de structure

3.3.1 Calcul des Forces

Afin d'optimiser la position des atomes, il est nécessaire de calculer les forces s'y appliquant. Le calcul de ces forces s'effectue grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer et au théorème d'Hellmann-Feynman [29, 72]. D'après ce dernier, dans le cas de potentiels locaux et de l'indépendance de la base par rapport à la position des atomes (nécessite une correction pour les orbitales atomiques), les forces appliquées aux atomes dépendent de la densité électronique et des autres ions

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\int dr^3 (r - R_I) \frac{\rho(r)}{|r - R_I|^3} Z_I - \sum_J \frac{\partial E_{IJ}}{\partial R_J}$$

avec R_I position atomique et Z_I numéro atomique de l'atome I , $\rho(r)$ densité électronique, et E_{IJ} énergie électrostatique d'interaction entre les noyaux des atomes. Le premier terme dans le membre de droite correspond au champ appliqué par les électrons sur les noyaux des atomes.

Si les conditions citées ci-dessus ne sont pas respectées, il faut ajouter des termes supplémentaires, et notamment le terme de Pulay dû aux bases locales (pour Siesta par exemple).

Il existe plusieurs façons de trouver la structure optimum d'un matériau. Nous exposons, dans le paragraphe suivant, trois méthodes que nous avons pu tester dans le cadre de cette thèse : la trempe, le gradient conjugué, et le recuit.

3.3.2 Dynamique moléculaire

On a vu dans le paragraphe ci-dessus comment calculer les forces appliquées aux atomes du système. Nous allons voir maintenant comment relaxer les positions atomiques du système, pour aboutir à un système stable.

Algorithme de Verlet L'algorithme de Verlet permet de connaître la position des atomes par pas de temps constant, à partir de la positions des atomes et des forces appliquées au pas précédent

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \mathbf{v}_I(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t$$

avec $R_I(t)$ position de l'atome I à l'instant t , Δt pas de temps.

De même cet algorithme donne la vitesse en fonction de la vitesse du pas précédent et de la force appliquée

$$\mathbf{v}_I(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_I(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{M_I} \mathbf{F}_I[\{\mathbf{R}_J(t)\}]$$

où $\mathbf{v}_I(t + \frac{\Delta t}{2})$ est la vitesse à l'instant $t + \frac{\Delta t}{2}$, $F_I[\{R_J(t)\}]$ force exercée sur l'atome I par les atomes J à l'instant t , et M_I masse de l'atome I .

Thermalisation Lors d'une dynamique moléculaire le système est thermalisé et on définit alors une température cinétique moyenne

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_I M_I \mathbf{v}_I^2$$

avec N nombre de particules dans le système, k_B la constante de Boltzmann, T la température du système, M_I la masse de l'atome I , et \mathbf{v}_I sa vitesse.

Les vitesses initiales sont réparties aléatoirement dans le système de façon à obtenir une température moyenne fixée. Ensuite le système évolue librement. La répartition de l'énergie, entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, oscille puis trouve un état d'équilibre. La moyenne des positions au cours du temps lorsque le système est à l'équilibre donne une estimation des positions stables (Forces nulles).

Trempe C'est l'optimisation la plus abrupte. Cette méthode permet de figer la structure lorsqu'elle se trouve sur un minimum local d'énergie, cependant ce minimum est rarement le minimum d'énergie absolu du matériau. L'algorithme est arrêté lorsque le signe du produit scalaire de la vitesse par la force est négatif.

Cette simulation est intéressante pour trouver rapidement un minimum d'énergie mais pâtit de sa recherche approximative de solution.

Simulation de recuit Lors d'un recuit simulé, les vitesses initiales sont réparties aléatoirement de la même façon qu'une dynamique moléculaire libre, mais l'évolution du système diffère. Les forces et les vitesses calculées à chaque pas de temps ($\Leftarrow \Rightarrow$ pas d'itération) sont échelonnées, de façon à diminuer (ou augmenter) la température à intervalles réguliers.

Cette technique permet de visiter une grande zone énergétique et évite de piéger le système dans un minimum local éloigné du minimum global.

3.3.3 Autres méthodes de minimisation des Forces

La méthode de dynamique moléculaire est efficace, mais elle nécessite un temps de simulation assez long pour aboutir à des positions moyennes d'un système à l'équilibre. De plus, très souvent on connaît expérimentalement une structure proche (groupe d'espace et réseau de Bravais) de la structure d'arrivée. Dans ce cas il existe d'autres méthodes « artificielles » qui permettent d'arriver à un minimum d'énergie. La méthode du gradient conjugué donne en particulier des résultats satisfaisants. Nous avons en partie utilisée cette méthode pour minimiser les forces dans nos empilements. Pour minimiser nos structures cristallines nous avons utilisé la méthode de Broyden (Abinit) et le gradient conjugué (Siesta).

3.4 Les calculateurs

Jusqu'à présent nous nous sommes seulement intéressés à la partie méthode (code) de calcul, mais si ces calculs sont possibles, c'est aussi grâce à la puissance des calculateurs utilisés. Il semble intéressant ici de faire une petite rétrospective de ces machines de calcul.

Le début des superordinateurs a commencé pendant la seconde guerre mondiale, en Allemagne, en Angleterre et aux États-Unis (avec l'ENIAC) où les calculateurs atteignaient quelques kflops (1 flops : 1 opération flottante par seconde). Mais le développement de ces super calculateurs s'est surtout fait dans les années 70 avec l'apparition des circuits intégrés et microprocesseurs (architecture basée sur les transistors bipolaires puis transistors MOS). Les plus connus sont les Cray (du nom de leur concepteur) apparus à la fin des années 70 aux États-Unis. Aujourd'hui ces calculateurs dépassent allègrement le Teraflops, en exploitant le parallélisme massif (mille-milliards d'opérations flottantes par seconde!). Les plus puissants se situent pour la plupart aux États-Unis [avec les célèbres super-calculateurs Blue Gene (IBM) : extension en 2007 du supercalculateur du laboratoire national de Lawrence à Livermore \rightarrow 480 *Tflops*, et construction d'un Cray prévu à Oak Ridge National Laboratory en 2008 \rightarrow 1 *Pflops*] mais maintenant d'autres pays en Europe (notamment en Allemagne avec JUGENE - Blue Gene/P Solution IBM \rightarrow 167 *Tflops*) ou des pays émergeant comme l'Inde (EKA - Infiniband Hewlett-Packard \rightarrow 118 *Tflops*) possèdent leurs propres supercalculateurs³.

Évidemment nous ne possédons pas une telle machine, mais les 72 processeurs de notre cluster nous permettent de lancer des calculs en parallèle. Ils rendent possible la simulation de systèmes supérieurs à la centaine d'atomes.

La capacité de calcul d'un supercalculateur se mesure en million de millions (Tera) d'opérations flottantes par seconde et bientôt en million de milliards (Peta).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique.

Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du coeur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. Ainsi dans Abinit la résolution de l'Hamiltonien dans l'espace de Fourier est facilité grâce à la représentation des fonction d'ondes par des ondes planes. Dans Siesta l'utilisation de base d'orbitales atomiques permet de réduire considérablement la taille de l'Hamiltonien et ainsi de résoudre des systèmes au delà de la centaine d'atomes. Le nombre de codes *ab initio* disponibles s'est multiplié depuis une dizaine d'années. Ainsi de nombreuses études *ab initio* ont pu être menées sur une large gamme de matériaux (métaux, semiconducteurs, oxydes). Certaines études concernant les matériaux qui nous intéressent ont déjà été menées (Si, SiO₂, HfO₂). Dans un premier temps

3. <http://www.top500.org/lists/2007/11>

nous allons reproduire les résultats existants, puis nous compléterons ces résultats (études cristallines et énergétiques plus poussées en particulier sur le HfO_2). Au final c'est l'ensemble des matériaux constituant l'empilement MOS que nous avons simulés *ab initio* avec ces deux codes disponibles Abinit et Siesta.

Ce genre de calcul n'est possible que grâce à la puissance des calculateurs actuels. Il ne faut pas oublier que sans ce genre de machine, il serait impossible d'atteindre les précisions actuelles et nous serions obligés de nous limiter aux méthodes de liaisons fortes (nécessitant une paramétrisation), ou de continuer à développer des modèles compliqués adaptés au cas particulier de chaque matériaux.

Dans les prochains chapitres nous allons utiliser les techniques exposées dans ce chapitre. Nous verrons qu'il est possible de reproduire les propriétés intrinsèques des matériaux, comme la structure cristalline, le paramètre de maille, le potentiel, etc... Cependant nous avons déjà vu que dans le cadre de la DFT les niveaux énergétiques électroniques n'avaient pas de signification théorique. Nous verrons que la théorie GW exposée dans le prochain chapitre va au delà de la DFT, et permet d'apporter une justification à posteriori de ces niveaux en les corrigeant. Cela est indispensable pour calculer la structure de bandes des matériaux.

4 Au-delà de la DFT, l'approximation GW

Nous allons voir qu'au travers de l'approximation *GW*, la théorie à *N-corps* apporte une forme de justification aux valeurs propres issues du calcul de *DFT* Kohn-Sham, en les considérant comme première approximation des énergies d'excitations électroniques du système étudié. Le cadre théorique de cette approximation nécessite d'utiliser les opérateurs « création » et « annihilation ». Le concept de quasi-particule et des opérateurs comme la « self-energy », permettent d'évaluer l'effet de l'interaction entre les particules.

Le nom de l'approximation « *GW* » provient des outils mathématiques à l'origine de cette correction, une fonction de Green, et un potentiel coulombien écranté *W*.

Tout d'abord l'approximation *GW* (*GWA*) permet de corriger la structure de bandes et en particulier le band-gap mal prédit par la *DFT* Kohn-Sham. Cette correction n'utilise en général que le premier ordre d'une correction perturbative d'un calcul à *N-corps*. Heureusement cette approximation est suffisante pour corriger avec précision les niveaux d'énergies électroniques (disons à $\pm 0,1$ eV près par rapport aux mesures expérimentales).

Il n'est pas nécessaire de se plonger en détail dans le formalisme de la théorie à *N* particules, si on admet les propriétés des opérateurs utilisés. Pour une étude plus approfondie, il sera toujours possible de se reporter aux démonstrations mises en référence (entre autres Many-Particle Theory, Gross, Runge & Heinonen [43] et Thèse de Fabien Bruneval, Polytechnique [14]).

4.1 De la théorie à *N* corps à la correction GW

4.1.1 Introduction

La théorie sous-jacente à la correction *GW* est la théorie à *N-corps*. Pourquoi une telle théorie est-elle nécessaire ?

Historiquement la question sur la résolution analytique d'un système à *N*-particules a commencé à se poser à partir du XVIIIe siècle avec l'élaboration de la théorie de Newton. Il s'avère que déjà dans un système classique, à partir de 3 particules, le système est insoluble analytiquement. Ce problème est devenu encore plus difficile avec l'introduction de la mécanique quantique au début du XXe siècle. Pour approcher la solution exacte d'un tel système il est nécessaire de faire des approximations. Par exemple, nous avons vu dans le cadre de la *DFT* que les approximations sur la fonctionnelle de la densité permettent d'évaluer correctement la densité du système à *N-corps*. Il est intéressant de faire la distinction entre les différentes approximations à partir du concept de « particule ».

Concept de « particule » : Il existe plusieurs façons d'interpréter un problème à plusieurs électrons qui reposent chacune sur une notion particulière de l'objet « particule ».

- *Les particules d'Hartree* sont indépendantes et la seule interaction est coulombienne classique.
- *Les particules d'Hartree-Fock* sont aussi considérées indépendantes, le terme d'échange d'origine quantique est ajouté à l'interaction coulombienne classique.

- *Les particules virtuelles de Kohn-Sham*, si on veut leur donner un sens physique, sont des particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen d'origine quantique.
- *Les quasi-particules de la théorie à N -corps* : les particules ne sont plus indépendantes les unes des autres, le raisonnement se fait sur le système dans son ensemble plutôt que sur les particules individuelles. Le système est soumis à une excitation extérieure qui sonde l'effet de l'interaction des particules (self-energy). La théorie des perturbations permet d'évaluer l'effet de l'interaction à N -corps à partir d'un système de particules indépendantes comme le système de Kohn Sham (dans notre cas) ou le système d'Hartree.

Pour simplifier les écritures on choisira de poser $\hbar = 1$, $m = 1$, $e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$.

Certains calculs et formalismes préalables de la théorie à N -corps sont reportés à l'annexe 9.2.

4.1.2 Fonction de Green pour la théorie à N -corps

Une introduction à la fonction de Green dans le cas de la fonction de Green à un corps est exposée en annexe 9.3.

Forme de la fonction de Green pour la théorie à N -corps La théorie à N -corps définit la fonction de Green à une particule, pour une transition d'un état (\mathbf{r}, t) vers un état (\mathbf{r}', t') , de la manière suivante

$$iG(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \langle \Psi_0 | T[\psi_H(\mathbf{r}, t)\psi_H^\dagger(\mathbf{r}', t')] | \Psi_0 \rangle$$

$|\Psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamental du système à N -corps. $\psi_H^\dagger(\mathbf{r}', t')$ et $\psi_H(\mathbf{r}, t)$ sont respectivement les opérateurs champs de création et d'annihilation, en représentation de Heisenberg (cf. annexe 9.2.2), agissant sur la fonction d'onde du système à l'instant t' et t , dans l'espace réel en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . (Attention à ne pas confondre des opérateurs champs avec des fonctions d'ondes!)

T est l'opérateur d'ordonnancement en temps

$$T[A(t)B(t')] = \begin{cases} A(t)B(t') & \text{si } t > t' \\ -B(t')A(t) & \text{si } t' > t \end{cases}$$

où $A(t)$ et $B(t)$ sont des opérateurs champs.

Le signe (-) traduit l'anticommutativité des fermions.

On montre qu'en seconde quantification, en considérant une interaction particule-particule de type coulombien, l'hamiltonien peut s'écrire :

$$H_H = \int d\mathbf{r}^3 \psi_H^\dagger(\mathbf{r}, t) h_0 \psi_H(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}^3 \psi_H^\dagger(\mathbf{r}, t) \psi_H^\dagger(\mathbf{r}', t) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_H(\mathbf{r}', t) \psi_H(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

avec h_0 hamiltonien du système sans interaction électronique, $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ potentiel d'interaction particule-particule de type coulombien, $\psi(\mathbf{r}, t)$ les opérateurs champs (qui créent ou annihilent une quasi-particule).

Puis à partir de l'équation du mouvement d'Heisenberg (équation. annexe 9.16), on montre [46] que

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - h_0(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') + i \int d\mathbf{r}'' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G_2(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t', \mathbf{r}''t, \mathbf{r}''t') = \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.2)$$

t^+ tend vers t tel que $t^+ > t$.

Cette équation traduit l'évolution dans le temps d'un état (\mathbf{r}, t) vers un état (\mathbf{r}', t') . Elle dépend des interactions dans le système, illustrées par le terme de la fonction de Green à deux particules G_2 ; celle-ci pouvant être également développée comme dépendante de la fonction de Green à trois particules, etc...

4.2 Équations d'Hedin

Le précurseur dans le domaine de l'application numérique de la théorie à N -corps pour un gaz d'électrons est Lars Hedin, dans son article datant de 1965 consacré à ce sujet [56], il dérive les équations utiles à une application numérique. Cette section sera consacrée à la mise en place du formalisme GW à travers les équations de L. Hedin.

4.2.1 Introduction de l'opérateur de Self-Energy

Tout d'abord il faut pouvoir évaluer une fonction de Green à deux corps à partir d'une fonction de Green à un corps, pour finalement introduire l'opérateur self-energy qui évalue les interactions du système.

4.2.1.1 Mise en forme de l'équation du mouvement

On montre que la dérivée fonctionnelle par rapport à une perturbation extérieure ϕ de la fonction de Green à une particule dépend d'une fonction de Green à 2 particules

$$\frac{\delta G(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\delta \phi(\mathbf{3})} = G(\mathbf{1}, \mathbf{2})G(\mathbf{3}, \mathbf{3}^+) - G_2(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{3}^+) \quad (4.3)$$

où $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ et $\mathbf{3}$ sont des coordonnées d'espace et de temps différentes, et ϕ est une perturbation locale extérieure (elle correspond au V_I introduit en annexe 9.2.2).

On peut alors remplacer la fonction de Green à deux particules dans l'équation du mouvement 4.2.

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - h_0(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) + i \int d\mathbf{r}'' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \left(G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') G(\mathbf{r}''t, \mathbf{r}''t^+) - \frac{\delta G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')}{\delta \phi(\mathbf{r}'', t)} \right) = \delta(t-t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Dans le formalisme de la théorie à N -corps, l'opérateur densité est défini de la façon suivante

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi^+(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})$$

On montre [45] que

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \Psi_0 | \psi_H^+(\mathbf{r}') \psi_H(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = -i G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t^+) \quad (4.4)$$

le potentiel d'Hartree s'écrit alors $V_H(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}'t, \mathbf{r}'t^+) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$.

Finalement l'équation du mouvement peut se mettre sous la forme :

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t) - i \int d\mathbf{r}'' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \frac{\delta G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')}{\delta \phi(\mathbf{r}'', t)} = \delta(t-t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

avec $h(\mathbf{r}) = h_0(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$

Afin d'évaluer l'interaction (autre que l'interaction coulombienne d'Hartree) des particules avec le système on introduit l'opérateur de self-energy

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \frac{\delta G(\mathbf{1}, \mathbf{4})}{\delta \phi(\mathbf{3})} G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{2}) \quad (4.5)$$

La fonction de Green est considérée inversible

$$\int G^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) G(\mathbf{2}, \mathbf{3}) d\mathbf{2} = \delta(\mathbf{1} - \mathbf{3}) \quad (4.6)$$

Ainsi au final l'équation du mouvement s'écrit en fonction de l'opérateur self-energy.

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{1}) \right) G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \int d\mathbf{3} \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{3}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1} - \mathbf{2}) \quad (4.7)$$

4.2.2 Évaluation de l'opérateur Self-Energy Σ

Afin d'évaluer l'opérateur Σ , il est nécessaire d'introduire 3 autres opérateurs, appelés fonction vertex Γ , potentiel écranté W , et la fonction diélectrique inverse ε^{-1} .

Tout d'abord considérant que G est inversible on montre que

$$\int \frac{\delta G(\mathbf{1}, \mathbf{4}^+)}{\delta \phi(\mathbf{3})} G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{2}) d\mathbf{4} = - \int G(\mathbf{1}, \mathbf{4}^+) \frac{\delta G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{2})}{\delta \phi(\mathbf{3})} d\mathbf{4}$$

En reprenant l'équation 4.5, on peut alors écrire Σ de la manière suivante

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{1}, \mathbf{4}^+) \frac{\delta G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{2})}{\delta \phi(\mathbf{3})} \quad (4.8)$$

D'où

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}d\mathbf{5}v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{1}, \mathbf{4}^+) \frac{\delta G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{5})}{\delta V(\mathbf{2})} \frac{\delta V(\mathbf{5})}{\delta \phi(\mathbf{3})} \quad (4.9)$$

avec $V(\mathbf{rt}) = V_H(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{rt})$ potentiel total [potentiel d'Hartree + perturbation].

Ainsi on définit :

- la fonction vertex $\Gamma(\mathbf{4}, \mathbf{2}, \mathbf{5}) = \frac{\delta G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{5})}{\delta V(\mathbf{2})}$,
- et le potentiel coulombien écranté

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{5}) = \int d\mathbf{3}v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \varepsilon^{-1}(\mathbf{5}, \mathbf{3}) \quad (4.10)$$

Ce potentiel correspond au potentiel de l'interaction coulombienne écranté par le milieu environnant.

La fonction diélectrique retranscrit l'écrantage du milieu et correspond à la variation du potentiel total en fonction de la perturbation.

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{5}, \mathbf{3}) = \frac{\delta V(\mathbf{5})}{\delta \phi(\mathbf{3})} \quad (4.11)$$

Ce qui permet d'aboutir à l'équation pour la self-energy :

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int d\mathbf{4}d\mathbf{5} G(\mathbf{1}, \mathbf{5}^+) W(\mathbf{1}, \mathbf{4}) \Gamma(\mathbf{5}, \mathbf{2}, \mathbf{4}) \quad (4.12)$$

4.2.3 Fonction diélectrique inverse ε^{-1} et fonction vertex Γ

Fonction diélectrique inverse ε^{-1}

Remarque : on peut être tenté de faire un lien entre la fonction diélectrique et la permittivité diélectrique macroscopique. La relation qui lie ces deux quantités est la suivante :

$$\varepsilon_M = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{G}=0 \mathbf{G}'=0}^{-1}(q)} \quad (4.13)$$

On ne s'intéressera ici qu'à la quantité microscopique électronique.

Étant donné la définition de la fonction diélectrique inverse 4.11, la fonction diélectrique s'écrit

$$\varepsilon(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{\delta\phi(\mathbf{1})}{\delta V(\mathbf{2})} \quad (4.14)$$

or $\phi(\mathbf{r}t) = V(\mathbf{r}t) - V_H(\mathbf{r})$ et $V_H(\mathbf{1}) = \int d\mathbf{2} \rho(\mathbf{2}) v(\mathbf{1}, \mathbf{2})$

Dans l'approximation RPA (Random Phase Approximation : l'interaction électronique se réduit à l'interaction coulombienne), la fonction diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_{RPA}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \int d\mathbf{3} \frac{v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \delta\rho(\mathbf{3})}{\delta V(\mathbf{2})}$$

On note χ_0 la polarisabilité irréductible (aussi appelée fonction de polarisation)

$$\chi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{\delta\rho(\mathbf{1})}{\delta V(\mathbf{2})} \quad (4.15)$$

Ainsi dans l'espace fréquentielle la fonction diélectrique inverse s'écrit

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \omega) = \left[\delta(\mathbf{3}, \mathbf{1}) - \int d\mathbf{3} v(\mathbf{3}, \mathbf{2}) \chi_0(\mathbf{2}, \mathbf{1}, \omega) \right]^{-1} \delta(\mathbf{3}, \mathbf{2})$$

En représentation de Fourier (en temps et en espace) on a

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = [\delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}} - v_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'} \chi_{0\mathbf{G}'\mathbf{G}}(\mathbf{q}, \omega)]^{-1} \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'} \quad (4.16)$$

où $\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{G}''$ appartiennent à l'espace de Fourier et \mathbf{q} est un vecteur de la zone de Brillouin.

Fonction vertex Γ Dans l'espace fréquence (via une transformée de Fourier) l'équation du mouvement (équivalente à l'équation du mouvement 4.7 dans l'espace temporel) s'écrit :

$$(\omega - h(\mathbf{1})) G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \int d\mathbf{3} \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{3}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1} - \mathbf{2}) \quad (4.17)$$

(les chiffres $\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}$ n'indiquent plus que les coordonnées spatiales et la dépendance en ω est implicite).

En multipliant par l'inverse d'une fonction de Green cette équation et en intégrant on aboutit à une relation pour la fonction de Green

$$G^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (\omega - h(\mathbf{1}))\delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (4.18)$$

D'où à partir de la définition de la fonction vertex on obtient

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2})\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}) - \frac{\delta\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\delta V(\mathbf{3})} \quad (4.19)$$

Dans l'approximation dite *RPA* (Random Phase Approximation), cette fonction vertex est réduite à son premier terme, ainsi dans l'équation 4.12 cela simplifie l'expression de la self-energy Σ au produit des termes G et W .

4.2.4 L'équation de Dyson

A partir de l'équation du mouvement 4.17, on identifie $G_0 = (\omega - h)^{-1}$ qui représente la fonction de Green sans interaction $\Sigma = 0$. On peut alors écrire l'équation de Dyson :

$$G(\mathbf{4}, \mathbf{2}) = G_0(\mathbf{2}, \mathbf{4}) + \int d(\mathbf{3}, \mathbf{1})\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{3})G(\mathbf{3}, \mathbf{2})G_0(\mathbf{1}, \mathbf{4}) \quad (4.20)$$

L'équation de Dyson permet de construire la fonction de Green de manière itérative.

$$G = G_0 + G_0\Sigma G$$

Cependant dans notre cas nous n'utiliserons que la fonction G_0 , fonction de Green à l'ordre 0. Une résolution itérative de la fonction de Green serait lourde en terme de calcul. C'est pourquoi dans Abinit la fonctions de Green G est calculée directement à partir des fonctions des quasi-particules (à la place des fonctions de Kohn-Sham pour le calcul de G_0).

4.3 Les quasi-particules

Les quasi-particules, à la différence des particules de Kohn-Sham, ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par leurs interactions engendrées par la perturbation provenant de l'environnement de chaque particule.

4.3.1 Forme spectrale de la fonction de Green

On montre que l'on peut directement déduire la forme spectrale de la fonction de Green à partir de la définition donnée au paragraphe 4.1.2.

La forme spectrale (aussi appelée forme de Lehmann) de la fonction de Green est la suivante :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_i \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_i + i\eta \text{sign}(\varepsilon_i - \mu)} \quad (4.21)$$

avec ψ_i amplitude de probabilité de présence d'une particule dans l'état i .
 μ niveau de Fermi du système à N particules.
 ε_i énergie d'excitation due à l'addition (un électron promu dans la bande de conduction) ou à la ponction d'un électron (un état de la bande de valence occupé par

un trou) du système précédemment dans son état fondamental. C'est l'énergie de la quasi-particule i .

η quantité tendant vers 0, permettant de faire apparaître une discontinuité en $t = t'$ (instant de la transition du système à N ou $N \pm 1$ particules vers un système à $N \pm 1$ ou N particules) introduit par l'opérateur ordonnancement.

Les ψ_i correspondent à la projection de la fonction d'onde à $N \pm 1$ -corps après annihilation ou création d'une particule sur la fonction d'onde à N -corps dans son état fondamental. Ces ψ_i sont définies de la manière suivante

$$\left. \begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_i^{(N+1)} \rangle \\ \psi_i^*(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_i^{(N+1)} | \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \right\} \text{pour } \varepsilon_i > \mu$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_i^*(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_i^{(N-1)} | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle \\ \psi_i(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) | \Psi_i^{(N-1)} \rangle \end{aligned} \right\} \text{pour } \varepsilon_i < \mu$$

(des chapeaux ont été placés sur les opérateurs champs pour les distinguer des fonctions d'ondes) Ainsi les excitations des systèmes à $N \pm 1$ particules peuvent être décrites sur la base du système à N particules dans son état fondamental : les fonctions d'onde des quasi-particules, vont décrire les états excités des systèmes à $N \pm 1$ particules. .

4.3.2 Équation de "Schrödinger" des quasi-particules

La fonction de Green peut aussi se mettre sous la forme suivante :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_i} \quad (4.22)$$

avec $E_i = \lim_{\eta \rightarrow 0} [\varepsilon_i - i\eta \text{sign}(\varepsilon_i - \mu)]$

Alors en multipliant l'équation du mouvement 4.17 par $(\omega - E_i)$ et en faisant tendre $\omega \rightarrow E_i$, on obtient une équation pour les fonctions d'onde des quasi-particules

$$h(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = E_i)\psi_i(\mathbf{r}') = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.23)$$

Cette équation met en évidence le rôle de la self-energy qui agit comme un potentiel non-local dans une équation qui rappelle celle de Schrödinger. Par contre Σ_i est en général non hermitien, E_i est donc complexe et représente l'état de la quasi-particule. La partie réelle de E_i correspond à l'énergie de la quasi-particule, et la partie imaginaire est liée à sa durée de vie.

4.4 Approximation GW et Applications

4.4.1 Introduction

L'approximation *GW* proposée par Hedin [56] a pour origine l'approximation *RPA* effectuée sur l'opérateur vertex (équation 4.19)

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) \approx \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2})\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \quad (4.24)$$

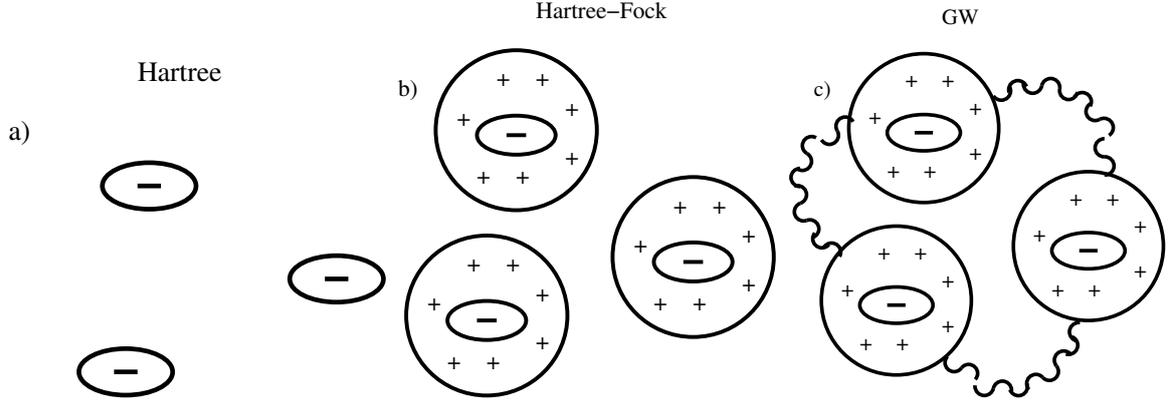


FIGURE 4.1: Représentation schématique pour différents niveaux d'approximations de l'interaction entre les particules.

Dans cette approximation l'opérateur self-energy 4.12 se réduit à

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = iG(\mathbf{1}, \mathbf{2})W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (4.25)$$

La figure 4.3 illustre plusieurs niveaux d'approximations possibles sur les termes G et W . Il existe quatre schémas pour effectuer l'autocohérence de la self-energy. Le premier, appelé « scGW », effectue l'autocohérence sur les énergies et sur les fonctions d'ondes de la fonction de Green G et du potentiel écranté W . Le second, appelé « GW », effectue une autocohérence seulement sur les énergies de la fonction et du potentiel écranté. Le troisième schéma possible, appelé « GW_0 », effectue l'autocohérence sur les énergies de la fonction de Green uniquement. Enfin, le dernier schéma appelé G_0W_0 , n'effectue aucune autocohérence. Dans ce cas on a la fonction de Green $G = G_0$ et le potentiel coulombien écranté $W = W_0$ calculés à partir de la densité de départ.

La fonction de Green G_0 peut être calculée à partir des fonctions d'ondes et des énergies de Kohn Sham, (puisque aucune hypothèse dans les équations d'Hedin n'est faite sur la fonction de Green de départ). On suppose que les fonctions de Kohn-Sham sont proches des fonctions d'ondes des quasi-particules ψ_i , on peut alors poser l'approximation $\psi_i \approx \varphi_i$.

D'où

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i + i\eta \text{sign}(\epsilon_i - \mu)} \quad (4.26)$$

ϵ_i valeur propre de Kohn Sham $H_{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$

En appliquant l'approximation $\psi_i \approx \varphi_i$ sur l'équation d'onde 4.23 de la quasi-particule, on obtient une relation pour approcher l'énergie des quasi-particules en corrigeant l'énergie propre des particules de Kohn-Sham.

$$\int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_i(\mathbf{r}) \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_i) \varphi_i(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}) E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

en notation contractée

$$\epsilon_i + \Sigma_i(E_i) = E_i \quad (4.28)$$

Cependant E_i et Σ_i étant complexes, pour évaluer la partie qui nous intéresse, c'est à dire

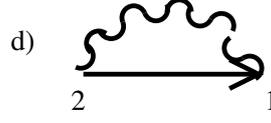


FIGURE 4.2: Représentation de Feynman de l'approximation GW

la partie énergétique, il est nécessaire d'évaluer la partie réelle de cette expression (la partie imaginaire étant la partie temporelle)

$$ReE_i = \varepsilon_i + Re\Sigma_i(E_i) \quad (4.29)$$

L'interaction des particules est schématisée dans la figure 4.1 (ce schéma est une représentation grossière de l'interaction, il n'a rien de rigoureux). Le diagramme de Feynman (figure 4.2) est une représentation plus rigoureuse de l'interaction entre la particule 1 et la particule 2.

4.4.2 Mise en forme des opérateurs pour le calcul numérique de la correction

Pour calculer la correction, on voit grâce à l'équation 4.29 qu'il faut calculer la self-energy (équation 4.25), et donc dans un premier temps le potentiel écranté et la fonction de Green. Pour le potentiel écranté il faut calculer la fonction diélectrique inverse intervenant dans l'équation 4.10. Elle-même dépend, d'après l'équation 4.16, de la polarisation.

Partant de la définition de la polarisabilité, relations 4.4 et 4.6, on obtient

$$\chi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{\delta\rho(\mathbf{1})}{\delta V(\mathbf{2})} = \int d\mathbf{3} \frac{\delta(\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3})G(\mathbf{3}, \mathbf{1}^+))}{\delta V(\mathbf{2})}$$

$$\chi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} \frac{\delta(G(\mathbf{1}, \mathbf{4})G^{-1}(\mathbf{4}, \mathbf{3})\delta G(\mathbf{3}, \mathbf{1}^+))}{\delta V(\mathbf{2})} = \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} G(\mathbf{1}, \mathbf{4})\Lambda(\mathbf{4}, \mathbf{3}, \mathbf{2})\delta G(\mathbf{3}, \mathbf{1}^+)$$

Étant donné l'approximation *RPA* on a alors :

$$\chi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = G_0(\mathbf{1}, \mathbf{2})G_0(\mathbf{2}, \mathbf{1}^+) \quad (4.30)$$

Et dans l'espace en fréquence

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \omega) = -\frac{2i}{2\pi} \int d\omega' G_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \omega + \omega')G_0(\mathbf{2}, \mathbf{1}, \omega') \quad (4.31)$$

On a vu que la fonction de Green pouvait s'exprimer à partir des fonctions de Kohn-Sham. Nous allons voir qu'en utilisant le théorème des résidus on peut exprimer la polarisation en fonction de la densité dans l'espace réciproque.

La représentation de la densité dans l'espace de Fourier est donnée par

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{k}_i j}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}_j}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.32)$$

Les fonctions d'ondes qui sont des fonctions de Bloch imposent pour la densité la condition

$$\delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j - \mathbf{q} + \mathbf{G}_0) \quad (4.33)$$

avec \mathbf{G}_0 vecteur du réseau réciproque, et où \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_j , \mathbf{q} sont des vecteurs de la zone de Brillouin. \mathbf{k}_j étant défini à partir de \mathbf{k}_i et \mathbf{q} , la connaissance de ceux-ci impose le premier.

En pratique la grille de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin est définie au départ du calcul. La condition 4.33 impose que les points \mathbf{q} soient sur la grille de points \mathbf{k} . Donc lors du calcul des éléments de la matrice densité 4.32, les \mathbf{k}_j se déduisent de \mathbf{k}_i et \mathbf{q} .

Grâce au théorème des résidus et à l'approximation RPA on montre [14] que la polarisabilité peut s'écrire (cette relation est aussi appelée formule d'Adler-Wiser) :

$$\chi_{0\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}_i i j} (f_{\mathbf{k}_j j} - f_{\mathbf{k}_i i}) \frac{\tilde{\rho}_{\mathbf{k}_i i j}(\mathbf{q} + \mathbf{G}_1) \tilde{\rho}_{\mathbf{k}_i i j}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}_2)}{\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}_i i} - \epsilon_{\mathbf{k}_j j}) - i\eta \text{sign}(\epsilon_{\mathbf{k}_i i} - \epsilon_{\mathbf{k}_j j})} \quad (4.34)$$

$f_{\mathbf{k}_i i}$ étant les nombres d'occupation des états $\mathbf{k}_i i$, ces nombres d'occupation sont compris entre 0 et 2. De même que pour les éléments de la matrice densité, \mathbf{k}_i et \mathbf{q} imposent \mathbf{k}_j .

4.4.3 Correction des énergies

4.4.3.1 modèle plasmon-pôle

L'évaluation de l'inverse de la fonction diélectrique par les relations 4.16 et 4.34 sur une large gamme de fréquence est coûteuse en temps de calcul. En supposant que les électrons dans le matériau réagissent comme un gaz d'électrons ayant une fréquence de résonance plasmon, il est possible de modéliser ϵ^{-1} par le modèle plasmon-pôle généralisé

$$\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(q, \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - (\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) - i\eta)^2} \quad (4.35)$$

Il est nécessaire de calculer $P_{\mathbf{G}_1\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega)$ puis $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(q, \omega)$ en deux fréquences pour déduire $\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})$ et $\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})$ pour chaque $(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{q})$.

Il existe au moins deux choix possibles :

1. L'une mise en place par Godby et Needs (c'est celle que nous avons choisie) consiste à les calculer à partir de deux points, en $\omega = 0$ et à la fréquence $\omega = i\omega_p$ où ω_p est la fréquence plasmon [41][37].
2. L'autre mise en place par Hybertsen et Louie consiste à les évaluer à partir de $\omega = 0$ et en utilisant une règle de somme [63].

A partir des relations 4.35, 4.10, 4.25, on évalue alors l'opérateur self energy puis son action sur les fonctions d'ondes. Cette opérateur se décompose alors en une partie échange Σ_x provenant du Dirac de la fonction plasmon-pôle et en une partie corrélation Σ_c provenant de l'autre partie de la fonction [14]

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}_i i} | \Sigma | \varphi_{\mathbf{k}_i i} \rangle = \langle \varphi_{\mathbf{k}_i i} | \Sigma_x | \varphi_{\mathbf{k}_i i} \rangle + \langle \varphi_{\mathbf{k}_i i} | \Sigma_c | \varphi_{\mathbf{k}_i i} \rangle$$

avec

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}_i i} | \Sigma_x | \varphi_{\mathbf{k}_i i} \rangle = -\frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}_j j} \theta(\mu - \epsilon_{\mathbf{k}_j j}) \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}_j j i}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \frac{1}{|q + G|^2} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}_j j i}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$$

et

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}_i} | \Sigma_c | \varphi_{\mathbf{k}_i} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_j} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2}{2\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}_j i}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \frac{4\pi}{|q + G|^2} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}_j j}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \times \left[\frac{\theta(\mu - \epsilon_{\mathbf{k}_j})}{\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) - \epsilon_{\mathbf{k}_j} - i\eta} + \frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}_j} - \mu)}{\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) - \epsilon_{\mathbf{k}_j} + i\eta} \right] \quad (4.36)$$

où V est le volume dépendant du nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin.

On voit que pour Σ_x la somme est effectuée seulement sur les orbitales de valence. Ce terme correspond au terme d'échange de l'équation d'Hartree-Fock.

En principe pour le terme de corrélation la somme sur les bandes est infinie. En pratique le nombre de bandes est élevé par rapport au calcul de Σ_x , mais il est fini.

Remarque Le calcul de la matrice diélectrique peut aussi être effectué en RPA sans modèle plasmon-pôle par différentes méthodes qui ont été implémentées par Lebègue *et al.* [82]. Soit par déformation du contour intégrale le long de l'axe imaginaire, soit par l'évaluation de la partie corrélation de la self-energy pour un certain nombre de fréquence et l'extrapolation sur l'axe réel par un polynôme de Padé (en général c'est la première qui est citée comme méthode de Lebègue). Cette méthode est plus coûteuse en temps de calcul. Pour notre part l'utilisation du modèle plasmon-pôle nous a permis de traiter la plupart des matériaux présents dans nos empilements. De plus le modèle plasmon-pôle pour la matrice diélectrique semble efficace pour corriger les niveaux d'énergies proche du niveau de Fermi.

4.4.3.2 relation pour la correction énergétique

Étant donné l'équation 4.29 et considérant que les valeurs de Kohn-Sham $\epsilon_i^{KS} = \epsilon_H + v_{xc}^{KS}$ sont proches des valeurs des quasi-particules $\epsilon_i^{GW} = \epsilon_H + \Sigma(\epsilon_i^{GW})$, il est alors possible de traiter de manière perturbative l'énergie des quasi-particules GW [14].

$$\Sigma(\epsilon_i^{GW}) = \Sigma(\epsilon_i^{KS}) + (\epsilon_i^{GW} - \epsilon_i^{KS}) \left. \frac{d\Sigma}{d\omega} \right|_{\epsilon^{KS}}$$

D'où

$$\epsilon_{\mathbf{k}_i}^{GW} = \epsilon_{\mathbf{k}_i}^{KS} + Z \langle \varphi_{\mathbf{k}_i}^{KS} | \Sigma(\epsilon_{\mathbf{k}_i}^{KS}) - v_{xc}^{KS} | \varphi_{\mathbf{k}_i}^{KS} \rangle \quad (4.37)$$

avec

$$Z = \frac{1}{1 - \left. \frac{\partial \Sigma}{\partial \omega} \right|_{\epsilon_{\mathbf{k}_i}}}$$

L'équation 4.37 traite les énergies de la DFT de manière perturbative. Ce traitement donne une justification théorique aux énergies de la DFT. Elles peuvent en effet être considérées comme une première approximation des énergies des quasiparticules dans un traitement MBPT (Many Body Perturbation Theory). Le fait d'avoir une expression analytique (plasmon-pôle) pour ϵ^{-1} en fonction de ω simplifie les calculs de Σ et de ses dérivées grâce à l'équation 4.36.

La figure 4.3 illustre les étapes où interviennent les paramètres physico-numériques présents dans le code Abinit [41].

Le calcul de la matrice de screening (matrice diélectrique inverse) est en général l'étape la plus coûteuse en temps de calcul puisqu'elle fait intervenir une somme sur les états occupés

et inoccupés ainsi que sur les points k de la zone de Brillouin pour tous les points q de la zone de Brillouin. En général pour les semiconducteurs et les isolants, le calcul de Σ est plus rapide car on ne calcule que certains niveaux d'énergies pour certains points q de la zone de Brillouin.

4.5 Évaluation des approximations dans le formalisme GW

En général, la correction GW permet de corriger les niveaux d'énergies et d'obtenir des gaps et des largeurs de bandes cohérents avec des mesures expérimentales [63, 15, 113, 57]. On a vu que l'approximation GW provenait de l'approximation RPA appliquée à la self-energy. Cette approximation RPA est aussi appliquée à la matrice de Screening ε^{-1} . Le modèle plasmon-pôle permet d'évaluer à moindre coût la matrice de Screening ε^{-1} .

Dans le schéma d'Hedin l'évaluation de la self-energy est autocohérente (cette autocohérence dans Abinit est assurée en itérant sur les énergies et/ou sur les fonctions d'ondes [41]); mais on l'a vu la self-energy peut être évaluée à partir d'une seule itération, cette procédure est appelée G_0W_0 . F. Bruneval souligne que plus le point de départ LDA est de mauvaise qualité, plus l'autocohérence est nécessaire [15]. La DFT est une théorie de l'état fondamental, elle a des lacunes à décrire les états excités mais elle décrit relativement bien les états de valence. Nous nous intéressons principalement au décalage du haut de la bande de valence donc nos calculs ont été limités au formalisme G_0W_0 (sauf mention contraire). Nous vérifions que pour certains matériaux ces approximations sont mêmes suffisantes pour évaluer le gap.

Remarque : La convergence numérique d'un calcul GW n'est pas assurée de manière automatique, et dépend des paramètres de *cutoff* et du nombre de bandes. Nous allons voir que les calculs de correction GW sont moins exigeants qu'en DFT sur les *cutoffs* des quantités à calculer. Cependant ces quantités incluent des sommes sur les états de valence et de conduction. Plus le nombre d'états de valence est élevé plus le nombre d'états de conduction nécessaire à la convergence est élevé. Le calcul de la correction passe par le calcul de la matrice de screening dont la taille dépend du nombre d'états et des *cutoffs* : en pratique l'étude nécessaire de convergence en fonction des *cutoffs* et du nombre de bandes est longue et gourmande en temps de calcul.

4.5.1 Pour un semiconducteur, le silicium.

Pour les semiconducteurs, le modèle plasmon-pôle a déjà montré qu'il corrigeait le gap, notamment pour le silicium, [63, 38, 39]. Nous avons effectué le calcul sans autocohérence sur les énergies et sur les fonctions d'ondes puisqu'il a été montré que sans inclusion de l'opérateur vertex, cette autocohérence entraîne une surestimation du gap [15]. Notre résultat sur le gap est en bon accord avec la littérature et avec les mesures expérimentales. De plus, nous indiquons dans le tableau ci dessous les décalages du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. Nos calculs sont effectués dans l'approximation G_0W_0 en modélisant la matrice diélectrique par le modèle plasmon-pôle de Godby & Needs [37]. Le calcul en DFT est effectué dans l'approximation LDA avec un *cutoff* de 12 Ha. Le calcul de la correction G_0W_0 a été réalisé avec 750 bandes, 989 ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes et la self-energy d'échange Σ_x , et 459 ondes planes pour décrire la matrice de screening; 29 points k ont été utilisés pour décrire la zone de Brillouin.

	$E_g(DFT - LDA)$	$\Delta\varepsilon_v(\Gamma)$	$\Delta\varepsilon_c(X)$	$E_g(G_0W_0)$	exp. [80]
Si	0,46 eV	-0,64	+0,09	1,19 eV	1,17 eV

4.5.2 Pour un métal, l'aluminium

L'aluminium permet de lancer une étude à moindre coût concernant l'effet du modèle plasmon-pôle sur la modification du niveau de Fermi d'un métal. Ce métal ne possède pas de couches d et seulement 3 orbitales de valence $3s^23p^1$. De plus l'étude GW menée par Fabien Bruneval [15] sur ce matériau permet de comparer nos résultats. Le calcul a été mené avec un pseudopotentiel Troullier Martins généré par le code du Fritz Haber Institute de Berlin [34]. Les fonctions d'ondes étant très délocalisées un *cutoff* de $8Ha$ est suffisant. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille $8 \times 8 \times 8$ sans décalage de la grille, ce qui correspond à 29 points k dans la zone irréductible de Brillouin. Les mêmes nombres d'ondes planes et de bandes que Fabien Bruneval ont été utilisés (50 bandes, 51 ondes planes pour le calcul de la matrice diélectrique, et 89 pour le calcul de Σ_x).

	Matrice diélectrique calculé avec le modèle plasmon-pôle		Matrice diélectrique calculée directement en RPA [82]				
	G_0W_0	GW_0	G_0W_0	GW_0	GW	$QPscGW$ [15]	exp. [85, 87]
$\Delta E_f(LDA - GW)$	-0,11	-0,15	-0,10	-0,14	-0,13	-0,10	
Largeur de bande de valence	10,03	9,16	10,66	10,55	10,61	10,58	10,6

TABLE 4.1: Évaluation du modèle Plasmon-pôle pour le calcul du niveau de Fermi de l'aluminium (énergies en eV).

Les résultats obtenus sont comparés à ceux de F. Bruneval dans le tableau 4.1. Le calcul GW tout autocohérent de la largeur de bande de valence et le calcul GW seulement autocohérent sur les énergies sont en accords entre eux (respectivement 10,58 et 10,61 eV). Ces deux valeurs sont en accord avec la mesure expérimentale 10,6 eV [85, 87]. Puisque l'autocohérence sur la fonction de Green et sur le potentiel écranté est coûteuse nous avons réduit l'autocohérence seulement aux énergies de la fonction de Green. Ce calcul abaisse le niveau de Fermi de 0,04 eV par rapport au calcul tout autocohérent. Ce déplacement est similaire à celui d'un calcul autocohérent sur les énergies pour G et W . En outre, nous vérifions que le déplacement du niveau de Fermi avec le modèle plasmon-pôle sans autocohérence (-0,11 eV) est très proche de la valeur obtenue avec la matrice diélectrique RPA toute autocohérente (0,1 eV). La largeur de bandes de valence obtenue avec le modèle plasmon-pôle est de 10,0 eV, identique au calcul plasmon-pôle de la référence [104]. Cette valeur est en dessous de la valeur expérimentale, le bas de la bande de valence est trop proche de la fréquence plasmon classique 15,7 eV [15].

4.5.3 Pour un isolant le HfO_2

Pour le cristal de dioxyde d'hafnium, le *cutoff* DFT nécessaire à l'évaluation des fonctions d'ondes est de 50 Ha à cause de la présence des atomes d'oxygène (dont le rayon est faible) et de l'inclusion des électrons de semi-coeur pour l'atome d'hafnium. Ce *cutoff* est déjà beaucoup plus élevé que celui pour l'aluminium ou pour le silicium. De plus, la maille de cette oxyde étant plus grande (paramètre de maille moyen de l'ordre de 5,1 Å) que la maille de l'aluminium

ou du silicium (dont les paramètres de maille sont respectivement de l'ordre de 3 et 3,8 Å), le nombre d'ondes planes correspondant à un *cutoff* donné est plus important. En outre, le nombre d'orbitales à prendre en compte dans le calcul de l'oxyde est plus élevé (3 pour l'aluminium, 4 pour le silicium, contre 96 pour le HfO₂). Par contre, le HfO₂ étant un isolant et sa maille étant assez large, le nombre de points k dans la zone de Brillouin nécessaire à la convergence de la densité est plus faible que pour le métal.

D'après F. Bruneval [15], il semble que pour évaluer correctement les niveaux d'énergies et notamment le gap d'un isolant, comme l'argon solide, la correction des fonctions d'ondes soit nécessaire. Le HfO₂ possédant un gap plus proche du silicium (pour lequel l'autocohérence donne un gap sur-évalué) que celui de l'argon, nous avons supposé que l'autocohérence sur les fonctions d'onde n'améliore pas le gap. Dans le tableau, la comparaison de la valeur théorique du gap avec les valeurs expérimentales montre que le gap calculé avec le modèle plasmon-pôle est cohérent avec le gap expérimental. Nos calculs sont effectués dans l'approximation G_0W_0 .

Les calculs ont été réalisés avec 8 points k dans la zone de Brillouin réduit à 2 points k dans la zone irréductible de Brillouin grâce au décalage de 0,5 0,5 0,5 des points k (*shiftk*), 5313 ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes et Σ_x , 1345 ondes planes pour décrire la matrice de screening, et 1000 bandes pour le calcul de la matrice de screening. Les pseudopotentiels sont de type Troullier-Martins en incluant l'orbitale de semi-cœur $5s$ à la place de l'orbitale $6s$.

	$E_g(DFT - LDA)$	$\Delta\varepsilon_v$	$\Delta\varepsilon_c$	$E_g(G_0W_0)$	exp. [2]
HfO ₂	4,14 eV	-0,64 eV	1,27	6,05 eV	5,6 - 5,9 eV

Le calcul a été réalisé sur les deux points k de la zone de Brillouin et extrapolé sur le point Γ , maximum de la bande de valence et le point B, minimum de la bande de conduction. Cette correction n'est pas rigoureuse sur le plan théorique mais elle permet d'estimer le décalage subi par la bande de valence.

4.5.4 Choix du niveau d'approximation dans le formalisme GW

Implications pour les calculs d'alignements de bandes Une des hypothèses de la méthode d'alignement des bandes de Van de Walle et Martin (cf. paragraphe 2.4.2) est de retrouver de chaque côté d'un empilement la même densité électronique que dans le cristal des matériaux correspondant.

Le calcul GW autocohérent sur les fonctions d'ondes devient très lourd pour des matériaux ioniques et pour des matériaux composés d'atomes nécessitant un pseudopotentiel incluant les orbitales de semi-cœur (à l'instar de tous les matériaux que nous simulons). Ainsi, pour rester cohérent avec les hypothèses de VdW&M d'une part, et à cause de la lourdeur des calculs d'autre part, l'autocohérence sur les fonctions d'ondes ne sera pas effectuée.

Le modèle plasmon-pôle sans autocohérence sur les énergies semble d'ailleurs suffisant pour obtenir une correction sur le niveau de Fermi du même ordre que le calcul tout autocohérent RPA. Nous nous intéressons au niveau de Fermi des matériaux pour évaluer les offsets de bandes de valence, donc les calculs GW effectués dans ce manuscrit seront de types G_0W_0 - plasmon-pôle, et l'erreur caractéristique commise peut être estimée à +/- 0.1 eV.

4.6 Conclusion

Une suite d'approximation à partir du formalisme de la théorie à N -corps, permet d'aboutir à l'évaluation de l'énergie des quasi-particules dans l'approximation GW en traitant les énergies de la DFT de manière perturbative. Initialement, l'opérateur de self-energy Σ qui représente l'interaction des quasi-particules, correspond au produit de la fonction de Green, du potentiel écranté et de l'opérateur vertex, GWT . L'approximation RPA (Random Phase Approximation) entraîne une première simplification, en réduisant l'opérateur vertex à l'identité, $\Gamma = I$ et $\Sigma = GW$. La matrice diélectrique $\epsilon^{-1} = (1 - vP)^{-1}$ est simplifiée par le modèle plasmon-pôle (paramétré en calculant la matrice diélectrique sur deux fréquences). En pratique la partie échange-corrélation des particules de la DFT-LDA est relativement mal évaluée mais elle est proche de la self-energy Σ et fournit une première approximation à celle-ci. Ainsi l'évaluation de la self-energy par un traitement perturbatif, en prenant pour l'ordre 0 le système de la DFT (énergies + fonctions d'ondes), semble suffisant pour obtenir des valeurs cohérentes avec les mesures expérimentales (gap du silicium, du HfO_2 , largeur de la bande de valence de l'aluminium). L'évaluation des énergies par l'approximation G_0W_0 permet de simuler des systèmes d'une centaine d'électrons (nous avons simulé au maximum 96 électrons pour le système HfO_2 monoclinique). Les empilements à partir desquels nous estimons les offsets de bandes sont composés au moins d'une centaine d'atomes. La taille de tel système est prohibitive pour y effectuer un calcul GW . Dans un premier temps dans le chapitre 5, nous étudierons les propriétés physiques (en DFT) des matériaux massifs composant les empilements et nous appliquerons l'approximation GW afin de corriger leurs niveaux d'énergies. Dans un deuxième temps, dans le chapitre 6 nous nous intéresserons à la méthodologie pour corriger les énergies des empilements.

5 Étude *ab initio* des matériaux de l'empilement MOS

5.1 Introduction aux matériaux de la microélectronique

Du début de la microélectronique dans les années 60¹ à nos jours, les matériaux composant les transistors MOS ont peu changé. L'oxyde de silicium a été intégré comme isolant de grille dès 1959 (par MM. Attala, D. Kahng et E. Labate des laboratoires Bell). Dans un premier temps, jusqu'à la fin des années 60, la grille des transistors MOS était en aluminium. Le transistor MOS (PMOS) était alors plus lent que le transistor bipolaire. L'amélioration de la grille, grâce au remplacement du métal par le polysilicium, permet la fabrication du NMOS, puis du CMOS dans les années 80, et augmenta considérablement la rapidité de cet élément fondamental des circuits intégrés. En plus de sa faible consommation de courant et de sa simplicité de fabrication, son gain de rapidité lui permet de supplanter les transistors bipolaires pour l'électronique numérique. Ainsi pendant plus de 30 ans le transistor MOS a été fabriqué à partir de deux matériaux le silicium et son oxyde, en suivant les lois de réduction d'échelle prévu par Robert H. Dennard [25] inventeur de la DRAM en 1967.

La réduction des coûts, l'augmentation des performances (augmentation de la rapidité des transistors, augmentation du nombre de transistor par puce et réduction de la consommation) des circuits intégrés sont des exigences commerciales qui vont dans le même sens de réduction des échelles, elles gouvernent l'évolution de l'industrie microélectronique, et sont régies par la célèbre loi de Moore, illustrée par le graphe 5.1² : doublement du nombre de transistor intégrés sur un processeur tous les 18 à 24 mois.

Aujourd'hui (2008) afin de continuer à réduire ces échelles et pour conserver un contrôle électrostatique sur le canal tout en évitant des courants de fuites intolérables à travers l'isolant, il est indispensable de remplacer l'isolant SiO₂ par un matériau à forte permittivité dit matériau « high-K ». Le matériau qui répond le mieux aux exigences de l'ITRS (International Technical Roadmap for Semiconductors), qui est la feuille de route des industriels, est le HfO₂ (ou matériau à base de Hf et O). Au niveau de la grille, la déplétion du polysilicium nécessite le remplacement de ce matériau par une grille métallique.

C'est donc une véritable révolution que subit actuellement le monde de la microélectronique, en remplaçant les matériaux de base du transistor MOS (la brique de base des circuits intégrés) !

Pour le noeud 45nm le fonctionnement du transistor MOS reste possible en conservant un isolant à base de silicium (oxyde nitruré) et une grille en polysilicium, mais à partir du noeud 32 nm ces nouveaux matériaux devront être intégrés au transistor. Pour le noeud 45 nm Intel a déjà intégré ces changements majeurs dans son processeur Penryn (avec un oxyde de type HfO₂ et des métaux de type *TiN*, *TaN* et *Al*).

1. le premier ordinateur composé de circuits intégrés l'IBM 360 est sorti en 1964, le premier microprocesseur date de 1968, et le premier ordinateur utilisant un microprocesseur intégré l'Intel 4004 est sorti en 1971

2. ref. <http://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Francois.Anceau/Phy568/Amphis/cours2.pdf>

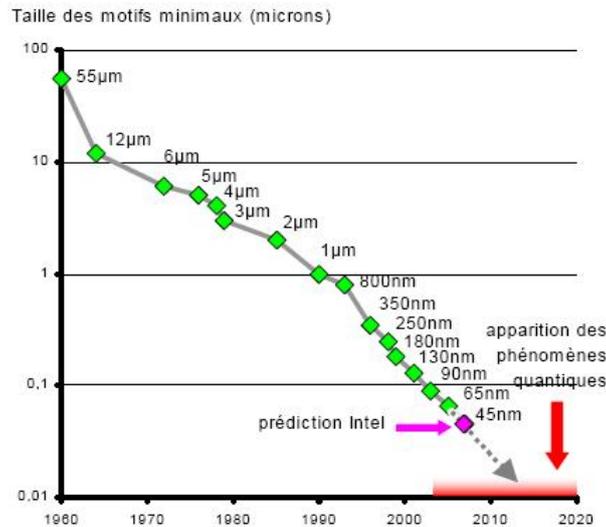


FIGURE 5.1: Graphe représentant la réduction des échelles des transistors MOS intégrés dans les microprocesseurs. Cette réduction suit la loi de Moore.

Le changement des matériaux (grille + isolant) composant le transistor MOS et la réduction des échelles entraînent des difficultés de compréhension de certains phénomènes. Les dimensions atteignant des tailles nanométriques, la nature atomique du matériaux ne peut plus être ignorée, une étude par méthode *ab initio* des matériaux de l'empilement se révèle alors très intéressante.

Au LÉTI les matériaux étudiés pour remplacer le polysilicium de grille sont le TiN , le W , le WN , le WSi_2 . Le matériau high-K qui remplacera le SiO_2 est le HfO_2 .

5.2 Étude des oxydes

Une étude des deux oxydes SiO_2 et HfO_2 est importante, surtout pour le HfO_2 qui était un nouveau matériau pour la microrélectronique. Technologiquement il est préférable d'obtenir un diélectrique de grille amorphe pour réduire au maximum les courants de fuite à travers la grille, cependant jusqu'à alors le recuit nécessaire à l'activation des dopants, entraîne une structuration du HfO_2 qui devient cristallin ou poly-cristallin. Pour la simulation *ab initio* l'état cristallin est un atout, en effet le calcul *ab initio* d'un matériau amorphe (désordonné sans périodicité ni symétrie) est nettement plus difficile. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier ces oxydes sous leurs formes cristallines. Dans le cas du SiO_2 même après recuit ce matériau reste désordonné, cependant les tétraèdres de SiO_4 (un atome de Si entouré de 4 atomes d'oxygène) caractéristique du SiO_2 [94] se retrouve dans la phase β – *cristoballite*. Nous avons donc simulé cette structure à la place de la phase amorphe.

Globalement on s'attend à ce que les propriétés physiques d'une phase désordonnée soient très proches de celles d'une phase cristalline (notamment dû à la recristallisation lors d'un recuit, et à la présence de nanocristallite dans une phase désordonnée).

D'une part les travaux menés au niveau industriel pour essayer de stabiliser la structure du HfO_2 dans une phase à forte permittivité (e.g. phase tétragonale) et d'autre part sa cristallisation en couche mince dans différentes phases, nous ont poussés à étudier les différentes

phases cristallines possibles du HfO₂.

5.2.1 HfO₂

Les phases cubique, tétragonale et monoclinique mises en évidence par Léger [83, 89] et calculées par simulation *ab initio* par A. Demkov [23] ont été reproduites avec les codes que nous utilisons Siesta et Abinit [40, 131]. Une discussion sur les choix des pseudopotentiels, des fonctionnelles, et des bases pour Siesta est reportée au paragraphe 5.2.2 lors de l'étude de la phase monoclinique. Lors du calcul de minimisation des forces des phases tétragonale et monoclinique, l'algorithme de Broyden utilisé dans Abinit rencontrait des difficultés à minimiser l'énergie du système qui semblait s'orienter vers une phase différente, probablement très proche en énergie. Or plusieurs phases orthorhombiques ont été mises en évidence expérimentalement par des mesures XRD [89, 83], en fonction des paramètres de mailles obtenus par ces mesures nous avons minimisé deux phases orthorhombiques effectivement très proches en énergie de la phase monoclinique. Si on considère que le volume est inversement proportionnelle à la pression, nos résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux (cf. tableau 5.1).

Groupe d'Espace (n° de Wickoff)	Calcul en DFT-LDA à 0 K		Mesures expérimentales	
	Vol./HfO ₂ (Å ³)	Différence énergétique par rapport à la phase monoclinique (eV)	Pression (GPa) [83, 89]	Température (°C) [23]
Cubique (225)	31,1	0,19	-	2600 - 2800
Tétragonale (137)	31,7	0,13	40	1700 - 2600
Orthorhombique (29, 61)	32,2 - 31,9	0,04	4 - 28 - 40	
Monoclinique (14)	33,2	0	0- 10	<1700

TABLE 5.1: Ordre de stabilité des phases en fonction de la température ou de la pression. L'ordre de stabilité des phases simulées *ab initio* (DFT-LDA avec Abinit) est en accord avec l'ordre expérimental.

Les résultats de nos simulations menées à 0 K en utilisant une fonctionnelle LDA et des pseudopotentiels de type HGH incluant les électrons de semi-cœur sont reportés dans le tableau 5.1.

La phase monoclinique est la phase la plus stable à température ambiante, puis ce sont les phases orthorhombiques, tétragonale et cubique. Le tableau 5.1 montre la proximité en énergie de la phase monoclinique et des phases orthorhombiques. Il est donc assez probable que ces deux phases se mélangent dans une phase poly-cristalline. Cette tendance a été effectivement observée par K. Dabertrand [22] lors de croissance de couches minces de HfO₂ sous certaines conditions d'élaboration (MOCVD).

5.2.1.1 Cubique (fluorite)

Cette phase correspond au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace 225 dans la table de Wyckoff), figure 5.2. La cellule irréductible de Wigner-Seitz³ comporte une seule entité

3. La cellule de Wigner-Seitz correspond dans l'espace réel à la zone irréductible de Brillouin dans l'espace réciproque.

de HfO_2 . C'est une phase improbable à température et pression ambiante, étant donné son énergie interne beaucoup plus élevée que les autres phases ($0,19\text{eV} \Leftrightarrow 2205\text{K}$). En effet d'après les données expérimentales [23] cette phase a été observée dans une gamme de températures très élevées. A ma connaissance aucune donnée expérimentale n'a été publiée concernant une phase cubique à haute pression, mais il est possible que celle-ci existe à des pressions non encore expérimentées.

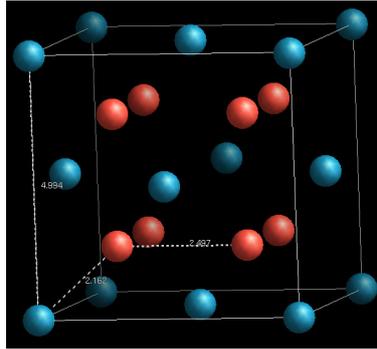


FIGURE 5.2: Structure cubique (fluorite) du HfO_2 (les atomes d'Hafnium sont représentés en bleu, et les oxygènes en rouge).

Un moyen de comparer quantitativement chacune des phases est de comparer les liaisons existantes, pour cela on mesure la distance séparant un atome de ses plus proches voisins. Dans cette phase chaque Hf a une coordinance égale à 8 et chaque oxygène une coordinance égale à 4.

	liaison Hf-O (Å)	paramètre de maille (Å)
Notre simulation en LDA	2,16	4,99
simulation 1 en LDA [23]	2,18	5,04
simulation 2 en LDA [89]	2,22	5,14

Le tableau ci-dessus montre que notre structure obtenue en DFT-LDA (avec le code Abinit) avec des pseudopotentiels HGH (*cutoff* 50 Ha et 10 points k dans la zone irréductible de Brillouin) est en accord avec d'autres résultats de simulation en LDA.

Le gap calculé en LDA est de 3,8 eV, il est ouvert de 1,8 eV avec la correction G_0W_0 (en utilisant 500 bandes, 1663 ondes planes pour décrire les fonctions d'ondes et Σ_x et 8 points k dans la zone irréductible de Brillouin).

5.2.1.2 Tétragonale

La phase tétragonale, groupe d'espace $P4_2/nmc$ (137 dans la table de Wyckoff), figure 5.3, est obtenue en étirant la phase cubique dans la direction $\langle 001 \rangle$. Sous l'effet de cet étirement les atomes d'oxygène se décalent d'une quantité δ . Cette transformation entraîne un doublement de la cellule de Wigner-Seitz contenant ainsi 2 entités de HfO_2 .

La difficulté d'optimisation de la cellule tétragonale vient du paramètre δ . C'est la valeur du décalage entre les plans d'oxygènes, ce décalage peut se faire dans un sens ou dans l'autre

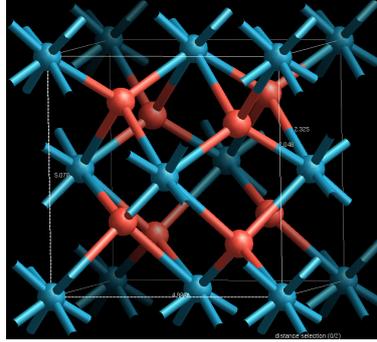


FIGURE 5.3: Structure tétragonale du cristal de HfO_2 (atomes d'Hafnium en bleu, et d'oxygène en rouge).

suivant le signe de δ . Les deux positions possibles de ces plans sont équivalentes et amènent à deux phases stables équivalentes.

De plus il existe une phase tétragonale à haute pression et l'autre à haute température, ces deux phases sont probablement très proches, d'où la difficulté de minimiser une telle phase.

Dans cette phase comme dans la phase cubique les atomes d'oxygène ont une coordinance égale à 4 et les atomes d'hafnium une coordinance égale à 8. Les valeurs expérimentales et les résultats de simulation pour les paramètres de maille sont reportés dans le tableau ci-dessous.

sources	a (Å)	c (Å)	Hf-O (Å)	Hf-Hf (Å)	δ
Notre simulation en LDA	$(3,54 * \sqrt{2} =) 5,00$	5,07	2,05 - 2,33	3,54 - 3,55	0,046
simulation en LDA [23]	$(3,56 * \sqrt{2} =) 5,03$	5,11	2,08 - 2,31	3,56 - 3,59	0,038
Mesures du CEA/Léti sur HfO_2 en couche mince	5,14	5,25			

La simulation a été menée avec une fonctionnelle LDA, un *cutoff* de 50 Ha, un pseudopotentiel de type HGH, et 6 points k dans la zone irréductible de Brillouin (en utilisant le code Abinit). Le désaccord entre les mesures expérimentales et les résultats de simulation est un effet de la contraction de la maille due à la fonctionnelle LDA. En revanche les résultats des 2 simulations sont quasi-identiques.

5.2.1.3 Orthorhombique

Trois phases orthorhombiques sont répertoriées dans la littérature [83, 89] pour le HfO_2 , ces phases ont été observées sous haute pression (sous enclume diamant) mais aussi à pression ambiante dans des couches minces (cf. tableau 5.2). Parmi ces trois phases, les phases $Pbca$ et $Pbc21$ sont difficiles à distinguer. En fait la maille de la phase $Pbca$ est un dédoublement de la maille $Pbc21$ avec un décalage des paires d'atomes d'oxygène. Ces deux phases semblent être observées dans une gamme de pression de 4 à 28 GPa [89]. La troisième phase ($Pnma$ aussi appelée cotunnite) est observée à plus forte pression (à partir de 28 GPa) mais également dans les couches minces de HfO_2 . Une quatrième phase, $Pbcm$ (groupe d'espace 57), a été observée par les équipes du Léti.

	<i>Pbc21</i> (29)			<i>Pbca</i> (61)			<i>Pnma</i> (62)			<i>Pbcm</i> (57)		
$\Delta E/\text{HfO}_2$ (eV)	+ 0, 12			+ 0,04			+ 0,23					
V/HfO_2 (\AA^3)	32,18			31,93			28,70					
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Simulation Abinit	4,98	5,18	4,99	9,90	5,17	4,99	5,36	3,28	6,53			
simulation [89]	5,30	5,11	5,10	10,22	5,31	5,08	5,48	3,35	6,68			
mesures XRD [83]				10,02	5,23	5,06	5,55	3,31	6,64			
mesures XRD Léti							5,56	3,30	6,45	5,01	5,06	5,22

TABLE 5.2: Tableau récapitulatif des paramètres de plusieurs phases orthorhombiques de HfO_2 obtenus par calcul (DFT) ou par mesures expérimentales. L'énergie $\Delta E/\text{HfO}_2$ correspond à la différence d'énergie entre la phase orthorhombique et la phase monoclinique par HfO_2 . Ces énergies sont issues de nos simulations effectués en DFT-LDA avec le code Abinit en utilisant des pseudopotentiel GHG.

L'étude en simulation DFT-LDA et -GGA réalisée par J.E. Jaffe *et al.* [64] sur les phases orthorhombiques *Pbca* et *Pnma* sont en accord avec nos résultats, malgré une légère différence dans les volumes des mailles en LDA. Nos mailles sont légèrement moins contractées sûrement en raison de l'inclusion dans nos calculs des électrons des couches *5s* et *5p* dans la densité de valence. Dans cette étude, ainsi que dans nos résultats de simulation, la maille *Pnma* est beaucoup plus contractée que la phase *Pbca* (14% contre 3% par rapport à la maille monoclinique). Et la comparaison des énergies met en avant une plus grande stabilité de la phase *Pbca*, énergétiquement proche de la phase monoclinique : + 0,04 eV/ HfO_2 , alors qu'énergétiquement la phase *Pnma* est même au dessus de la phase cubique ! Cependant expérimentalement c'est la phase *Pnma* qui est la plus observée en couche mince. Cette différence entre les résultats théoriques et les expérimentaux est étonnante et n'est pas liée à la LDA, puisqu'en GGA la même tendance est observée. La valeur de l'énergie totale du matériau massif calculée en DFT ne semble pas suffisante pour désigner la phase orthorhombique la plus stable dans les couches minces.

5.2.1.4 Monoclinique

La phase monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ (14 dans la table de Wyckoff), est la phase observée à température ambiante pour un matériau massif ou en couche mince (phase représentée sur la figure 5.4).

Une étude détaillée du HfO_2 est menée dans la section suivante.

5.2.2 HfO_2 monoclinique

5.2.2.1 Configuration électronique

Pour l'oxygène les couches électroniques considérées pour le calcul autocohérent sont les couches *2s* et *2p*.

Plusieurs configurations électroniques sont possibles pour le pseudopotentiel de l'atome d'hafnium, Hf : $[Kr]4d^{10}5s^25p^64f^{14}6s^25d^2$. Les électrons les plus susceptibles de participer aux liaisons sont les électrons des couches externes, les électrons dits « de valence ». Donc d'après le tableau de la figure 5.5 les orbitales *6s* et *5d* sont considérées comme des orbitales

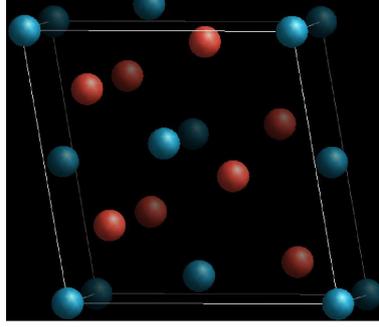


FIGURE 5.4: Phase Monoclinique, les atomes d’Hafnium (en bleu) aux 8 sommets de la maille (comptant pour $\frac{1}{8}$ d’atome chacun) ainsi que les 6 atomes au centre de chaque face (comptant pour $\frac{1}{2}$ atome chacun) sont représentés. Les atomes d’oxygène sont représentés en rouge.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	\bar{d}_{Hf-O} (Å)	\bar{d}_{Hf-Hf} (Å)
Abinit (pspTM[6s5d] sans c.c. ¹)	5,06	5,11	5,23	99,9		
Abinit (pspTM[6s5d] c.c. ¹)	5,15	5,19	5,31	100,1		
Abinit (pspTM[5s5p5d])	5,03	5,10	5,21	99,6		
Abinit (pspHGH[5s5p5d6s])	5,05	5,12	5,23	99,5	2,04 - 2,16	3,45 - 3,44
simu. [23]	5,08	5,19	5,22	99,77	2,08 - 2,17	3,54 - 3,52
simu. [89]	5,12	5,17	5,29	-		
exp. [83]	5,117	5,1754	5,2915	99,21		
exp. Mesures expérimentales Léti	5,117	5,1754	5,2915	99,22		

TABLE 5.3: Comparatif des paramètres de maille de la phase monoclinique, pour différentes configuration de simulation (différents pseudopotentiels) avec un *cutoff* de 50 Ha, par rapport aux valeurs expérimentales (¹ c.c. = correction de coeur).

de valence (les énergies et le graphe des orbitales sont issues du calcul tout électron effectué par le logiciel générateur de pseudopotentiel fhi98pp du Fritz Haber Institute [34]).

Hf étant un métal de transition il est possible que les électrons de semi-coeur ($4f5p5s$) participent aux liaisons chimiques. La couche $4f$, étant très localisée autour du noyau, peut être considérée gelée dans la densité de coeur du pseudopotentiel de l’atome. Par contre les orbitales des couches $5s$ et $5p$ étant plus étendues et recouvrant même une partie des orbitales de valence (cf. figure 5.5), il est nécessaire de vérifier si la densité de ces couches peut être considérée gelée.

Pour les pseudopotentiels de type TM, nous avons vu au paragraphe 3.2.1 qu’il est possible de ne générer qu’une seule orbitale par moment angulaire l , il a donc fallu choisir entre l’orbitale $6s$ et l’orbitale $5s$. La figure 5.6 montre que dans le HfO_2 monoclinique l’orbitale $6s$ est dépeuplée, l’orbitale de semi-coeur $5s$ peut donc être incluse dans la densité de valence, à la place de l’orbitale $6s$. Pour les pseudopotentiels de type HGH, il est possible d’inclure plusieurs orbitales par moment angulaire, les orbitales $5s$, $5p$, $6s$ et $5d$ sont incluses dans les orbitales de valence.

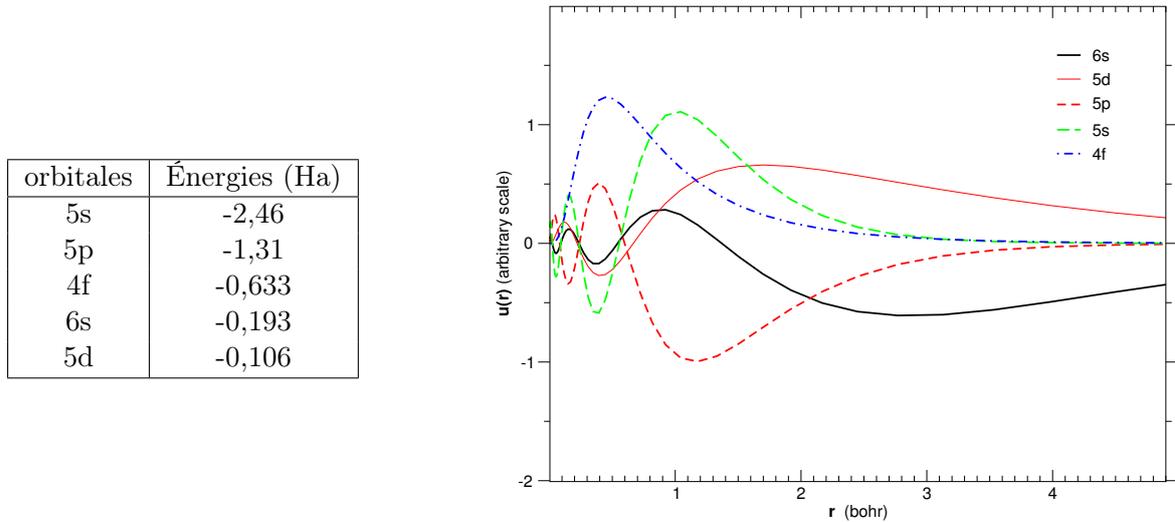


FIGURE 5.5: Tableau des énergies des orbitales de valence et de semi-coeur de l'atome d'hafnium. Orbitales de semi-coeur et de valence calculées pour un atome d'hafnium isolé, tout électron, par le logiciel fhi98pp.

5.2.2.2 Choix du Pseudopotentiel dans Abinit

Le tableau 5.3 permet de comparer les résultats de simulation aux mesures expérimentales. Nos résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux, à 10^{-2} près, ce qui correspond à la précision à laquelle on peut s'attendre en utilisant une fonctionnelle dans l'approximation de la densité locale. La légère contraction de notre maille correspond à un effet connu de la DFT (LDA).

Structure cristalline Le tableau 5.3 montre que le pseudopotentiel TM avec correction de coeur incluant le moins d'orbitales de valence, seulement $6s$ et $5d$, reproduit le plus fidèlement les paramètres de maille expérimentaux, mis à part l'angle β . Cette « fidélité » est un artefact de simulation, puisque, nous l'avons déjà vu, la DFT-LDA est connue pour induire une certaine contraction de la maille cristalline. Hors ici bien qu'utilisant cette approximation de la densité locale, la maille est dilatée. Lorsque l'on inclut les orbitales $5s$ et $5p$ dans les orbitales de valence du pseudopotentiel la maille se trouve effectivement contractée respectant la tendance d'un calcul en LDA. Cet effet de dilatation de la maille avec un nombre d'orbitales de valence restreint, est inattendu et va à l'inverse de l'étude de Rohlfig *et al.* [121] sur le matériau CdS. Selon cette étude pour cet alliage incluant des atomes à couches d , l'exclusion des orbitales de semi-coeur dans les couches de valence conduit à une sous-estimation du paramètre de maille.

Il est clair que la densité de semi-coeur change et joue un rôle dans le calcul de la structure cristalline. Le HfO_2 est fortement ionique, l'oxygène étant beaucoup plus électronégatif que l'hafnium, les orbitales de valence du Hf sont délocalisées vers les oxygènes, et cette délocalisation a tendance à modifier la densité de semi-coeur. Toutefois, l'étude comparative, tableau 5.3, menée entre les pseudopotentiels de type Troullier-Martins incluant les orbitales $6s$ et $5d$ sans correction de coeur et ceux incluant les orbitales $5s$, $5p$ et $5d$ avec la correction de coeur montre que l'effet des électrons de semi-coeur sur la structure cristalline du matériau est compensé en supprimant la correction de coeur.

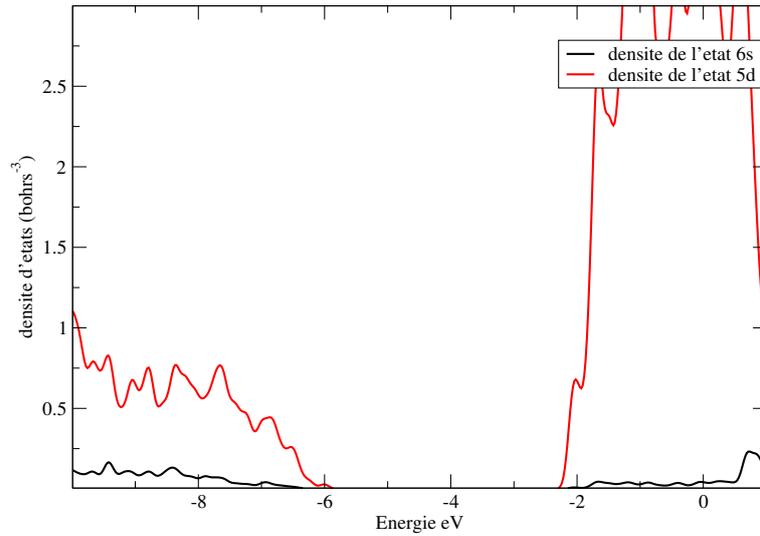


FIGURE 5.6: Densité d'états projetée sur les états 6s et 5d. Les orbitales 6s ne participent quasiment pas au haut de la bande de valence et au bas de la bande de conduction.

Ainsi la structure cristalline est affectée par la façon dont sont traités les électrons de semi-cœur. De même bien que le pseudopotentiel utilisé par Siesta n'inclut pas les orbitales de semi-cœur, la structure calculée avec la densité virtuelle générée par Siesta conduit à des paramètres semblables à ceux calculés avec un pseudopotentiel incluant les orbitales de semi-cœur dans Abinit.

Comparaison de la phase monoclinique avec les autres phases du HfO_2 . Les distances interatomiques moyennes sont quasi-égales pour chaque phase, cependant pour les phases tétragonale, orthorhombique et monoclinique, il existe un écart assez important entre chaque distance $\text{Hf} - \text{O}$ et cette moyenne. Ceci explique les différences de densités et d'états électroniques pour les phases du HfO_2 . Les structures de bandes sont donc différentes et notamment la valeur du gap. Ainsi bien que les distances interatomiques moyennes de la phase monoclinique et de la phase cubique soient proches, il existe un écart de près de $1/2 \text{ eV}$ entre les gaps de ces deux phases. Le gap est estimé après correction G_0W_0 à 5,6 eV pour la phase cubique, et à 6,0 eV pour la phase monoclinique.

Structure de bandes La structure de bande d'un calcul DFT-LDA du HfO_2 monoclinique est représentée figure 5.7, le haut de la bande de valence est situé en Γ , et le bas de la bande de conduction en B, le gap est estimé à 4,14 eV, bien en dessous de la gamme de valeurs expérimentales communément admises pour le gap du HfO_2 entre 5,6 et 6,0 eV [2, 17]. La sous-estimation liée à la LDA (ou à la GGA) est corrigée grâce à l'approximation G_0W_0 et permet d'obtenir un gap de 6,0 eV.

La gamme de valeurs expérimentales pour le gap du HfO_2 a été controversée par une étude en 2004 d'après laquelle le gap se situerait plutôt entre 5,86 et 6,7 eV à cause de l'imprécision des mesures par photoémission et par photoémission inverse de rayons-X [126]. Mais actuellement la gamme de valeurs communément admise reste entre 5,6 et 6,0 eV.

La structure cristalline est la plus fidèlement reproduite avec les pseudopotentiels se limitant

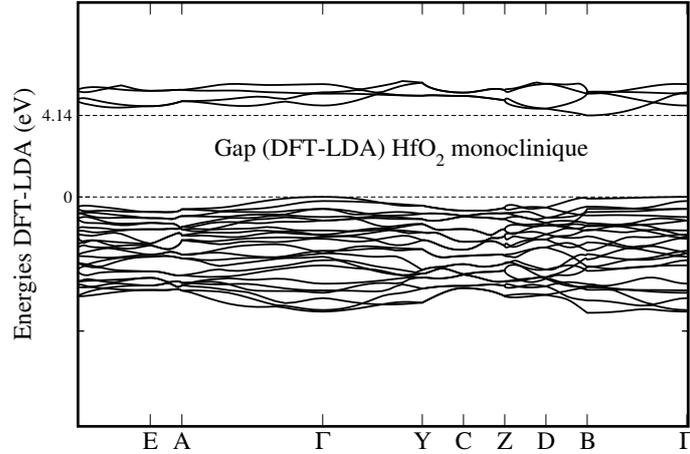


FIGURE 5.7: Structure de bandes du HfO_2 monoclinique, le maximum de la bande de valence en Γ a été fixé à 0 eV, le minimum de la bande de conduction se trouve en B. Le gap en DFT-LDA, en utilisant des pseudopotentiels de type TM, est estimé à 4,14 eV.

psp	fonctionnelle	configuration	$E_g(DFT)$	ΔE_v	ΔE_c	$E_g(GW)$
TM	LDA	6s5d	3,51 eV	-0,5 eV	+1,5 eV	5,5 eV
TM	LDA	5s5p5d	4,14 eV	-0,6 eV	+1,3 eV	6,0 eV
TM	GGA	5s5p5d	4,27 eV	-0,5 eV	+1,0 eV	5,9 eV
HGH	LDA	5s5p5d6s	3,97 eV	-0,6 eV	+1,5 eV	6,0 eV

TABLE 5.4: Comparaison du gap avant et après correction G_0W_0 pour différents pseudopotentiels et différentes fonctionnelles.

aux orbitales $6s$ et $5d$, on peut se demander si les fonctions d'ondes et la densité résultants d'un calcul avec ce pseudopotentiel ne permettent pas de décrire fidèlement les propriétés électroniques du matériau. On s'aperçoit, d'après le tableau 5.4, que lorsqu'on limite le pseudopotentiel aux orbitales $6s$ et $5d$ le gap est très inférieur au gap avec le pseudopotentiel incluant les orbitales de semi-cœur. Cette différence indique que le traitement des électrons de semi-cœur comme orbitales de valence est nécessaire pour tenir compte de l'interaction due au recouvrement des orbitales de valence ($6s$ et $5d$) par les orbitales de semi-cœur ($5s$ et $5p$).

Le traitement des électrons de semi-cœur comme électrons de valence avec un pseudopotentiel de type TM conduit à supprimer l'orbitale $6s$. Nous avons vu, figure 5.6, que cet état est très peu présent dans la densité, le tableau 5.4 permet de vérifier que cette orbitale n'a pas d'influence sur le traitement des énergies de valence et de conduction. En effet on s'aperçoit que l'orbitale $6s$ n'affecte pas la bande de valence, et si dans un premier temps (en DFT) le gap est différent, le traitement perturbatif des énergies conduit à des gaps très proches quel que soit le traitement de l'orbitale $6s$.

Afin d'évaluer la qualité de la correction des niveaux d'énergies, nous avons comparé la correction effectuée avec une fonctionnelle GGA et avec une fonctionnelle LDA. Les gaps en DFT et les corrections G_0W_0 sont différents entre les deux fonctionnelles. La différence de

correction est plus importante sur les bandes de conduction que sur les bandes de valence. La différence entre les deux gaps persiste après la correction GW, « mais cela n'est pas choquant », puisque les paramètres de maille et la densité sont différents. La différence de gap devrait s'atténuer si les structures cristallines étaient identiques et si l'autocohérence sur les fonctions d'onde était assurée. La différence des calculs en LDA ou en GGA est dans la marge d'erreur que nous nous sommes fixés, à $\pm 0,1\text{eV}$.

5.2.2.3 Choix des bases dans Siesta

Siesta, qui a été utilisé pour effectuer les calculs sur de larges systèmes, ne permet pas de recourir aux pseudopotentiels de type HGH, mais seulement au pseudopotentiel TM, il faut donc jouer avec la contrainte d'un seul projecteur par moment angulaire. Étant donné l'extension des orbitales $6s$, on suppose que dans l'empilement elles joueront un rôle plus important que les orbitales $5s$ et $5p$ dans les liaisons aux interfaces, les orbitales $5s$ et $5p$ ont donc été figées dans la densité de coeur de l'atome.

Optimisation des bases Afin de décider quel type de bases utiliser pour effectuer nos calculs avec Siesta, nous avons comparés nos résultats de calcul avec différentes bases sur le gap et les paramètres de maille de la phase monoclinique du HfO_2 . Les structures de bandes ont été calculées pour une géométrie donnée afin de décorrélérer l'influence des bases sur la structure de bandes et sur la structure cristalline du matériau.

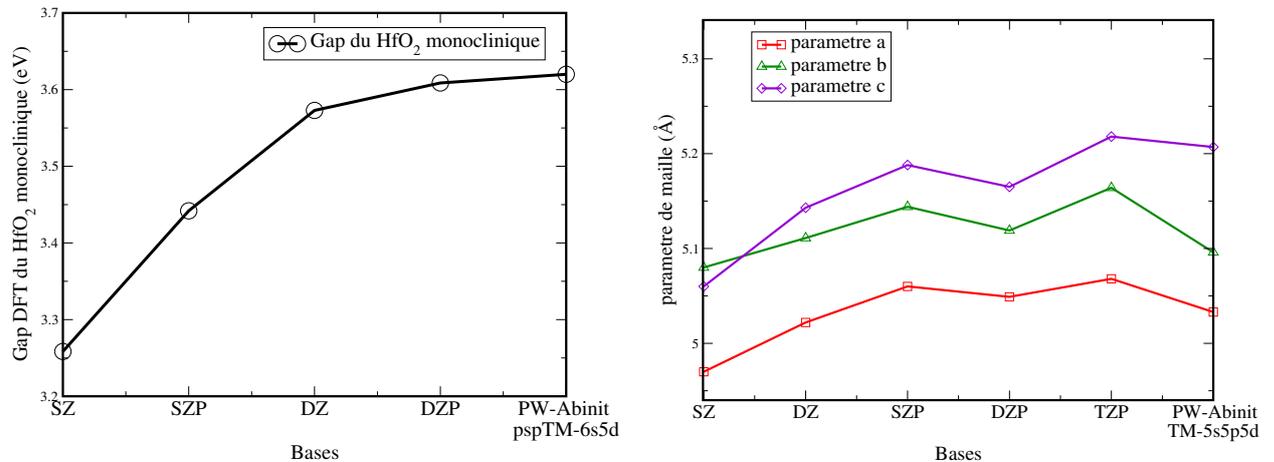


FIGURE 5.8: Convergence de la valeur du gap (représentative des énergies) et des paramètres de maille en fonction des bases utilisées.

La figure 5.8 montre que la convergence du paramètre de maille est meilleure pour une base en *SZP* avec une *Energyshift* de 0,02 Ry que pour une base en *DZ* avec la même *Energyshift*. Les orbitales de valence se délocalisent sous l'effet des oxygènes, elle occupent en partie les orbitales polarisées plus étendues (rappelons que l'orbitale polarisée joue le rôle d'une orbitale légèrement excitée). En revanche la convergence du gap en fonction de la base est meilleure pour la base *DZ* que pour la base est *SZP* indiquant que le manque de degrés de liberté de l'orbitale au coeur de l'atome a tendance à trop délocaliser les orbitales vers l'extérieur de l'atome ce qui induit une diminution du gap du matériau. Afin d'éviter les erreurs d'une sous-dimensionnalisation de la base, on a choisi une base *DZP*.

D'après la figure 5.8 on voit que le gap obtenu ($\sim 3,6$ eV) est très proche du gap calculé avec un code en ondes planes (Abinit). Les paramètres de maille avec une telle base sont aussi très proche ($< 10^{-2}$) des valeurs calculées avec un code en ondes planes (Abinit).

Ainsi la base *DZP* - 0.02 Ry a été choisie pour les calculs effectués au cours de l'étude sur les empilements (cf. chapitre 7).

5.2.3 SiO₂

La structure du SiO₂ en couche mince est désordonnée et composée de tétraèdres répartis aléatoirement dans la structure. La structure β - *crystalite* étant aussi composée de tétraèdres, nous supposons que les propriétés physiques de ces deux phases sont proches.

La maille d'oxyde de silicium a été optimisée avec Abinit, en utilisant un *cutoff* de 35 Ha, 8 points *k* dans la zone de Brillouin (2 dans la zone irréductible) des pseudopotentiels de type Troullier-Martins incluant les orbitales 3s, 3p, 3d pour le silicium et 2s, 2p, 3d pour l'oxygène.

Le paramètre de maille est calculé à 7,40 Å, ce qui est cohérent avec d'autres calculs *ab initio* [116, 24], une comparaison avec une mesure expérimentale est difficile puisque ce matériau est amorphe à température ambiante.

Le gap calculé en DFT-LDA (5,31 eV), figure 5.9, est direct et est comparable au gap de la référence [116] calculé en DFT-LDA avec des pseudopotentiels de type PAW (5,48 eV). La légère différence entre les deux résultats est explicable par l'utilisation de pseudopotentiels différents.

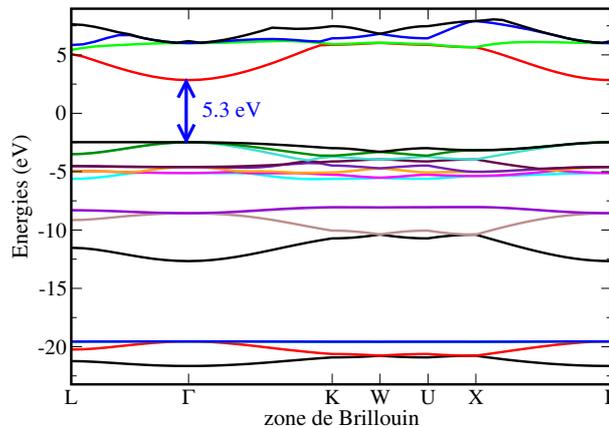


FIGURE 5.9: Structure de bandes du SiO₂ dans sa phase β - *crystalite* en DFT-LDA avec des pseudopotentiels de type TM.

La base *DZP* avec une *Energyshift* de 0,02 Ry permet d'obtenir un paramètre de maille de 7,49 Å, assez différent du paramètre calculé avec Abinit. Mais nous avons vérifié avec Siesta que les hauts des bandes de valence pour $a=7,49$ Å et pour $a=7,4$ Å sont au même niveau par rapport au potentiel électrostatique (utile pour le report des énergies avec la méthode de VdW&M).

Le gap du SiO₂ est généralement admis comme étant de l'ordre de 9,0 eV [143]. Le calcul en utilisant l'approximation G_0W_0 a été effectué en utilisant 2 points *k* dans la zone irréductible de Brillouin, 1000 bandes, 4015 ondes planes pour les fonctions d'ondes et Σ_x et 1291 ondes planes pour décrire la matrice diélectrique, le modèle plasmon-pôle a été utilisé pour évaluer la matrice diélectrique, ainsi le gap corrigé est de 8,6 eV, en bon accord avec les mesures expérimentales.

Le gap corrigé par Ramos *et al.* est beaucoup plus élevé 10,16 eV où l'approximation GW est effectué à partir d'une fonction diélectrique inverse modélisée par une fonction dépendant de la densité électronique locale [116]. Il y a de fortes chances pour que cette modélisation de la fonction diélectrique soit à l'origine de la différence avec nos calculs.

Fabien Bruneval met en avant la nécessité dans le cas d'un isolant comme l'argon solide d'effectuer l'autocohérence sur les fonctions d'ondes pour obtenir une valeurs de gap cohérente avec l'expérience [15]. Un calcul autocohérent sur les fonctions d'ondes serait donc intéressant mais il faudrait commencer par calculer la matrice de screening sans passer par le modèle plasmon-pôle et éventuellement inclure un terme de vertex [129], or ce genre de calcul est très coûteux en temps de calcul. Cela étant, le modèle plasmon-pôle semble efficace pour corriger les états proches du niveau de Fermi (e.g. Aluminium, Silicium) et puisque nous ne nous intéressons qu'au décalage de la bande de valence, nous nous sommes limités à un calcul G_0W_0 plasmon-pôle.

	$E_g(DFT - LDA)$	$\Delta\varepsilon_v$	$\Delta\varepsilon_c$	$E_g(G_0W_0)$	exp. [143] (amorphe)
SiO_2 β -cristobalite	5,32 eV	-1,9 eV	1,4 eV	8,6 eV	8,9 eV

5.3 Autres matériaux

5.3.1 Silicium

Le paramètre de maille du silicium sans contrainte est de 5,4 Å, il est contraint de 3% dans nos simulations de l'empilement Si/SiO₂. Dans le tableau ci-dessous nous vérifions étonnement que cette contrainte n'induit pas de changement dans le décalage de la bande de valence. Il y a néanmoins un changement dans le décalage de la bande de conduction et le gap calculé en DFT est rétréci. Au final le gap corrigé par l'approximation G_0W_0 rétrécit lorsque le paramètre de maille est contraint.

paramètre de maille	$E_g(DFT - LDA)$	$\Delta\varepsilon_v(\Gamma)$	$\Delta\varepsilon_v(X)$	$E_g(G_0W_0)$	exp. [80]
5,40Å	0,46 eV	-0,64 eV	+0,09 eV	1,19 eV	1,17 eV
5,23Å	0,30 eV	-0,64 eV	+0,108 eV	1,04 eV	-

5.3.2 Les métaux

Pour chacun des cristaux métalliques simulés, le calcul de l'occupation des bandes a été réalisé par une statistique de Fermi, la température de Fermi a été fixée à $\sim 3000K$ pour assurer la convergence numérique.

5.3.2.1 Tungstène W

Le tungstène a été simulé dans sa phase cubique centrée (groupe d'espace 229), son paramètre de maille est de 3,14 Å (avec Abinit, et 3,16 Å avec Siesta), proche du paramètre expérimental, 3,165 Å [27].

Le travail de sortie pour l'orientation [110] est calculé à partir d'une tranche de tungstène contenant 6 monocouches placées dans le vide. La longueur de la supercellule est de 40 Å, et la longueur de la tranche est de 11,1 Å. Le potentiel électrostatique dans le vide n'est pas nul et est pris comme référence du potentiel. Le travail de sortie, ϕ_m , correspond à l'énergie

nécessaire pour extraire un électron de la tranche du métal et le placer dans le vide. Il est calculé à partir du niveau de Fermi de la tranche de métal, E_f , et du niveau du potentiel électrostatique dans le vide $V_{electrostatique}^{vide}$

$$\phi_m = E_f - V_{electrostatique}^{vide}$$

Le travail de sortie calculé avec Abinit ou Siesta est de 5,1 eV (cf. paragraphe 6.1.2), proche de la valeur expérimentale 5,25 eV. Ce travail de sortie varie selon l'orientation du cristal de 4,25 eV (orientation [310]) à 5,25 eV (orientation [110]) [27]. Nous ne nous sommes intéressés ici qu'à l'orientation [110] puisque d'une part, c'est l'orientation du tungstène cristallin la plus compatible avec le HfO₂ (cf. paragraphe 6.4) et d'autre part, à priori cette orientation confère au métal un caractère de type P+.

Le tableau ci-dessous montre le déplacement du niveau de Fermi en fonction du calcul effectué sur la fonction de Green de l'approximation GW (autocohérence ou non sur les énergies).

La grille de points k utilisée pour ce calcul est 8 8 8, elle est décalée de 0,5 0,5 0,5 ce qui permet de réduire à 26 le nombre de points k dans la zone de irréductible Brillouin. 300 bandes ont été utilisées pour faire converger les calcul. La matrice de screening a été tabulée avec 459 ondes planes, et 959 ondes planes ont été utilisées pour décrire les fonctions d'ondes et la self-energy d'échange Σ_x .

	G_0W_0	GW_0
ΔE_f	+0,16 eV	+0,20 eV

5.3.2.2 Nitrure de Tungstène WN

Le nitrure de tungstène est observé en couche mince dans deux phases, cubique face centrée et hexagonale [107, 148].

Nous avons simulé la phase hexagonale du WN en DFT-LDA, groupe d'espace 187. Les paramètres de maille de cette phase ont été optimisés avec Siesta en utilisant un pseudopotentiel TM avec les orbitales $6s^2$ et $5d^4$ comme orbitales de valence, la maille obtenue est de 2,83 * 2,83 * 2,93 Å³. Avec Abinit en utilisant des pseudopotentiels HGH l'optimisation conduit à une maille 2,89*2,89*2,84 Å³. Ces paramètres sont légèrement différent de ceux simulés avec Siesta mais suffisamment proches pour considérer que les orbitales de semi-cœur peuvent être figées dans la densité de cœur.

Le paramètre de maille expérimental de la phase cubique faces centrées est de 4,13 Å [107]. Ce qui correspondrait dans le plan [111] à une maille hexagonale de paramètre 2,92 Å. Expérimentalement la maille hexagonale a pour dimension 2,893*2,893*2,826 Å³[81] très proche des paramètres de la maille optimisée avec Abinit.

5.3.2.3 Oxyde de Tungstène WO₂

Le WO₂ a été simulé dans sa phase monoclinique (groupe d'espace 14, observé à température et pression ambiante), cette phase est proche de la phase tétragonale rutile (groupe d'espace 136) que nous avons aussi simulé. Les paramètres de maille obtenus en DFT-LDA avec Abinit et Siesta sont reportés dans le tableau ci-dessous et sont comparés à des mesures expérimentales pour la phase monoclinique et pour la phase rutile.

	Monoclinique			Rutile		
	Abinit	Siesta	exp.	Abinit	Siesta	Simu.
a (Å)	5,66	5,57	5,563	4,97	4,96	4,896
b (Å)	4,98	4,86	4,896			
c (Å)	5,76	5,65	5,663	2,83	2,65	2,782
β	120,5	120,9	120,47			
Énergies (eV)	-1131,65	-1125,48		-1131,5	-1125,5	

Le *cutoff* utilisé dans Abinit est de 45 *Ha*. Les calculs Siesta ont été effectués avec une base DZP et une *Energysift* de 0,02 Ry. Les pseudopotentiels utilisés sont de type Troullier-Martins, les orbitales de semi-coeur *5s* et *5p* sont figées dans la densité de coeur. Cela conduit à une dilatation des mailles calculées avec Abinit.

Pour la phase monoclinique les paramètres de maille calculés avec Siesta sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Cette phase semble la plus stable mais elle est très proche en énergie de la phase rutile. De plus étant donnée la concordance des paramètres de la maille HfO₂ monoclinique avec ceux de la phase rutile, c'est celle-ci qui a été choisie pour représenter la phase du WO₂ pour l'empilement WO₂/HfO₂ détaillé au chapitre 7.

5.3.2.4 Siliciure de Tungstène WSi₂

Deux phases connues du WSi₂ ont été simulées en DFT-LDA, une hexagonale (groupe d'espace 180) et une tétragonale (groupe d'espace 139). Ces deux phases sont observées respectivement à partir de 380 °C et 700°C [5]. Le tableau ci-dessous présente les paramètres de maille issus de nos simulations. Les calculs ont été effectués à partir d'une grille 4 4 4, le *cutoff* utilisé dans Abinit est de 40 *Ha*, pour Siesta une base *DZP* avec une *Energysift* de 0,02 *Ry* a été utilisée.

	Phase Hexagonale		Phase Tétragonale	
	Siesta	Abinit	Siesta	Abinit
a (Å)	4,59	4,65	3,2	3,19
c (Å)	6,57	6,49	4,53	4,58
Énergies de cohésion (eV)	-529,8	-2095,3	-530,1	-2095,6

L'énergie interne a été calculée (récapitulée dans le tableau ci-dessus, avec Abinit ou Siesta) en DFT-LDA pour chaque phase. La comparaison de ces énergies montre qu'à 0 K dans l'approximation de la densité locale la phase tétragonale est la plus stable. Pour cette raison et parce que lors des procédés de fabrication du transistor MOS les recuits utilisés dépassent souvent les 700°C (d'ailleurs expérimentalement la phase tétragonale est repérée dans les couches minces de WSi₂[146]), c'est la phase tétragonale qui a été choisie lors de la simulation de nos empilements TiN/HfO₂. L'inconvénient d'utiliser un tel métal pour la grille est la possible formation de SiO₂ à l'interface métal-oxyde [144].

	G_0W_0	Screening		Σ_x		nombre de points \mathbf{q} dans la zone de Brillouin
		npwwfn	npwscr	npwwfn	npwsigx	
ΔE_f	+ 0,20 eV	1493	793	1299	1195	13

Le tableau précédent récapitule les paramètres utilisés pour le calcul de la correction G_0W_0 . La correction des énergies dans l'approximation G_0W_0 augmente le niveau de Fermi du WSi₂ dans sa phase tétragonale de 0,2 eV

5.3.2.5 Nitrure de tungstène TiN

Le métal TiN est simulé dans une maille cubique face centrée (groupe d'espace 225, type NaCl), le paramètre de maille calculé en LDA, avec Abinit ou Siesta, est proche de la valeur expérimentale et similaire à une valeur calculée en bases d'ondes planes avec une fonctionnelle GGA (cf. tableau 5.5). Le calcul de la densité est réalisé à partir d'une grille 8 8 8 pour échantillonner la zone de Brillouin, c'est à dire 29 points \mathbf{k} dans la zone irréductible. Un cutoff de 50 *Ha* et un pseudopotentiel HGH (incluant les orbitales 3s3p3d4s dans la densité de valence pour le Ti) sont utilisés pour le calcul effectué avec Abinit. Une base *DZP* avec une *Energyshift* de 0,02 *Ry* est utilisée pour Siesta, les pseudopotentiels sont de type Troullier-Martins (les orbitales 3d4s pour le Ti sont incluses dans la densité de valence).

	Abinit (LDA)	Siesta (LDA)	GGA[90]	exp.[90]		G_0W_0	GW_0
a (Å)	4,18	4,2	4,237	4,238	ΔE_f	+ 0,38 eV	+ 0,49 eV

TABLE 5.5: Comparaison du paramètre de maille du TiN évalué avec différents codes, différents pseudopotentiels et différentes fonctionnelles. Déplacement du niveau de Fermi pour deux niveaux d'approximations de la correction GW.

L'accord entre les deux calculs (Siesta et Abinit) incluant ou pas les électrons de semi-cœur dans la densité de valence montre que ces électrons ont peu d'influence sur le calcul de la structure cristalline et qu'ils peuvent être figés dans la densité de cœur de l'atome.

La correction du niveau de Fermi apportée par l'approximation GW est reportée dans le tableau 5.5. 387 ondes planes ont été utilisées pour décrire la matrice diélectrique, 1139 pour décrire les fonctions d'onde de la matrice diélectrique et Σ_x , 1291 pour décrire les fonctions d'ondes de Σ_x et 300 bandes pour décrire ε^{-1} et Σ_x .

5.4 Conclusion

Afin de compléter nos connaissances sur le HfO₂ une large étude *ab initio* sur cet oxyde a été réalisée. Dans un premier temps chacune des phases (monoclinique, orthorhombique, tétragonale, cubique) a été reproduite. Puis nous avons analysé plus en détail la phase monoclinique et avons mis en évidence la faible influence de l'orbitale *6s* sur la structure électronique du matériau autour du gap. L'approximation G_0W_0 a été utilisée pour corriger le gap, celui-ci a été estimée entre 5,8 eV (GGA) et 6,0 eV (LDA).

Puis l'ensemble des matériaux inclus dans nos empilements ont été simulés d'abord dans le cadre de la DFT puis l'étude a été complétée par le calcul de la correction G_0W_0 sur les niveaux d'énergies de ces matériaux, aussi bien pour les isolants que pour les métaux. La correction sur les niveaux d'énergies intervient aussi bien sur les bandes de conduction que sur les bandes de valence des isolants, de plus la correction n'est pas négligeable pour le décalage du niveau de Fermi des métaux.

L'approximation G_0W_0 nous a permis d'obtenir des niveaux d'énergies plus fiables qu'en DFT (et plus cohérents avec les mesures expérimentales). Le prochain chapitre détaille la méthode et les hypothèses pour nous permettre d'utiliser ces niveaux d'énergies corrigés dans les empilements.

6 Empilements et alignements de bandes

Les différents modèles d'alignements de bandes (chapitre 2) ont été une première étape à l'évaluation des offsets de bandes, et malgré leurs enrichissements on voit qu'il est difficile de prédire (cf. figure 2.8) de manière systématique un offset de bandes entre deux matériaux. C'est pourquoi une étude des propriétés physiques de l'interface via la simulation *ab initio* est nécessaire pour évaluer ces offsets. Dans ce chapitre nous allons détailler le phénomène physique de l'interface, le dipôle, qui contrôle l'alignement de bandes, puis nous allons évaluer dans quelle mesure il est possible de comparer des résultats *ab initio* avec des mesures de caractérisation électrique. A la suite de quoi, nous exposerons les différences à prendre en compte entre Abinit et Siesta pour appliquer la méthode de VdW&M. Enfin nous appliquerons cette méthode pour des jonctions de matériaux avec (semiconducteur ou isolant) ou sans gap (métal). Et nous montrerons qu'il est possible de corriger les alignements de bandes calculés avec Siesta par les corrections GW calculées avec Abinit.

6.1 Évaluation des quantités associées au dipôle

Tout d'abord pour être capable d'évaluer les quantités entrant en jeu, il est nécessaire de comprendre le mécanisme lié à l'offset de bande. Ainsi la première section de ce chapitre détaille le rôle des dipôles d'interface, et expose également la méthodologie utilisée pour observer ces dipôles à partir de nos résultats de simulation.

6.1.1 Définition du dipôle en électrostatique classique

En électrostatique classique, le dipôle est une quantité bien définie, mais les conventions de signe du code *ab initio* utilisée, Siesta, sont différentes des conventions usuelles et méritent de s'attarder un instant à la définition du dipôle entre deux plaques chargées. Les conventions prises, sont celles du système d'unité atomique ($e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), et la densité électronique est de signe négatif.

Considérons tout d'abord en $z = z_1$ une plaque infinie dans le vide parallèle au plan (x,y) et ayant une charge surfacique $+\sigma$. D'après le théorème de Gauss et les conditions de symétrie (d'un cylindre semi-infini), la différence de champ entre les deux côtés de la plaque correspond à $(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \cdot \mathbf{n} = 4\pi\sigma$, avec $\mathbf{E} = \begin{cases} \mathbf{E}_1 \text{ pour } z < z_1 \\ \mathbf{E}_2 \text{ pour } z > z_1 \end{cases}$

Ajoutons, figure 6.1.b, une autre plaque infinie parallèle à la première en $z = z_0 < z_1$ avec une charge surfacique $-\sigma$, de la même façon étant donné le théorème de Gauss, la différence de champ est $(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0) \cdot \mathbf{n} = -4\pi\sigma$, avec $\mathbf{E} = \begin{cases} \mathbf{E}_0 \text{ pour } z < z_0 \\ \mathbf{E}_1 \text{ pour } z > z_0 \end{cases}$.

Ainsi le champ à l'extérieur des plaques est nul, $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_2 = 0$, et entre les plaques $\mathbf{E}_1 = -4\pi\sigma$.

Intéressons nous maintenant au potentiel. Puisque $\mathbf{E} = -\nabla V$ et que le champ est nul à l'extérieur des plaques, les potentiels sont constants à l'extérieur des plaques mais pas égaux,

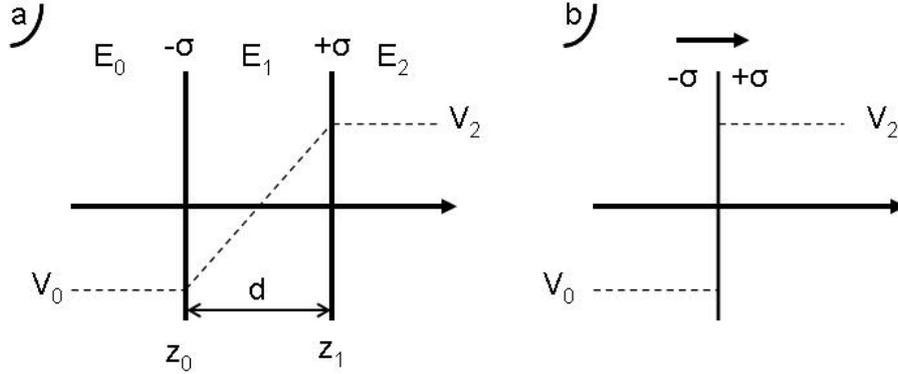


FIGURE 6.1: schématisation de charges surfaciques (gauche) et d'un dipôle surfacique (droite).

c'est à dire $V(z) = V_0$ pour $z < z_0$ et $V(z) = V_2$ pour $z > z_1$.

Si $d = z_1 - z_0$, alors la chute de potentiel entre les plaques est égale à $\Delta V = V_2 - V_0 = 4\pi\sigma d$.

En faisant tendre $d \rightarrow 0$ (figure 6.1.b) on obtient un dipôle surfacique, le potentiel est positif du côté de la charge positive et négatif du côté de la charge négative.

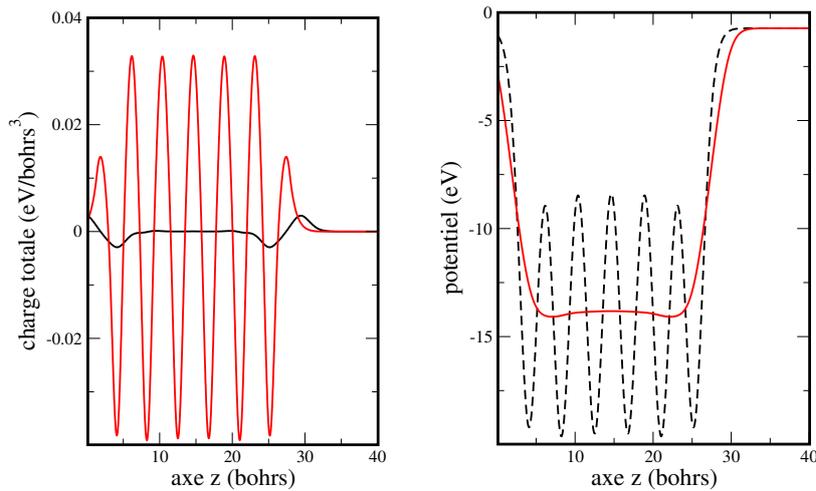


FIGURE 6.2: Charge (à gauche) le long d'une couche de tungstène entourée par du vide, la charge lissée (noire) laisse apparaître le dipôle à la surface. Le Potentiel électrostatique total (courbe pointillée noire sur la figure de droite) oscille entre les plans interatomiques de la couche de tungstène. Le potentiel lissé (courbe rouge de la figure de droite) correspond à la marche de potentiel générée par le dipôle.

La figure 6.2-gauche illustre, la présence d'un dipôle à la surface d'une tranche de tungstène dans le vide. Cette figure représente la projection de la charge totale sur l'axe z (courbe rouge) et le lissage (cf. paragraphe 6.1.2) de cette charge (courbe noire). Le dipôle résulte de l'effet bien connu de déversement des électrons vers l'extérieur de la surface des métaux (« spillout » en anglais). Ainsi la charge électronique est délocalisée vers l'extérieur.

La figure 6.2-droite représente la projection du potentiel électrostatique totale sur l'axe z (courbe tiretée) et le lissage de ce potentiel projeté (courbe rouge). Elle met en évidence la

marche de potentiel électrostatique totale associée au dipôle, entre l'intérieur de la couche et le vide.

La marche de potentiel représentée figure 6.2-droite est cohérente avec le dipôle représenté figure 6.2-gauche.

Cependant notons que le signe de la charge dans Siesta est inversé par rapport au signe dans le système d'unité atomique (u.a.) dans lequel nous avons développé notre raisonnement sur le dipôle. Le signe du potentiel représenté figure 6.2-droite est aussi inversé par rapport au système u.a. En fait le potentiel dans Siesta est multiplié par la charge de l'électron ce qui permet de convertir le potentiel électrostatique en énergie électrostatique moyenne des électrons, ainsi la superposition des énergies électroniques sur cette énergie est cohérente, de la même façon que dans les schémas de diagrammes de bandes de la microélectronique.

Le potentiel électrostatique correspond au potentiel total sans le potentiel d'échange-corrélation, mais celui-ci étant de courte portée le même raisonnement peut être mené à partir du potentiel total.

6.1.2 Caractérisation du dipôle à l'échelle atomique : Méthodologie

Dans le but de mettre en avant la présence d'un dipôle à l'interface, la charge et le potentiel électrostatique moyennés dans le plan (x,y) sont projetés sur l'axe z perpendiculaire à l'interface en utilisant la relation $f(z) = \frac{1}{S} \int f(\mathbf{r}) dx dy$. Ceux-ci sont appelés respectivement $\rho(z)$ et $V(z)$ (le programme MacroAve permet de traiter les quantités « microscopique » issues de Siesta et Abinit).

Cette projection de la charge fait apparaître la localisation des charges autour des atomes, cependant les fortes oscillations le long de l'empilement empêchent l'exploitation directe d'une telle quantité. La succession de ces oscillations dans un cristal correspond à une succession de dipôles atomiques qui s'annulent un à un étant donné la périodicité, la symétrie et la neutralité des couches cristallines composant l'empilement. Au final les seuls dipôles qui ne s'annulent pas sont les dipôles interfaciaux, ce sont eux qui fixent le potentiel dans l'empilement. Dans un cristal le potentiel est périodique, il est donc possible de définir un potentiel moyen le long de chaque couche. La convolution du potentiel par un échelon d'Heaviside $\theta_{a/2}(z)$ permet d'obtenir la moyenne le long de chaque couche

$$\langle f(z) \rangle = \frac{1}{a} \int \theta_{a/2}(z - z') f(z') dz' = \frac{1}{a} \int_{z - \frac{a}{2}}^{z + \frac{a}{2}} dz' f(z')$$

où a est la période d'oscillation de la grandeur $f(z)$ (potentiel électrostatique totale ou charge totale) dans le cristal.

Et la convolution d'une grandeur, tel que la densité ou le potentiel, par la la fonction $h(z - z') = \frac{1}{ab} \int \theta_{a/2}(z' - z'') \theta_{b/2}(z - z'') dz''$ permet d'obtenir la moyenne de la charge (nulle dans les couches cristalline) et du potentiel le long des couches. a et b sont les périodes d'oscillations dans les deux couches de la grandeur étudiée.

On définit alors la densité ou le potentiel lissé

$$\overline{f(z)} = \frac{1}{a} \int h(z - z') f(z') dz' \quad (6.1)$$

Junquera *et al.* [69] montre alors que le lissage de la charge le long de l'empilement conserve l'équation de Poisson

$$\Delta \overline{V(z)} = -4\pi \overline{\rho(z)} \quad (6.2)$$

Ainsi le transfert de charge entre les couches et donc le dipôle correspondant permet d'évaluer la chute de potentiel entre les deux couches.

$$V_1 - V_2 = 4\pi \bar{p} \quad (6.3)$$

avec p densité de dipôle $p = \int_{z_1}^{z_2} z \rho(z) dz$, avec z_1 et z_2 appartenant respectivement aux couches 1 et 2.

Nous avons testé la précision d'un tel calcul sur l'exemple simple de la couche de tungstène. La marche de potentiel estimée directement sur la figure 6.2 (graphe de droite) est de 13.09 eV, alors que le calcul de la marche de potentiel estimé à partir du dipôle donne une valeur de 12.87 ± 0.1 eV suivant l'endroit où les z_1 et z_2 sont placés. L'accord de ces deux valeurs est encourageant pour analyser le transfert de charges et voir son influence sur la marche de potentiel. Cependant pour être le plus précis possible, la marche de potentiel puis l'offset de bandes seront calculés directement à partir de la projection du potentiel. Dans la suite nous nous servirons du transfert de charge comme d'une donnée qualitative sans chercher à estimer la marche de potentiel résultante.

6.1.3 Rôle de la zone de déplétion dans le dipôle interfacial

Il est important d'expliquer le mécanisme global d'équilibrage des charges lors de la mise en contact de deux matériaux. A l'interface entre ces deux matériaux, il y a un transfert de charge qui conduit au dipôle interfacial. Puisque notre but est de calculer ce dipôle il est indispensable de vérifier que la déplétion des niveaux d'énergies dans le volume des matériaux ne le perturbe pas et qu'il peut être calculé indépendamment de la charge de déplétion. C'est à dire de vérifier que la charge incluse dans la zone de déplétion est très faible par rapport à la charge d'interface du semiconducteur.

L'explication communément admise dans les manuels de microélectronique [91] pour expliquer la courbure de bande est le déplacement dynamique des charges (de déplétion) pour équilibrer le niveau de Fermi. Cette charge de déplétion est à l'origine de la courbure du potentiel (en $1/z^2$); et la courbure de bandes résulte de la courbure du potentiel, le potentiel lentement variable est localement considéré constant $V(z) = V$.

Cette charge de déplétion est évaluée à partir de considérations d'équilibre thermodynamique et d'électrostatique. Après équilibrage thermodynamique, lorsque deux matériaux sont en contact, le niveau de Fermi est constant. Si aucune tension n'est appliquée et si la neutralité est respectée par définition la charge totale est nulle $\sum Q = 0$. Ce qui s'écrit pour un contact métal-semiconducteur (ou -isolant) : $\Delta Q = -Q_{sc}$, où ΔQ est le transfert de charge à l'interface, et Q_{sc} la charge de déplétion dans le semiconducteur (ou isolant). Le transfert de charge peut se décomposer en une charge côté métal q_m et une charge q_s côté semiconducteur ($\Delta Q = q_m + q_s$).

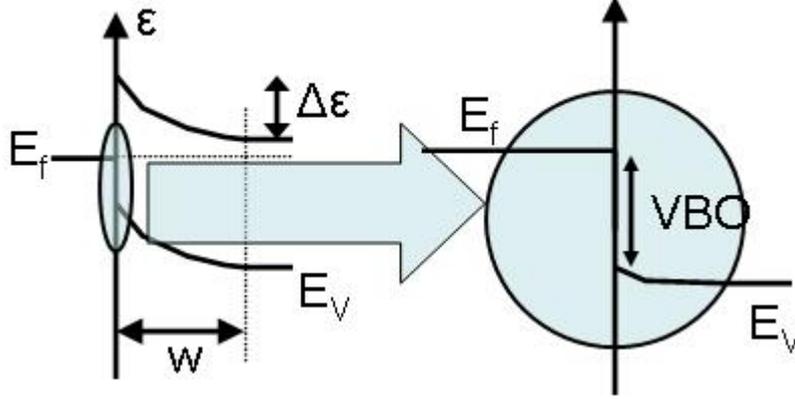


FIGURE 6.3: Diagramme de bandes à l'interface Métal-semiconducteur (ou -isolant), la charge de déplétion s'étend sur une longueur w . A l'échelle atomique la déplétion serait à peine visible.

La chute de potentiel à l'interface métal-semiconducteur (ou -isolant) est indépendante de la charge de déplétion si $Q_{sc} \ll q_s$.

Pour un semiconducteur de type N dont le dopage est N_d , la charge de déplétion peut être grossièrement évaluée comme une charge volumique répartie uniformément dans la zone de déplétion (cf. annexe 9.5), la charge surfacique de déplétion est alors

$$Q_{sc} = \left(\frac{\epsilon_{sc} N_d \Delta \epsilon}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (6.4)$$

où $\Delta \epsilon$ est la courbure de bandes illustrée figure 6.3, ϵ_{sc} la permittivité diélectrique du semiconducteur. Dans le cas d'un métal en contact avec un cristal de silicium ayant un dopage $N_d = 10^{16}/cm^3$, en considérant une courbure de bandes $\Delta \epsilon = 1,12 eV$, et la permittivité diélectrique du silicium 11,9, on obtient une charge de déplétion de l'ordre de $Q_{sc} \simeq 4.10^{11} cm^{-2}$. La densité atomique de surface typique est de $10^{15}/cm^2$, la charge de surface participant au dipôle représentant une fraction des électrons des atomes de surface on voit bien que la charge de déplétion Q_{sc} est plusieurs ordres de grandeurs inférieure à la charge surfacique transférée. Donc calculer l'alignement de bandes en ne considérant que l'interface (quelques couches atomiques), c'est à dire en négligeant la charge de déplétion est justifié, et une étude atomistique trouve tout son intérêt.

Ainsi dans le cas d'un matériau pur comme ceux que l'on étudie, la zone de déplétion liée à la densité de porteurs intrinsèques est très étendue car la densité de porteurs intrinsèques est très faible (par exemple de l'ordre de $10^{10}/cm^3$ pour le silicium). Du fait de son extension illustrée figure 6.3, cette déplétion n'est pas visible sur un empilement de quelques nanomètres. La densité étant très faible, la charge résultant du volume de déplétion est négligeable et n'intervient pas dans le dipôle.

En pratique la simulation d'une zone de déplétion semble difficilement accessible *ab initio*, pour au moins trois raisons :

1. La prise en compte du dopage nécessite de simuler un volume très important (pour un dopage de $10^{16}/cm^3$ le volume pour contenir une seule impureté est de 10^8Å^3).

2. Et pour tenir compte de la déplétion, il faudrait pouvoir relier le système simulé à un « réservoir d'électrons », ce qui n'existe pas dans nos simulations.
3. L'évaluation d'un niveau de Fermi dépendant du dopage implique de tenir compte d'une statistique liée à la température, non présente dans nos simulations. Les simulations *ab initio* sont effectuées à $0K$ (rappelons que lorsqu'une température est introduite dans la simulation, c'est une température électronique et elle n'est utile que pour assurer la convergence du calcul de la densité d'un métal) et ne tiennent donc pas compte de la température.

De toutes façons cette zone de déplétion est négligeable pour la quantité (l'offset de bandes) que nous souhaitons calculer.

6.2 Comparaison des résultats de simulation *ab initio* avec les mesures expérimentales.

Certes, la simulation *ab initio* est une source d'informations au niveau atomistique, il n'en demeure pas moins que pour être utile cette approche nécessite de pouvoir être comparée à l'expérience. Nous reprenons donc ici les différentes données expérimentales auxquelles j'ai eu accès pendant ma thèse pour établir dans quelles mesures nos résultats de simulation peuvent se comparer à ces mesures expérimentales.

6.2.1 Mesures C-V

6.2.1.1 Différence entre le modèle et la simulation *ab initio*

Tant que le diélectrique de grille était du SiO_2 , le modèle utilisé pour interpréter la mesure C-V considérait le diélectrique simplement comme un séparateur : il n'interagissait pas avec le reste de l'empilement (semiconducteur ou métal), il n'intervenait dans l'alignement qu'au travers des défauts chargés dans son volume ou à ces interfaces. Or en général un alignement des bandes de type modèle de l'affinité électronique est trop simpliste (cf. paragraphe 2.2.3). Avec l'introduction de nouveaux diélectriques de grilles ce modèle a évolué notamment avec la prise en compte de dipôles d'interfaces.

Dans ce modèle, lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée à l'empilement, les niveaux de Fermi de tous les matériaux s'alignent par l'effet de la courbure des bandes engendrée par l'équilibre thermodynamique des porteurs. D'une part ceci est impossible dans nos calculs, le niveau de Fermi dont il est question ici est une notion thermodynamique impliquant des porteurs de charges à laquelle nous n'avons pas accès dans nos calculs DFT (cf. fin de la section 6.1.3). Et d'autre part tous nos empilements ne comportent que deux matériaux, donc le métal, l'isolant et le semiconducteur ne sont jamais simulés dans le même empilement.

6.2.1.2 Similitude des hypothèses du modèle et de nos hypothèses de simulation

Ce modèle d'interprétation des courbes C-V dont nous avons parlé au chapitre 2 est éloigné de la simulation *ab initio* car reposant sur des modèles. Pour qu'une comparaison reste possible il faut au moins que les conditions de mesures soient les mêmes que nos hypothèses de simulation. Par définition de la tension de bandes plates, le potentiel (\Leftrightarrow potentiel électrostatique moyen dans nos calculs DFT) le long des couches de l'empilement est plat. Dans le semiconducteur et dans l'oxyde il n'y a plus de courbures de bandes, la zone de charge d'espace

6.2. Comparaison des résultats de simulation *ab initio* avec les mesures expérimentales.

disparaît. De plus, la mesure de tension de bandes plates induit une différence de potentiel dans l'empilement qui implique que les niveaux de Fermi des matériaux (cf. figure 2.4) ne sont plus alignés ; seuls subsistent les dipôles aux interfaces.

Selon nos hypothèses de simulation, i.e. pas de polarisation extérieure, le potentiel électrostatique moyen à l'intérieur des couches de l'empilement est plat. Dans la mesure C-V, dans le régime de bandes plates, une polarisation est appliquée sur l'empilement, elle compense la polarisation liée aux charges de déplétion. A l'échelle atomique le champ engendré par la tension de bandes plates (de l'ordre du Volt) est suffisamment faible pour qu'il soit considéré nul (au maximum de l'ordre de $1V/1\mu m \sim 10^{-4}V/\text{\AA}$). Ainsi les conditions de mesures expérimentales et de simulation sont suffisamment proches pour comparer en principe les mesures C-V avec nos simulations *ab initio*.

En pratique, la mesure C-V donne accès à la différence entre le niveau de Fermi (thermodynamique) du semiconducteur et le niveau de Fermi du métal. Cette différence est évaluée au travers de modèles (via l'évaluation de V_{fb}), on pourra cependant comparer ces valeurs au simulation *ab initio*. En effet on peut connaître les positions des niveaux d'énergies du semiconducteur par rapport à ceux du métal en additionnant les offsets obtenus sur différents empilements simulés *ab initio*.

6.2.2 Extraction des barrières d'énergies par mesures IPE le long des empilements

Techniquement la mesure IPE se déroule sous champ : une tension est appliquée à l'empilement MOS pour conduire les électrons qui franchissent la barrière d'énergie au travers de l'empilement (cf. paragraphe 2.3.1). Un modèle de « charge image » permet de tenir compte de l'effet du champ sur la barrière d'énergie et annule cet effet permettant ainsi lors du post traitement des données d'évaluer la barrière d'énergie sans champ appliqué. La barrière ne dépend que de l'interface, donc la mesure expérimentale de la barrière entre le métal et l'oxyde devrait pouvoir se comparer à nos résultats de calcul. La mesure IPE évalue l'offset entre la bande de conduction de l'oxyde et le niveau de Fermi du métal (CBO). De notre côté nous évaluons l'offset entre le niveau de Fermi du métal et la bande de valence de l'oxyde (VBO). Les deux résultats pourront se comparer en utilisant le gap de l'isolant : $VBO = E_g - CBO$.

6.2.3 Discussion sur les dipôles introduits dans les modèles de la microélectronique

Les dipôles d'interface évalués par les modèles de la microélectronique considèrent que la mise en contact de deux matériaux ne modifie pas les propriétés de surface. Ainsi dans ces modèles le détail atomistique de l'interface n'est pas pris en compte, c'est la règle de l'affinité électronique qui s'applique (cf. paragraphe 2.2.3). Lorsqu'un dipôle est évalué selon ces hypothèses, c'est un dipôle virtuel Δ_{virt} qui est ajouté au dipôle de surface $\Delta_{surf,i}$ des matériaux dans le vide. Dans une simulation *ab initio*, la marche de potentiel est relative au dipôle à l'interface Δ_{int} des 2 matériaux en contact, et ne dépend pas des dipôles à la surface des matériaux dans le vide. Au final il est possible de trouver une relation reliant ces dipôles (idée développée par R.T. Tung [139])

$$\Delta_{int} = \Delta_{virt} + (\Delta_{surf,1} - \Delta_{surf,2})$$

où $\Delta_{surf,i}$ est le dipôle à l'origine de l'affinité électronique, ou du travail de sortie, du matériau i .

On pourrait donc si nécessaire calculer le dipôle utilisé par le modèle de la microélectronique à partir du dipôle *ab initio*.

6.3 Méthode de VdW&M

6.3.1 Référence des énergies dans la méthode de VdW&M

La méthode de Van de Walle et Martin a été exposée au chapitre 2.4.2. Selon cette méthode l'offset de bandes entre deux matériaux est estimé à partir des énergies DFT de chaque matériau. Van de Walle et Martin supposaient, pour les hétérojonctions à bases de semiconducteurs, que la correction apportée par un calcul à N -corps sur les bandes de valence serait du même ordre pour les deux matériaux. Ainsi la correction effectuée sur les deux côtés de l'empilement aboutissait à une correction quasi-nulle pour l'offset de bande. Cela permettait de trouver un accord quantitatif avec l'expérience. Pour deux semi-conducteurs, par exemple Si-Ge ou des matériaux de type $III - V$, mis en contact où la sous-estimation du gap est du même ordre (autour de 0,5 eV), la correction des niveaux énergétiques est semblable. Pour une jonction isolant/semiconducteur ou isolant/métal, les corrections ne sont plus du même ordre de grandeur, il est donc nécessaire de prendre en compte les effets à N -corps et de corriger les niveaux d'énergies de chaque matériau.

6.3.2 Choix des codes

Nous avons vu (cf. paragraphe 2.4.2) que dans la méthode de VdW&M les énergies propres sont référencées par rapport au potentiel (électrostatique ou total) moyen dans l'empilement. Pour les interfaces des matériaux que nous étudions pour que les paramètres de maille des matériaux coïncident il est nécessaire de simuler des empilements avec de larges surfaces (en général plusieurs mailles cristallines de surface), il faut alors pouvoir calculer un empilement incluant plus d'une centaine d'atomes.

Afin de comparer la rapidité des deux codes, nous avons comparé la taille de la matrice à résoudre pour un système comme le HfO₂ monoclinique.

Dans Abinit pour le HfO₂ monoclinique, avec un *cutoff* fixé à 50 Ha les vecteurs d'ondes ont une dimension de l'ordre de 10^4 . La taille de la matrice à résoudre est de $10^4 * 10^4$, l'algorithme utilisé pour résoudre ce système est de complexité \mathcal{N}^2 ou \mathcal{N}^3 avec \mathcal{N} rang de la matrice, ainsi la complexité de ce système est de 10^8 à 10^{12} .

Dans Siesta pour le même système, avec une base *DZP*, 164 orbitales sont utilisées pour décrire le système. La taille de la matrice à résoudre est de $164 * 164$, l'algorithme direct utilisé pour résoudre ce système est de complexité \mathcal{N}^3 avec \mathcal{N} rang de la matrice. Ainsi la complexité de ce système est $4 * 10^6$, bien inférieure à la matrice calculée par Abinit même si les algorithmes ne sont pas directement comparables.

La fonctionnelle GGA dans Siesta nécessite un échantillonnage de la grille de l'espace réel deux fois plus élevé que la fonctionnelle LDA pour atteindre le même niveau de convergence sur la densité [131]. Ainsi pour tirer le meilleur parti de Siesta (en optimisant la rapidité de ce code), la fonctionnelle LDA a été choisie pour l'ensemble des empilements (cf. paragraphe 3.1.3.2).

6.3.3 Adaptation de la méthode de VdW&M

Nous avons appliqué la méthode de Van de Walle et Martin à différents empilements. Les matériaux aux centres des couches sont cristallins et les potentiels sont périodiques. Pour des raisons pratiques, au lieu de superposer le potentiel du matériau massif sur le potentiel du matériau dans l'empilement (comme cela était fait dans la ref. [141]), le potentiel a été moyenné périodiquement dans chaque couche de l'empilement, en utilisant la technique décrite au paragraphe 6.1.2. Ensuite l'idée est la même, les énergies référencées par rapport au potentiel moyen dans le matériau massif sont greffées sur la moyenne du potentiel dans l'empilement.

Étant donné la non concordance des paramètres de maille des matériaux étudiés dans nos empilements la relaxation entraîne des déformations des structures cristallines des matériaux (compression ou dilatation) qui induisent un changement dans les niveaux d'énergies et dans le niveau du potentiel. Ainsi le potentiel et les énergies propres ont été réévalués dans une maille avec la même structure (même déformation) que dans l'empilement. Cette variation de l'énergie par rapport au potentiel nous permettra d'estimer l'intervalle d'imprécision, lié aux contraintes de déformation dans l'empilement, sur l'offset obtenu (nous ne mentionnerons que les variations supérieures à 0,1 eV).

6.3.4 Potentiel et Énergie

Nous avons aussi vu que les énergies de la DFT nécessitent d'être corrigées (cf. chapitre 4), cependant le calcul de la correction GW n'est possible qu'en utilisant le code Abinit avec un nombre d'atomes assez faible (une dizaine). Afin de référencer les énergies de manière rigoureuse, il est nécessaire de détailler la décomposition du potentiel dans chacun des codes.

6.3.4.1 Différence des potentiels dans Siesta et Abinit

En DFT-LDA avec l'utilisation d'un pseudopotentiel sous forme non-locale, le potentiel total se décompose de façon formelle de la manière suivante :

$$V_{total} = V_{ext} + V_{local} + V_H[\rho_v] + V_{XC}[\rho_v] + \sum_l |\tilde{\varphi}_l\rangle V_{non-local} \langle \tilde{\varphi}_l| \quad (6.5)$$

avec ρ_v la densité de valence, et $|\tilde{\varphi}_l\rangle$ les projecteurs du pseudopotentiel.

Siesta utilise une densité virtuelle $\tilde{\rho}_{coeur}$ pour la partie locale du pseudopotentiel. Cette densité virtuelle permet de lisser la partie locale du pseudopotentiel dans le coeur de l'atome $V_H^{local} = V_H^{local}[\tilde{\rho}_{coeur}]$.

Le potentiel électrostatique correspond au potentiel d'Hartree lié à la densité de valence et à la densité locale.

$$V_{electrostatique}(siesta) = V_H[\rho_v] + V_H^{local}[\tilde{\rho}_{coeur}] \quad (6.6)$$

En pratique ce potentiel électrostatique est décomposé en deux termes

$$V_{electrostatique}(siesta) = V^{NA} + \delta V \quad (6.7)$$

avec d'une part $V^{NA} = V_H^{local} + V_{atome\ isolé}^{valence}$ le potentiel électrostatique d'un atome isolé (atome neutre). Au delà du rayon de confinement la densité est nulle, donc le potentiel de

l'atome neutre aussi. Et d'autre part $\delta V = V^{valence} - V_{atome\ isol}^{valence}$ le potentiel électrostatique dû à la différence de densité de valence entre l'atome isolé et l'atome dans le solide. Lors de la résolution de l'équation de Poisson, pour le calcul du potentiel δV , la valeur de la composante correspondant au coefficient de Fourier $k = 0$ est arbitraire, elle est fixée nulle, c'est à dire que la moyenne de ce potentiel est nulle.

Il est important de noter que le potentiel V^{NA} est nul au delà d'un certain rayon, mais sa moyenne n'est pas nulle !

Abinit utilise une des composantes du pseudopotentiel de type Troullier-Martins pour la partie locale du potentiel $V_{local} = V_l$, exploitant le fait qu'au delà d'un certain rayon toutes les composantes sont égales (cf. paragraphe 3.2.1, pour le pseudopotentiel de type HGH la composante locale est une fonction analytique paramétrée). La composante pour le coefficient de Fourier $k = 0$, i.e. la moyenne, de ce potentiel est nulle.

Le potentiel d'Hartree V_H dans Abinit, équation 6.5, n'est pas équivalent au potentiel δV dans Siesta, mais sa moyenne aussi est considérée nulle, ainsi $\langle \delta V^{siesta} \rangle = \langle V_H^{abinit}[\rho_v] \rangle = 0$.

Le potentiel électrostatique de Siesta (cf. équations 6.6 et 6.7) est équivalent (à une constante près) à la somme dans Abinit (cf. équation 6.5) du potentiel d'Hartree V_H et du potentiel local V_{local} sans la composante d'échange corrélation

$$V_{electrostatique}(siesta) \Leftrightarrow V_{electrostatique}(abinit) = V_H[\rho_v] + (V_{local} - V_{local}^{xc})$$

Il est important de noter que la moyenne du potentiel électrostatique est différente entre Siesta et Abinit. Elle est nulle dans Abinit mais pas dans Siesta.

Quelle que soit la moyenne du potentiel électrostatique, le diagramme de bandes ne change pas, il est simplement décalé d'une constante.

Le fait de choisir les moyennes des potentiels électrostatiques δV ou V_H nulles est complètement arbitraire puisque de toutes façons il est impossible d'évaluer de façon absolue la moyenne du potentiel d'un cristal infini [73].

Puisque Abinit et Siesta n'évaluent pas le potentiel de la même façon, la référence des énergies est différente, il n'est pas possible de reporter directement les énergies calculées avec Abinit sur le potentiel de l'empilement calculé avec Siesta, il y a une constante de décalage (si la fonctionnelle et le pseudopotentiel utilisés sont identiques).

6.3.4.2 Différence énergétique entre Siesta et Abinit

Dans Siesta, les orbitales sont confinées par le paramètre *Energyshift* qui, nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2.2.3, ne change quasiment plus la structure de bandes du matériau au delà d'un certain rayon de confinement. Ce paramètre contrôle l'extension des orbitales, donc la modification de celui-ci modifie légèrement la densité de valence, et induit un décalage dans le potentiel V^{NA} (le rayon de coupure au delà duquel V^{NA} est nul change, ce qui modifie la moyenne du potentiel) ainsi qu'un décalage dans les énergies propres (modification de l'extension des orbitales de valence). Siesta et Abinit ont la même structure de bandes avec un décalage lié à ce paramètre et à la différence de référence du potentiel.

Ainsi il est nécessaire de greffer les énergies provenant du même code que celui utilisé pour évaluer le potentiel dans l'empilement, en l'occurrence Siesta. Et il faut utiliser les mêmes paramètres (en particulier *Energyshift*) dans le massif et dans l'empilement pour avoir la

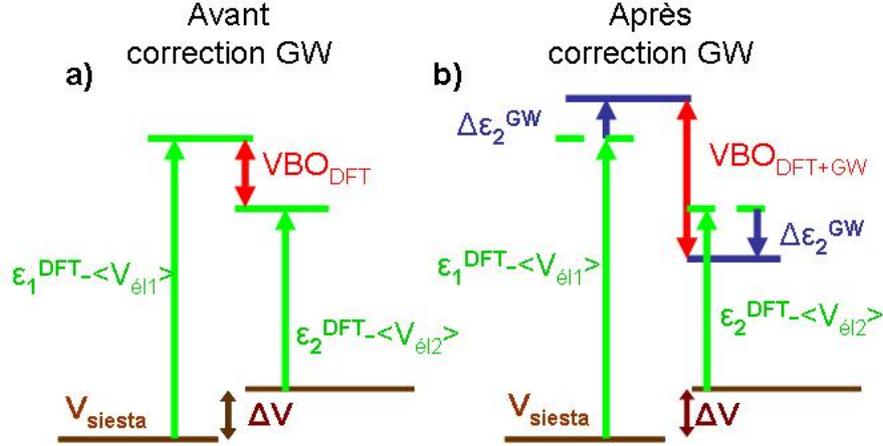


FIGURE 6.4: Schéma de principe de la méthode de VdW&M, en DFT-LDA (figure a), et corrigée par la correction GW (figure b). $\epsilon_i^{DFT} - V_{el i}$ est la différence entre l'énergie du haut de la bande de valence et le potentiel électrostatique dans le matériau massif i . Figure a : Des deux côtés de l'interface cette différence (vert) est additionnée au potentiel électrostatique (marron) dans l'empilement. Figure b : la correction GW calculée avec Abinit pour chaque matériau massif est reportée sur les énergies des bandes de valence dans l'empilement.

même référence des énergies par rapport au potentiel. Le problème se posant ensuite est de corriger les énergies propres de Siesta avec la correction GW calculé avec Abinit.

6.3.5 correction GW

La correction des énergies de l'empilement calculé en DFT par des corrections GW a déjà montré ses preuves de manière efficace sur des empilements de type semiconducteur/semiconducteur. Dans leur publication de 1990, Zhang *et al.* [150] calculent l'offset de bandes dans un empilement de type GaAs/AlAs, le résultat en DFT est de 0,41 eV, proche du résultat publié par Van de Walle et Martin [141] (0,37 eV). La correction GW apportée sur l'offset est de 0,12 eV, l'offset final est donc de 0,53 eV, cohérent avec les mesures expérimentales autour de 0,55 eV.

Une étude de Riad Shaltaf *et al.* [128] montre que cette méthode permet aussi, pour des interfaces de type semiconducteur-isolant, d'obtenir des valeurs cohérentes avec les valeurs expérimentales, à la fois pour les offsets de bandes de valence, et pour les offsets de bandes de conduction.

A notre connaissance cette méthode, illustrée figure 6.4.a, n'a pas encore été employée pour des interfaces de type isolant/métal. Avec Siesta les énergies des bandes d'un matériau massif sont calculées par rapport au potentiel électrostatique total moyenné de ce même matériau massif. Puis elles sont reportées sur le potentiel électrostatique total (calculé avec Siesta) des matériaux moyenné dans chaque couche de l'empilement. Ces énergies sont ensuite corrigées, figure 6.4.b, par les corrections G_0W_0 calculées avec Abinit. Les codes (et les bases) utilisés pour calculer la correction G_0W_0 et pour calculer les énergies dans l'empilement étant différents on peut se poser la question de la légitimité d'une telle procédure.

La fonctionnelle utilisée dans le calcul de la densité pour l'empilement et celle utilisée pour le calcul de la densité utilisée pour la correction G_0W_0 reposent toutes les deux sur l'approximation

mation de la densité locale LDA (pour Local Density Approximation) suivant la procédure de Ceperlay-Adler. Donc la densité et par conséquent les fonctions d'ondes (d'après le théorème d'Hohenberg et Kohn) employées dans ces deux calculs sont théoriquement identiques quelques soient les bases utilisées (si la convergence numérique des bases est assurée). Et théoriquement les offsets de bandes obtenus en DFT avec une fonctionnelle donnée sont identiques d'un code à l'autre quelques soient les bases utilisées (cf. 5.8). Cela justifie le fait de corriger les énergies de Siesta avec la correction G_0W_0 d'Abinit.

Pour vérifier ces hypothèses, en pratique il faudrait calculer en DFT-LDA avec Abinit les empilements calculés avec Siesta (mais ces calculs sont lourds en terme de mémoire et temps de calcul, cf. paragraphe 6.3.2). Cette vérification serait aujourd'hui possible, grâce à la parallélisation de l'algorithme de résolution des valeurs propres (dans la version d'Abinit massivement parallèle [13]) qui permettrait de répartir la taille du système sur un nombre élevé de processeurs (essai effectué sur 1000 processeurs au centre de calcul CEA/CCRT) et de calculer des systèmes d'une centaine d'atomes. Cette version n'étant pas disponible pendant la période de calcul réalisé pour ce travail de thèse, la vérification n'a pas encore été effectuée.

6.4 Technique de construction d'empilements : Modélisation structurale des empilements

Pour un système dans un état stable, la simulation *ab initio*, reposant sur la DFT, devient quantitative à partir du moment où les conditions initiales sont connues, c'est à dire que la stoechiométrie et les positions atomiques sont connues. Malheureusement une analyse expérimentale fine de la structure d'une interface est difficile, et le détail atomistique est encore largement inaccessible, il est donc indispensable de modéliser la structure de nos empilements. Cette modélisation implique de faire certaines hypothèses sur la structure. Ainsi par exemple, dans nos simulations, les défauts pouvant être présents, notamment dans l'oxyde d'hafnium, n'ont pas été pris en considération. Nous nous sommes concentrés sur la structure des interfaces et sur les déformations engendrées par la mise en contact des deux matériaux.

Les matériaux composant la structure MOS ne sont pas épitaxiés, les structures cristallines de ces matériaux étant en général très différentes les unes des autres. Les contraintes à l'interface sont plus importantes que pour des matériaux épitaxiés. La première étape de simulation est de minimiser ces contraintes (surtout les forces appliquées sur les atomes) pour atteindre l'équilibre. Il a fallu mettre en place une méthodologie pour construire des empilements représentant une partie de la structure MOS (partie Métal/oxyde ou partie oxyde/semiconducteur).

Pour construire les empilements, les structures cristallines des matériaux à température et pression ambiantes ont été utilisées. L'orientation des matériaux à l'interface a été choisie pour que les réseaux atomiques se correspondent. Ainsi j'ai programmé une routine permettant de sélectionner le plan du réseau cubique du métal qui permet d'inclure le moins de maille possible dans le plan de l'interface. Les paramètres de maille ont été adaptés si nécessaire pour que les deux structures cristallines aient exactement la même périodicité.

Une fois que les paramètres de la supercellule contenant l'empilement sont définis, il reste à définir la structure de la jonction entre les deux matériaux. Simuler une interface nécessite de définir un modèle atomique d'interface, car les mesures expérimentales des matériaux en couches fines permettent de caractériser la structure cristalline à l'intérieur de la couche (TEM, XPS, UPS) mais ne peuvent identifier précisément la structure atomique de l'interface. Il est donc utile de mener une étude atomistique permettant de fournir des informations sur les

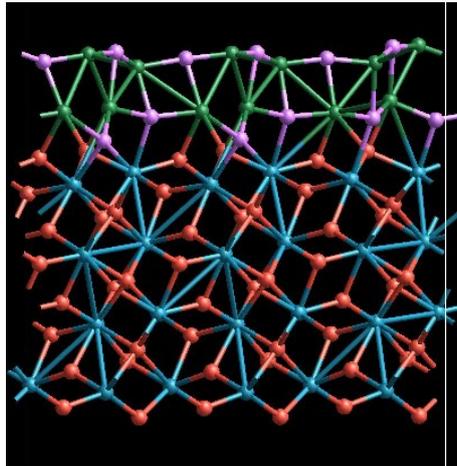


FIGURE 6.5: Dépôt de WN sur HfO_2 . Les atomes d'hafnium (bleus) et d'oxygène (rouges) sont placés tel que le cristal de HfO_2 est en phase monoclinique. La couche de WN est déposée atome par atome (par dynamique moléculaire en conférant aux atomes déposés une vitesse initiale). Les atomes de tungstène (verts) occupent préférentiellement les sites des atomes d'hafnium, les azotes (violets) occupent les sites des oxygènes. La première couche de métal influencée par la couche sous-jacente de HfO_2 adopte une structure monoclinique, elle est déformée par l'ajout d'une seconde couche de WN.

types d'interfaces probables, et ainsi de construire des modèles détaillés d'interfaces. Une étude atomistique menée par Fabien Fontaine-Vive au CEA/Léti (projet ANR/LN3M), en déposant les couches de métal atome par atome, permet de faire croître une couche avec un minimum de contraintes à l'interface. Cependant ce genre de simulation pour la croissance de couches minces est longue, et nos conditions d'évaluation des alignements de bandes (épaisseur de couche et symétrie des interfaces → voir fin du paragraphe) rendent difficiles l'utilisation d'une telle technique pour la construction de tous les empilements. Les simulations de croissances de couches nous ont néanmoins permis de mettre en avant un type de structure à l'interface.

Ainsi pour la croissance de métaux tels que TiN ou WN sur HfO_2 , Fabien Fontaine-Vive a simulé un dépôt atome par atome de ces métaux. Le but de cette simulation n'est pas de reproduire les procédés de dépôt (ces procédés peuvent être simulés par Monte Carlo Cinétique [95]) mais bien de trouver les sites préférentiels des atomes à l'interface pour notre cellule de simulation. Ainsi ses simulations mettent en avant, figure 6.5, la structure monoclinique des premières couches de métal déposées, les atomes métalliques se plaçant préférentiellement sur les sites des atomes d'hafnium (la supercellule a une épaisseur de 44\AA pour éviter les interférences entre les empilements, l'empilement a une épaisseur de 13.5\AA). Ces positions évoluent dynamiquement ensuite sous l'influence de la couche de métal cristallin en cours de croissance.

Ces structures obtenues par dépôt atomique m'ont ainsi permis de repérer les positions préférentielles des atomes à l'interface. Ainsi la construction des empilements a été réalisée en plaçant les atomes métalliques de la couche interfaciale du métal sur les sites des atomes d'hafnium. Puis le cristal métallique a été superposé à cette première couche. Ensuite l'ensemble des forces dans l'empilement a été relaxé d'abord par un recuit décroissant de 1000 K

à 100 K (pour une durée de l'ordre de la picoseconde), puis par un algorithme de minimisation des forces utilisant la méthode du gradient conjugué.

Pour pouvoir appliquer la méthode de VdW&M et utiliser les corrections GW calculées sur les structures cristallines, le recuit a été réalisé en figeant les atomes situés au centre des couches de façon à conserver la structure cristalline des matériaux. Afin de pouvoir estimer le niveau du potentiel à l'intérieur des couches de l'empilement, il faut qu'il soit le plus horizontal possible et donc éviter toute polarisation à l'intérieur de ces couches. Ainsi pour satisfaire cette condition, les deux interfaces dans l'empilement ont été construites de façon symétrique afin de limiter la polarisation dans la couche due à la différence de marche de potentiel des deux interfaces. En fonction des matériaux étudiés, la polarisation peut se propager sur quelques couches atomiques. Afin d'éviter que la polarisation le long des deux interfaces se rejoignent et que la déformation d'une interface perturbe l'autre interface, il est nécessaire de construire des couches suffisamment épaisses ($>10\text{\AA}$).

6.5 Analyse des alignements de bandes : Application de la méthode pour des empilements de matériaux à gap

Pour la modélisation de l'interface entre un semiconducteur et un isolant, P.W. Peacock et J. Robertson suggèrent de ne pas laisser de liaisons pendantes à l'interface pour éviter une interface métallique, confortés par un raisonnement énergétique effectué à l'aide de simulations *ab initio* d'empilements Si/ZrO₂, cette règle est communément appelée « règle de comptage » (« counting rule » en anglais) [109]. L'énergétique liée au simulation *ab initio* ne prend pas en compte la cinétique de réaction lors de la croissance et lors des différents recuits. D'autres études de simulation *ab initio* vont dans le même sens et estiment pour l'interface Si/SiO₂ [108], que des liaisons pendantes à l'interface sont peu probables, les ponts d'oxygènes et les dimères de silicium permettent d'éliminer ces liaisons pendantes.

La simulation de nos interfaces ne respectent pas forcément ces hypothèses, mais nous verrons malgré tout, que grâce à la correction GW les offsets obtenus avec une modélisation simpliste de l'interface sont en bon accord avec l'expérience.

6.5.1 Empilement Si/SiO₂

Paramètres structuraux : Il existe quelques modèles atomiques avancés pour l'interface Si/SiO₂ notamment le modèle établi par Pasquarello *et al.* [11, 12]. La construction de celui-ci a été réalisée à partir de données expérimentales et respecte les hypothèses liées à ces mesures. Il serait intéressant de se servir d'un modèle similaire pour réaliser un empilement composé d'un SiO₂ amorphe. Cependant la simulation d'un empilement avec un oxyde de silicium ayant une structure amorphe n'est pas envisageable étant donné la technique d'alignement de bandes employée (i.e. correction GW sur une structure cristalline contenant peu d'atomes). Nous avons donc préféré réaliser un empilement à partir d'un modèle plus simple de cristal SiO₂ en phase β – *crystalite*. De plus, nous allons voir que ce niveau de modélisation est suffisant pour obtenir des offsets comparables à une modélisation de SiO₂ amorphe [140]. La phase β – *crystalite* correspond à la phase diamant du silicium en incorporant des ponts d'oxygènes entre chaque silicium. Cette phase est composée de cristaux tétraédrique SiO₄ (un atome de Silicium entouré par quatre atomes d'oxygène) caractéristique de l'oxyde de silicium, son paramètre de maille est de 7,4 Å. Le silicium a été construit dans sa phase diamant, le

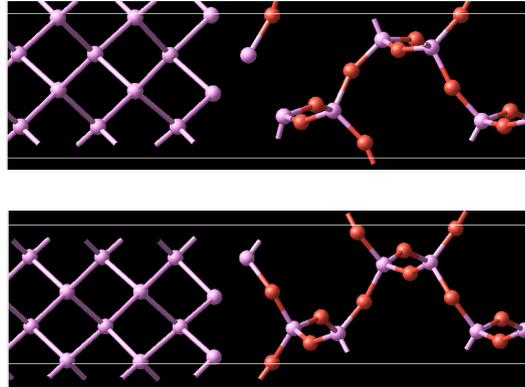


FIGURE 6.6: Structure d'interfaces Si/SiO_2 : l'une pauvre en oxygène (haut) avec un seul oxygène à l'interface (1^*O), et l'autre stoechiométrique (bas), riche en oxygènes (2^*O).

paramètre de maille est de $5,4 \text{ \AA}$ pour le matériau massif.

L'empilement a été construit en partant du modèle proposé par Herman *et al.* [59] et repris par la suite pour de nombreuses études théoriques sur l'interface Si/SiO_2 [108, 133, 70]. Notre modèle est légèrement différent de celui d'Herman *et al.*, il y a un seul silicium interfacial au lieu de deux dans le modèle d'Herman. Les deux atomes de silicium sous-jacents ont une liaison pendante chacun, saturée par dimérisation des atomes de Si. Korkin *et al.* montrent (à partir de la même structure : Si-diamant et SiO_2 β -cristobalite) que cette dimérisation est plus favorable que l'inclusion de ponts d'oxygènes qui a tendance à ajouter une contrainte mécanique et chimique supplémentaire [76]. D'après Buczko *et al.* (dans leur étude le SiO_2 est pris dans des phases différentes de la phase β -cristobalite) une interface abrupte (degré d'oxydation des siliciums d'interface +2) est plus favorable qu'une interface contenant un oxyde interfacial sous-stoechiométrique (degré d'oxydation des siliciums d'interface +1 ou +3), mais malgré tout une couche interfaciale d'oxyde sous-stoechiométrique peut être présente pour des raisons d'entropie [16]. Dans l'empilement que nous avons simulé le SiO_2 est intégré avec la structure cristalline du matériau massif, alors que le silicium a été contracté (de 3% suivant les axes (100) et (010) et tourné de 45° par rapport à l'axe (001) pour que les mailles des deux cristaux correspondent.

Deux configurations d'interfaces ont été réalisées, figure 6.6. La première, stoechiométrique (2^*O), plus riche en oxygène que la seconde, les atomes à l'interface sont dans la même configuration que dans le cristal. Le Si interfacial est de coordinance 4, lié à deux O et à deux Si (degré d'oxydation du silicium interfacial +2), et les deux O interfaciaux sont chacun liés à deux Si. La seconde configuration (1^*O), comporte une lacune d'oxygène, les atomes d'interface sont sous coordonnés (l'oxydation du silicium interfacial est de degré +1).

Analyse du transfert de charges à l'interface : La charge lissée $\overline{\rho(z)}$ permet de calculer la densité de dipôle lissée \overline{p} qui dans le cas idéal (couche cristalline parfaitement périodique) est quantitativement exploitable et, permet de retrouver la différence de potentiel entre les couches. Cet empilement est différent du cas idéal puisque la relaxation de celui-ci entraîne une variation des paramètres de maille. Ainsi même après lissage des oscillations résiduelles persistent dans la charge lissée (cf. figure 6.7). Bien qu'une étude purement quantitative de la

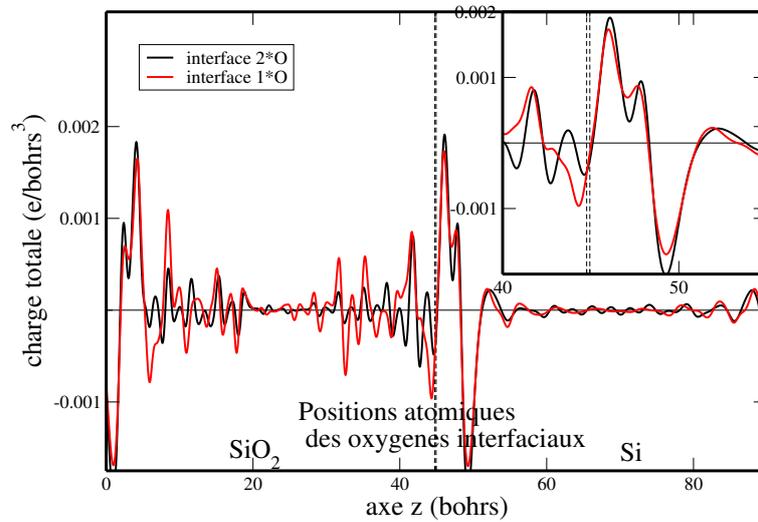


FIGURE 6.7: Charge totale lissée (par la fonction $h(z-z')$) à l'interface Si/SiO₂ dans le cas d'une interface stoechiométrique (tirets noirs) riche en oxygène (2*O) et dans le cas d'une interface (rouge) pauvre en oxygène (1*O). Par convention dans Siesta le signe de la charge électronique est positif.

charge lissée serait entachée d'erreur une étude qualitative est possible, la figure 6.7 montre un dipôle à l'interface SiO₂/Si avec une charge électronique délocalisée vers les oxygènes de la couche de SiO₂ et une zone de lacunes électroniques dans le silicium située autour de la première couche de Si.

Etant donné que les paramètres de maille et les paramètres de lissage pour les deux empilements sont quasi-identiques ($a = 3.385$ bohrs pour l'interface 2*O contre 3.5 bohrs pour l'interface 1*O, et $b = 2.64$ bohrs pour les deux empilements. Où a et b correspondent aux périodes d'oscillations, cf. paragraphe 6.1.2) il est possible de comparer les transferts de charges pour ces deux interfaces. On voit que les dipôles à l'interface sont très proches, mais dans le cas de l'interface présentant une lacune d'oxygène (une liaison pendante pour le silicium d'interface), le transfert de charge se propage dans le SiO₂ entraînant au total un dipôle plus important et donc une marche de potentiel accentuée (figure 6.8).

Remarque : La représentation de la charge (figure 6.7) où on voit apparaître le dipôle montre que le transfert de charges n'est pas localisé sur une liaison et donc qu'un modèle comme celui de Tung [139] (cf. paragraphe 2.2.8) ne permettrait pas d'évaluer correctement le transfert de charge à l'interface.

Évaluation de l'offset de bandes : Les potentiels représentés sur la figure 6.8 montrent que dans le cas d'une interface avec une lacune d'oxygène, l'offset de bandes entre les matériaux diminue. Cette variation est cohérente avec la tendance exposée dans le paragraphe précédent en raisonnant sur le dipôle. La tendance sur l'offset est légèrement atténuée par la déformation de la structure des matériaux qui entraîne une variation de la référence des énergies par rapport au potentiel. B.R. Tuttle a modélisé une interface Si/SiO₂ avec un oxyde de silicium amorphe [140], l'évaluation de l'offset de bandes de cette interface est de 3,0 eV en excellent accord avec l'offset estimé sur notre interface simplifiée.

K. Hirose *et al.* ont mené une étude expérimentale complétée par une étude de simulation

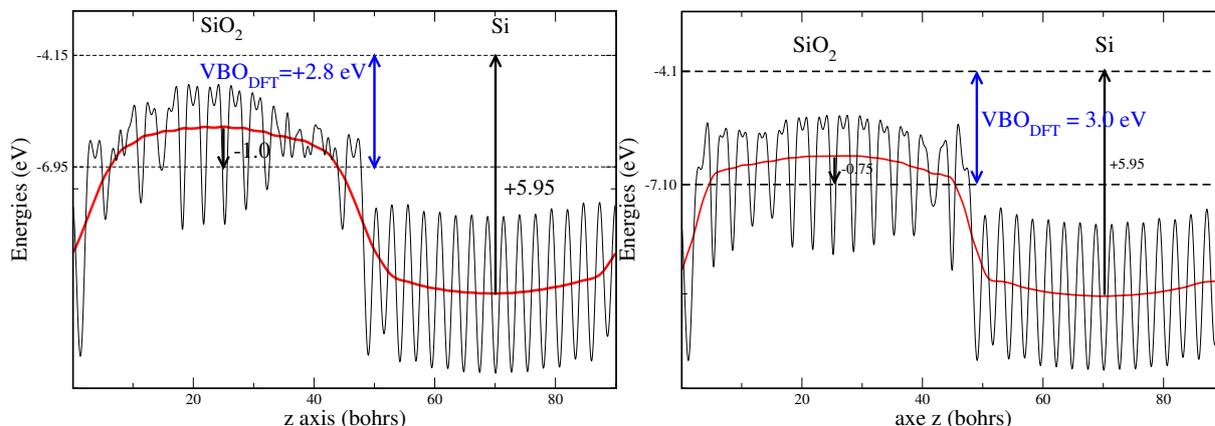


FIGURE 6.8: Potentiels et Énergies le long des empilements SiO₂/Si. Interfaces : 1*O à gauche, 2*O à droite

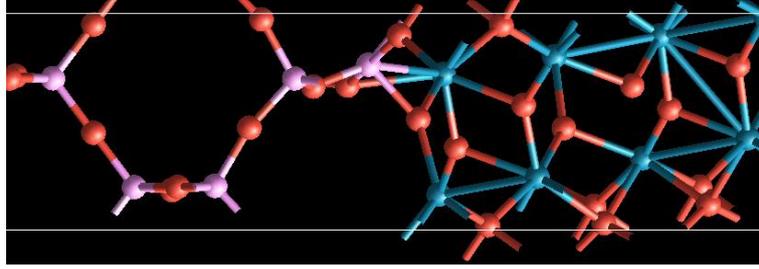
numérique sur une interface Si[111]/SiO₂ [60]. Ils ont observés que le nombre de liaisons silicium-oxygène du silicium interfacial influence l'offset de bande. Ainsi pour une interface ayant des siliciums liés à 3 oxygènes (degré d'oxydation 3) l'offset de bande est de 4,61 eV, alors que pour une interface avec des silicium liés à un seul oxygène (degré d'oxydation 1) l'offset de bande est de 4,42 eV (l'offset de bandes est plus important pour une orientation [111] du Si que pour une orientation [001]). La modification de l'oxydation de l'interface entraîne ainsi une différence de 0,19 eV. Cette tendance est cohérente avec celle que nous observons sur nos empilements.

On a vu que l'estimation des niveaux d'énergies électroniques à partir des valeurs propres de la DFT n'était pas justifiée et qu'elle conduisait à des valeurs erronées sur ces niveaux (sous estimation des gaps). L'évaluation des niveaux énergétiques des quasiparticules effectuée dans l'approximation G_0W_0 à partir des énergies propres de la DFT apporte une réponse théorique aux niveaux d'énergies de la DFT et permet d'approcher les valeurs expérimentales des gaps. L'offset estimé en DFT-LDA par la méthode de VdW&M est de 2,8 eV (2,7 avec la méthode PDOS) pour l'interface réduite (1*O) et 3,0 eV (2,9 avec la méthode PDOS) pour l'interface stoechiométrique (2*O). Cette valeur est cohérente avec la valeur de 3,0 eV de l'offset de bandes obtenue par Tuttle en LDA entre Si [001] et SiO₂ amorphe [140]. La correction G_0W_0 sur l'offset de bandes de l'empilement Si/SiO₂ étant de +1,3 eV (correction G_0W_0 sur les bandes de valence de -1,9 eV pour le SiO₂ et -0,6 eV pour le Si), les nouveaux offsets corrigés atteignent 4,1 et 4,3 eV, légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales entre 4,25 et 4,49 eV [125, 3].

Pour un système bien connu comme l'empilement Si/SiO₂, la concordance des résultats théoriques à partir d'un modèle simple d'interface avec les résultats expérimentaux montre que l'estimation de l'offset de bande est fiable si on applique une correction issue de l'approximation G_0W_0 sur les énergies de valence.

6.5.2 Empilement SiO₂/HfO₂

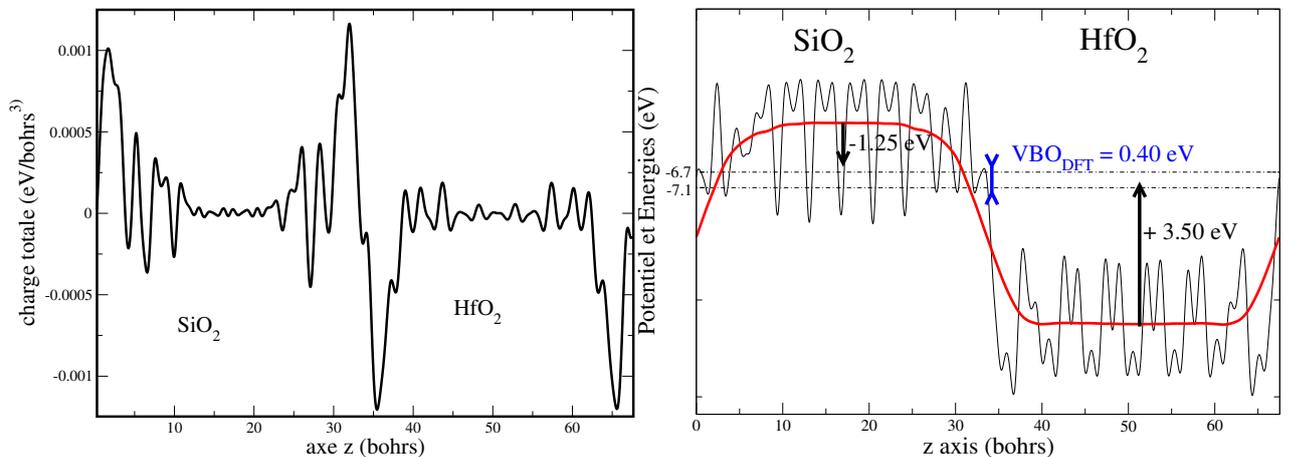
Étant donné que l'oxyde de silicium a été modélisé dans sa phase β – *crystalobalite* pour l'empilement Si/SiO₂, la même phase a été utilisée dans l'empilement SiO₂/HfO₂. Le HfO₂ et le SiO₂ sont orientés [001]. La maille de HfO₂ monoclinique a été dilatée dans les plans


 FIGURE 6.9: Structure atomique de l'interface $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$

parallèles à l'interface ($5,23 \times 5,23 \text{ \AA}^2$ dans l'empilement au lieu de $5,04 \times 5,12 \text{ \AA}^2$ dans le matériau massif). L'empilement de longueur $35,7 \text{ \AA}$ comporte 7 couches de HfO_2 et 10 tétraèdres de SiO_2 superposés (figure 6.9).

Des modèles d'interfaces existent entre les matériaux high-K et le silicium, ou le SiO_2 [98, 50, 36]. Notamment avec des interfaces plus riches en oxygènes que celle que nous avons obtenus, empêchant ainsi la formation de liaison Si-Hf. Cependant nos résultats indiquent, de nouveau, qu'à partir d'une modélisation relativement simple, la correction G_0W_0 permet de retomber dans la gamme de valeurs d'offsets obtenues expérimentalement. Le cristal SiO_2 est positionné de façon à ce que les oxygènes à l'interface soient localisés dans les sites des oxygènes du HfO_2 .

Après relaxation à l'interface, figure 6.9, les atomes d'Hafnium sont coordonnés 5 et 6 fois avec les oxygènes et 1 fois chacun avec le silicium interfacial, le silicium est coordonné 4 fois avec les oxygènes et 2 fois avec l'hafnium.


 FIGURE 6.10: Le transfert de charges à l'interface $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ donne lieu à un dipôle responsable d'une marche de potentiel de $5,15 \text{ eV}$.

Le transfert de charge à l'interface $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$, figure 6.10, conduit à un dipôle important responsable de la marche de potentiel. L'offset (DFT-LDA) est estimé par la méthode de VdW&M à $-0,40 \text{ eV}$, et sur la projection de la densité d'états à $-0,35 \text{ eV}$ (les deux méthodes d'évaluation sont en accord à $0,05 \text{ eV}$ près). L'offset de bandes obtenu en DFT, $VB_{\text{HfO}_2} < VB_{\text{SiO}_2}$, va dans le sens opposé à la tendance de l'offset observé expérimentalement $VB_{\text{HfO}_2} < VB_{\text{SiO}_2}$. La correction apportée par l'approximation G_0W_0 est de $+1,25 \text{ eV}$ (corrections G_0W_0

sur les bandes de valence de de -1,9 eV pour le SiO₂ et -0,65 eV pour le HfO₂). Elle permet de corriger l'erreur de la DFT et aboutit à une valeur d'offset de +0,85 eV, très proche de l'offset de bandes de valence (VBO) estimé expérimentalement, par mesure XPS, à 1,05±0,1 eV [125].

Remarque : D'autres empilements ont été simulés pour l'interface SiO₂/HfO₂, malheureusement la relaxation a entraîné d'une part l'amorphisation de la couche de SiO₂, et d'autre part la dissymétrie des interfaces de l'empilement, ce qui a rendu le potentiel inexploitable pour l'évaluation de l'offset de bandes. Néanmoins il est intéressant de mentionner que pour une interface riche en oxygène (les atomes de silicium et d'hafnium sont coordonnés autant de fois que dans les matériaux massifs, SiO₂ et HfO₂), le VBO semble augmenter de quelques dixièmes d'eV.

Discussion sur les offsets de bandes obtenus pour des empilements Si/SiO₂/HfO₂ Dans nos empilements le SiO₂ était de l'ordre de 15 nm d'épaisseur du même ordre de grandeur que dans la publication [125] par rapport à laquelle nous comparons nos résultats. En dessous de 0,7 nm d'épaisseur, différentes études [133, 103] montrent que le SiO₂ ne retrouve pas ces propriétés cristallines et notamment sa valeur de gap. Ainsi nos valeurs d'offsets de bandes obtenues en simulation *ab initio* ne donnent que des ordres de grandeurs pour les transistors MOS de la génération intégrant le HfO₂ comme diélectrique de grille, car ces empilements auront un oxyde de silicium interfacial inférieur au nanomètre. L'estimation des offsets à partir d'un empilement Si/SiO_x/HfO₂ comme celui simulé par Gavartin et Shluger [36] serait intéressant et permettrait de voir l'influence de cette couche SiO_x.

6.6 Conclusion

Nous avons défini un cadre théorique (hypothèses de simulation) permettant de cibler les mesures de caractérisation par rapport auxquelles la simulation *ab initio* peut se comparer. Le mécanisme d'offset de bandes lié au dipôle a clairement été identifié.

Différentes conditions à respecter pour le calcul des empilements ont été mises en avant dans ce chapitre, celles-ci nous ont permis de réduire notre marge d'erreur sur l'estimation de l'offset de bandes à ±0,1 eV. Cette cohérence obtenue dans nos calculs est importante puisque par exemple L. Fonseca [32] montre qu'une différence de plus d'1 eV peut exister sur les offsets de bandes suivant la méthode utilisée, PDOS ou VdW&M.

Les hypothèses de l'utilisation d'Abinit (pour la correction GW) et Siesta (pour le calcul de l'empilement en DFT-LDA) pour évaluer les offsets de bandes ont été établies. Les résultats de simulation sont reportés dans le tableau ci-dessous. L'accord des simulations numériques avec les mesures expérimentales pour les empilements Si/SiO₂ et SiO₂/HfO₂ attestent de la cohérence d'une telle approche. Cela valide le calcul des offsets de bandes de valence en DFT-LDA avec Siesta corrigé par l'approximation G_0W_0 via Abinit (en utilisant le modèle plasmon-pôle pour approximer la matrice diélectrique inverse).

VBO	Si/SiO ₂	HfO ₂ /SiO ₂
simu. (eV)	4,1 - 4,3	0,85
exp. [125, 3] (eV)	4,25 - 4,49	0,95 - 1,15

Les offsets de bandes estimés aux interfaces Si/SiO₂ et HfO₂/SiO₂ ne prennent pas en compte la sous-stoechiométrie et la chimie de l'oxyde interfaciale SiO_x entre Si et HfO₂. Il

serait intéressant de poursuivre cette étude en simulant un empilement Si/HfO₂ avec une interface SiO_x pour observer l'influence de cette couche sur l'alignement de bandes.

Lors du changement de matériaux dans l'empilement MOS l'un des phénomènes qui a accaparé l'attention de la microélectronique est le Fermi-pinning, c'est à dire l'épinglement du niveau de Fermi du métal vers le milieu du gap du semiconducteur. Dans le prochain chapitre nous nous intéressons donc à appliquer notre méthode à des empilements métal/oxyde, afin de comparer la différence de comportement de différents métaux sur différents oxydes.

7 Application de la méthodologie aux interfaces métal-oxyde

7.1 Introduction

Le remplacement de l'isolant SiO_2 et de la grille en poly-silicium dans l'empilement MOS est non seulement un défi pour l'industrie de la micro-électronique mais aussi pour les modèles permettant de prédire l'offset de bandes entre deux matériaux. Le phénomène de Fermi pinning [123] est notamment mal décrit par ces modèles lorsqu'on les applique aux oxydes High-K comme le HfO_2 . Ce phénomène correspond à une tendance observée expérimentalement illustrée par la figure 7.1 : la mesure de la tension de bandes plates par mesures C-V donne l'impression que le travail de sortie effectif des différents métaux superposés à du HfO_2 se modifie comme si le niveau de Fermi des métaux était attiré par le milieu du gap du silicium.

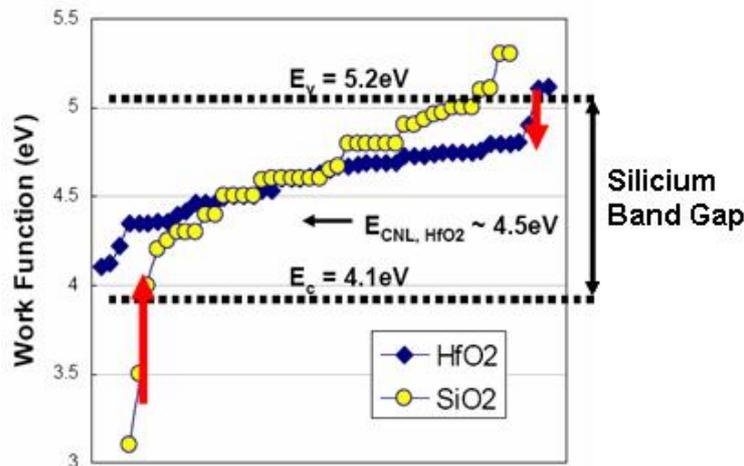


FIGURE 7.1: Illustration du Fermi-Pinning (FP) par des mesures de travaux de sortie effectifs (mesures C-V) sur le SiO_2 (courbe jaune) et sur le HfO_2 (courbe bleue). L'axe des abscisses correspond aux travaux de sortie des métaux dans le vide et l'axe des ordonnées correspond aux travaux de sortie effectifs. Le travail de sortie effectif des métaux est comme attiré par le milieu du gap du silicium. Le FP est plus prononcé pour les métaux déposés sur HfO_2 (données recueillies par l'Alliance STMicroelectronics-Philips-Freescale).

Une étude atomistique se révèle intéressante pour voir l'origine de la différence de comportement entre un métal sur SiO_2 et un métal sur HfO_2 . Les travaux de Leonardo Fonseca *et al.* [32] sur les interfaces TiN/SiO_2 et TiN/HfO_2 en DFT ont ainsi permis de mieux comprendre le rôle de l'oxygène à l'interface métal/oxyde et de son impact sur le travail de sortie effectif. Toutefois ces calculs ont mis en avant la nécessité de corriger les énergies issues de la DFT

(en GGA ou LDA) pour obtenir des offsets de bandes de valence entre le métal et l'oxyde cohérents avec les mesures expérimentales.

La méthode exposée dans le chapitre précédent pour évaluer l'offset a été appliquée avec succès pour des matériaux à gap. Nous montrons dans ce chapitre que cette méthode peut aussi s'appliquer aux interfaces de type métal/oxyde.

Les empilements simulés dans ce chapitre sont exploités dans le cadre de la DFT-LDA pour mettre en évidence certaines tendances d'un empilement donné en fonction de la chimie d'interface, de l'orientation du métal, et de l'oxyde sous-jacent. La correction GW améliore les offsets de bandes calculés en DFT-LDA, les tendances obtenues après correction sont plus réalistes que celle obtenues en DFT-LDA.

Classification des métaux : Lors de la caractérisation électrique, le travail de sortie effectif du métal est obtenu à partir de la tension de bandes plates extraite de mesures C-V (cf. paragraphe 2.3.1) ainsi qu'à partir du niveau de Fermi du silicium (fonction de son affinité électronique et de son dopage).

Les métaux sont classés en plusieurs catégories en fonction de leurs travaux de sortie effectifs. Ce classement est résumé dans le tableau ci-dessous.

	N+	mid-gap	P+
travail de sortie effectif	4,1 eV	4,65 eV	5,2 eV

Il fait référence à la position du niveau de Fermi du métal par rapport au gap du silicium. Lorsque ce niveau de Fermi est proche de la bande de valence du silicium le métal est dit P+ (par analogie au silicium dopé P), lorsqu'il est proche de la bande de conduction il est dit N+ (par analogie au silicium dopé N), enfin lorsqu'il est au milieu du gap il est dit mid-gap.

Dans ce chapitre nous étudions les solutions envisagées par le CEA/Léti pour les métaux de grille : TiN, W, WN, WSi₂ (et WO₂ pour étudier l'effet de la contamination du tungstène par l'oxygène).

Choix préliminaires pour les calculs Tous les empilements que nous avons simulés avec Siesta sont contenus dans des cellules orthorhombiques. Leurs dimensions sont précisées pour chacune d'entre elles au cours du chapitre. Ces cellules sont répétées périodiquement dans les 3 directions et aucun vide n'est contenu dans ces cellules. La répétition de ces cellules forment ainsi un empilement infini de 2 couches successives de matériaux. La minimisation des forces inter-atomiques est considérée comme suffisante lorsque n'importe quelle force appliquée aux atomes est inférieure à 0,08 eV/Å.

Pour le HfO₂, les positions atomiques absolues de la phase monoclinique (groupe d'espace 14, structure Baddeleyite) sont reportées dans la cellule orthorhombique de l'empilement. L'orientation préférentielle du HfO₂ en couche mince n'est pas claire, et ce matériau est probablement désordonné avec des inclusions cristallines. Les travaux *ab initio* de Mukhopadhyay *et al.* [102] montrent que la surface ($\bar{1}11$) est la plus stable énergétiquement. Cependant les mesures expérimentales sur l'orientation cristalline du film ne sont pas concordantes. Aarik *et al.* [1] montrent une croissance de grain préférentielle dans les directions [001] ou [111] suivant les conditions d'élaborations, il montre également que l'intensité des pics en XRD est prépondérante pour les surfaces (002) et (111) (pour une poudre de HfO₂ l'intensité est la plus forte pour les plans ($\bar{1}11$)). Alors que Ho *et al.* [61] rapporte, pour des films en couches minces, une intensité de pique plus importante pour les plans ($\bar{1}11$). Quoi qu'il en soit toutes ces

mesures sont en accord sur le fait que la croissance va dépendre des conditions d'élaboration. Pour nos simulations d'empilements métal/HfO₂ nous avons choisi, par soucis de simplicité, le plan (001) comme plan de surface du HfO₂. Les paramètres de la cellule contenant l'empilement étaient fixés souvent en fonction des paramètres de la maille du matériau HfO₂ massif. Cette contrainte a été fixée délibérément. D'une part, pour conserver le HfO₂ dans une phase monoclinique, qui est celle principalement observée en couche mince [22]. Et d'autre part, parce qu'une relaxation des paramètres de la cellule contenant l'empilement aurait nécessité un temps de simulation plus important.

7.2 Empilement TiN/oxyde

Le paramètre de maille du TiN dans sa phase cubique (cfc, groupe d'espace 225, structure NaCl) est 4.2 Å. Sa structure sera légèrement déformée en fonction de l'oxyde (SiO₂ ou HfO₂) en contact.

7.2.1 TiN/HfO₂

Différents travaux expérimentaux ont été menés pour comprendre l'orientation cristalline de la croissance du TiN [151, 65, 105]. Toutes ces études décrivent un changement d'orientation en fonction de l'épaisseur du film de TiN. Pour des films inférieurs à 100 nm, le métal est orienté [100], et lorsque le film devient plus épais le film s'oriente [111], selon l'orientation de la plus faible énergie de déformation.

Marlo *et al.* ont calculé *ab initio* (DFT-GGA) les énergies de surfaces liées à trois orientations différentes [90]. L'énergie de surface est calculée à partir de l'énergie totale d'une tranche de TiN, E_{total} , dans le vide à la quelle est soustraite l'énergie de l'ensemble des mailles contenues dans la tranche. Puis le rapport de ce résultat à la surface donne l'énergie de surface E_S

$$E_S = \frac{E_{total} - n_{maille} E_{maille}}{2 * S}$$

avec n_{maille} le nombre de mailles contenues dans la tranche, E_{maille} l'énergie de la maille élémentaire, et S la surface de la tranche.

L'ordre obtenu pour ces énergies est en accord avec la règle empirique selon laquelle l'énergie de surface est proportionnelle au nombre de liaisons coupées en surface $E_s(100) < E_s(110) < E_s(111)$ (1,3 eV < 2,8 eV < 4,9 eV).

Les énergies de surface qu'ils obtiennent pour l'orientation [111] avec des fonctionnelles GGA (entre 4,59 et 4,95 J/m^2) sont cohérentes avec celle que nous obtenons en LDA avec Siesta (4,37 J/m^2). L'énergie de surface (111) du TiN est particulière puisque la surface est soit terminée par des atomes d'azote, soit terminée par des atomes de titane. Elle a été calculée en effectuant la moyenne des énergies de surface d'une tranche de TiN dans le vide avec une surface terminée par des azotes et une surface terminée par des atomes de titane.

Dans le cas d'un empilement la structure des premières couches est influencée par la structure du matériau sous-jacent. Pour l'empilement TiN/HfO₂, le TiN interfacial adopte la même structure que le HfO₂ pré-existant (cf. paragraphe 6.4). Les plans (111) du TiN ont la structure la plus proche des plans (001) du HfO₂. Le plan ($\frac{1}{2} \frac{5}{2} \bar{1}$) du TiN est une autre possibilité mais les dimensions sont moins proches de celles du plan (001) de HfO₂. Ce plan ($\frac{1}{2} \frac{5}{2} \bar{1}$) a été choisi à l'aide d'une routine que j'ai programmée permettant de sélectionner le plan du

réseau cubique dont les paramètres sont les plus proches (après ceux du plan (111)) de ceux du plan (001) du réseau du HfO_2 monoclinique.

7.2.1.1 TiN orienté [111]

La structure étant cubique, les plans (111) d'atomes sont hexagonaux. Dans la figure 7.2-gauche les positions atomiques dans le plan (111) sont représentées. Dans la figure 7.2-droite les axes $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$ de la maille de TiN représentent respectivement l'axe x et l'axe y dans l'empilement. Dans cette empilement le TiN est déformé de $\delta_x = +1,8\%$ ($d_x = 2,97\text{\AA}$ à $d_x = 3,024\text{\AA}$) dans la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ (axe x dans l'empilement) et de $\delta_y = -0,5\%$ (de $d_y = 5,144\text{\AA}$ à $d_y = 5,12\text{\AA}$) dans la direction $[11\bar{2}]$ (axe y de l'empilement). La structure a été déformée dans la direction $[111]$ de façon à garder le même volume de maille dans l'empilement que dans le bulk. Une étude détaillée de la déformation tétragonale (par exemple en prenant en compte les coefficients de déformation Poisson) n'a pas été réalisée par manque de temps, exceptée pour une étude de la déformation normale à l'interface reportée au paragraphe 7.2.3.3.

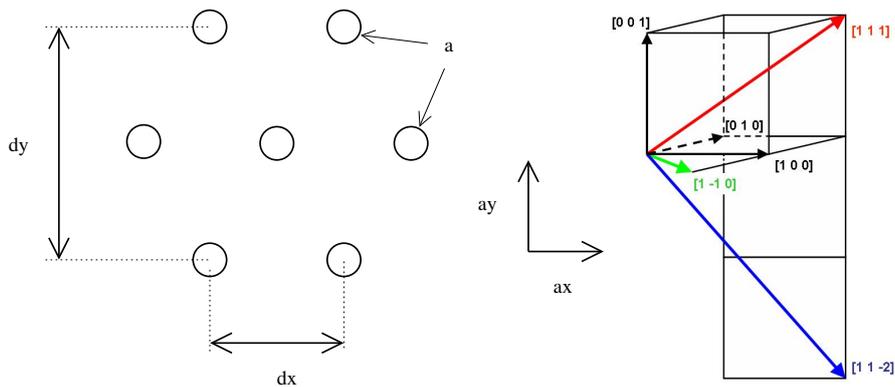


FIGURE 7.2: gauche : positions des atomes de Ti (ou N) dans le plan (111), D_α représente le paramètre de maille dans la direction α dans l'empilement, et d_α est le même paramètre dans le matériau massif, δ est le coefficient d'ajustement dans la direction indiquée. Dans la direction (111) le paramètre de maille est $7.2 = 7.275 - 1\%$. Figure droite : représentation des directions cristallines utilisées dans l'empilement.

Interface azotée La figure 7.3 représente l'interface où le cristal d'oxyde d'hafnium est prolongé en remplaçant les atomes d'hafnium et d'oxygène respectivement par les atomes de titane et d'azote. À l'interface, avant relaxation, les atomes d'hafnium ont une coordinance 5 ou 6 avec des oxygènes et 1 ou 2 avec des azotes, donc de coordinance 7 en tout. Alors que dans le matériau massif l'atome d'hafnium a une coordinance 7 avec les oxygènes. Après relaxation, il y a formation de 2 liaisons N-N; 2 des 3 atomes d'hafnium en coordinance avec 2 azotes perdent 1 coordinance. Les 6 atomes de titane de l'interface ont une coordinance 1 ou 2 avec les oxygènes et 3 à 5 avec les azotes, alors qu'ils ont une coordinance 6 avec les azotes dans le matériau massif.

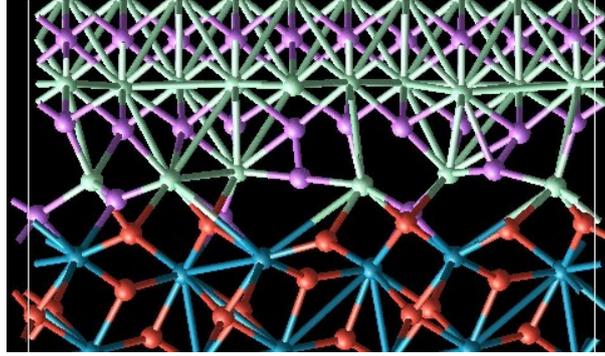


FIGURE 7.3: Représentation de l'interface TiN(111)/ HfO_2 après relaxation. Deux azotes de l'interface forment des liaisons N-N avec les azotes de la première couche du métal cristallin TiN.

La couche suivante de TiN cristallin est placée de façon à ce que la distance interatomique entre les Ti interfaciaux et les Ti de la première rangée soit égale à la somme des rayons de covalence.

Interface oxygénée L'interface oxygénée est quasi-identique à l'interface azotée, les 6 atomes d'azote interfaciaux sont substitués par des atomes d'oxygène. De cette façon les atomes d'hafnium à l'interface ont la même coordinance que dans le bulk, ils ont une coordinance 7 avec les oxygènes même après relaxation.

7.2.1.2 TiN orienté $[\bar{1}/2 \ 5/2 \ \bar{1}]$

La méthode de construction de l'interface est identique à celle utilisée pour l'orientation [111]. La section de l'empilement dans le plan (x,y) a une surface égale à $9,9 * 5,12 \text{ \AA}^2$. Le HfO_2 est déformé de -1,8% selon l'axe x ($5,04 \text{ \AA} \rightarrow 4,95 \text{ \AA}$), de cette façon le TiN est moins déformé : +5,3% (dans la direction $[\bar{2}01]$ pour le cristal de TiN), et il est déformé de +0,5% selon l'axe y (direction $[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1]$ pour le métal). Les deux matériaux sont ensuite déformés dans la direction perpendiculaire à l'interface pour la conservation du volume de la maille.

Il y a aussi deux types d'interfaces, nitrurée ou oxygénée, cette dernière est construite de façon à ce que les atomes d'hafnium retrouvent la même coordinance avec les oxygènes à l'interface et dans le bulk. Il y a deux types d'empilements pour l'interface azotée : l'un dit « normal », l'autre « dilaté » (de 2%) dans la direction perpendiculaire à l'interface afin d'observer l'influence d'une déformation sur l'empilement.

7.2.2 TiN(111)/ SiO_2

Deux empilements ont été simulés, avec des épaisseurs de couches différentes. Le premier empilement « tassé » a une couche de SiO_2 d'épaisseur $10,0 \text{ \AA}$, une épaisseur de métal TiN de $12,9 \text{ \AA}$ et une interface TiO_2 d'épaisseur $2,3 \text{ \AA}$. Le deuxième empilement « normal » a une couche de SiO_2 de $13,8 \text{ \AA}$, une couche métallique de $15,2 \text{ \AA}$, et une interface de $2,3 \text{ \AA}$ (cf. figure 7.10).

Le SiO_2 en phase β -cristobalite est orienté [001] et son paramètre de maille est le même que dans le cristal ($7,4 \text{ \AA}$). Le TiN est orienté [111], il est déformé de $\delta_x = +5,7\%$ dans la direction

$[\bar{1}\bar{1}0]$ et de $\delta_y = +1,7\%$ dans la direction $[11\bar{2}]$ (cf. figure 7.2).

L'empilement « tassé » est contracté dans la direction perpendiculaire à l'interface, la période du SiO_2 est réduite à $7,05 \text{ \AA}$ au lieu de $7,4 \text{ \AA}$ dans le matériau massif. L'empilement « normal » n'est quasiment pas déformé, la période du SiO_2 dans cet empilement est de $7,35 \text{ \AA}$. Dans les deux empilements le TiN n'est pas déformé dans la direction perpendiculaire à l'interface. Les structures interfaciales sont semblables. Il y a 3 atomes de titane interfaciaux, après relaxation deux ont chacun une coordinance 2 avec des oxygènes et une coordinance 2 avec des azotes, et un atome a une coordinance 3 avec des azotes et 2 avec des oxygènes.

7.2.3 Tendances observées pour les empilements TiN/oxyde

empilement	orientation TiN	interface	déformation	marche de potentiel	VBO (DFT-LDA)	VBO (G_0W_0)
TiN/HfO ₂	$(\bar{1}/2^5/2\bar{1})$	azotée	normal	+ 1,55 eV	- 3,0 eV	-4,0 eV
		oxydée	dilaté	+ 1,4 eV	- 3,0 eV	-4,0 eV
				+ 1,6 eV	- 3,0 eV	-4,0 eV
TiN/HfO ₂	(111)	azotée		+ 2,4 eV	- 2,35 eV	-3,35 eV
		oxydée		+ 2,25 eV	- 2,5 eV	-3,5 eV
TiN/SiO ₂	(111)		normal	+ 7,0 eV	- 2,05 eV	- 4,35 eV
			SiO ₂ tassé	+ 6,9 eV	- 1,8 eV	- 4,1 eV

TABLE 7.1: Comparaison de la marche de potentiel et de l'offset de bandes pour différents empilements (différents matériaux, orientations, interfaces).

7.2.3.1 Mesures C-V expérimentales

Expérimentalement, il existe une dispersion des résultats obtenus pour le travail de sortie effectif de TiN/oxyde.

D'une part pour TiN/SiO₂, J. Westlinder *et al.* [145] rapporte un travail de sortie effectif pouvant varier de 4,2 à 4,9 eV en fonction du flux d'azote lors du dépôt, cette dispersion s'atténue après recuit entre 4,6 et 4,8 eV. Choi *et al.* [20] rapporte un travail de sortie effectif pouvant varier de 4,3 à 4,45 eV en fonction de l'épaisseur de TiN. Fillot *et al.* [30] rapporte un travail de sortie constant à 4,2 eV quelque soit le recuit effectué. Samavedam *et al.* rapporte quant à eux un travail de sortie situé autour de 4,6 eV [123].

D'autre part pour TiN/HfO₂, des mesures effectuées au Léti rapportées par Atsushi *et al.* et J. Widiez *et al.* estiment le travail de sortie autour de 4,8 eV [147, 78]. Des mesures effectuées par Samavedam *et al.* [123] rapportent un travail de sortie autour de 4,6 eV. Fillot *et al.* [30] rapporte un travail de sortie effectif variant de 4,3 à 4,5 eV suivant le recuit effectué.

Cette bibliographie succincte relate la dispersion des résultats pour le travail de sortie effectif du matériau, ainsi un écart de 0,5 eV peut exister suivant les différentes conditions d'élaboration du TiN. Le travail de sortie effectif n'est pas directement comparable à nos résultats d'offsets (cf. paragraphe 6.2.1), mais le travail de sortie effectif étant dépendant des offsets dans l'empilement, on peut s'attendre à une dispersion aussi sur les offsets de bandes. Une correspondance entre le travail de sortie effectif et l'offset de bandes de valence est effectuée au paragraphe 7.3.2.

7.2.3.2 Influence des méthodes numériques utilisées pour évaluer l'offset de bandes

Nous avons utilisé deux méthodes pour évaluer l'offset de bandes de l'empilement TiN(111)/HfO₂ pour une interface azotée (paragraphe 7.2.1.1), la méthode PDOS et la méthode de VdW&M (cf. paragraphe 2.4 et 6.3). Nous avons vérifiés que les résultats de ces deux méthodes sont en accord l'un avec l'autre.

Pour cet empilement le décalage (offset) de bandes entre les deux matériaux en DFT-LDA est estimé avec la méthode VdW&M, illustrée figure 7.4, à 2,35 eV. Ce décalage est similaire à celui obtenu par la méthode PDOS, à 2,4 eV, reporté au chapitre 2, figure 5.6. Les deux valeurs sont en accord à 0,1 eV près, conforme à la précision numérique souhaitée pour la méthode d'évaluation de l'offset.

Pour évaluer la dépendance du résultat par rapport à la fonctionnelle nous avons calculé l'offset de bandes à partir des mêmes positions atomiques en utilisant une fonctionnelle GGA, la valeur obtenue avec la méthode de VdW&M est de 2,15 eV. L'offset de bandes ne semble que légèrement dépendant de la fonctionnelle choisie.

Remarque : Rigoureusement pour comparer les résultats GGA et LDA il faudrait les corriger tous les deux avec l'approximation GW puisque théoriquement les valeurs propres n'ont aucune signification claire ni en LDA ni en GGA.

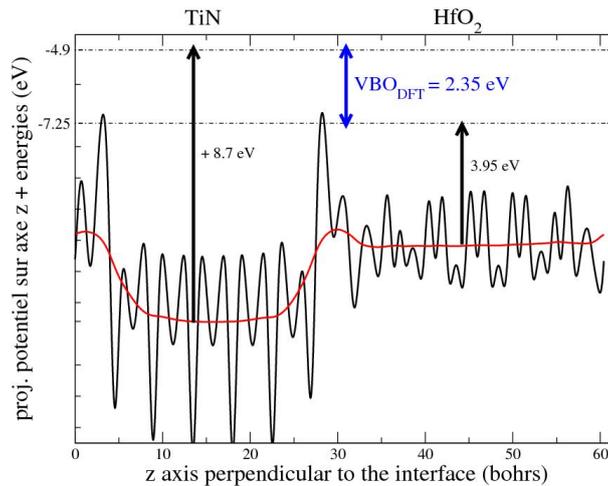


FIGURE 7.4: Alignement de bandes d'énergie le long de l'empilement TiN(111)/HfO₂ à partir d'une fonctionnelle LDA.

7.2.3.3 Effet d'une compression ou d'une dilatation normale à l'interface

L'étude de la déformation de l'interface est longue (car elle nécessite pour un même empilement la relaxation des positions atomiques pour différents niveaux de compression/dilatation) et est cantonnée ici à une étude particulière de deux interfaces.

L'effet de la compression ou de la dilatation est étudié sur les empilements TiN($\sqrt{1/2} \sqrt{5/2} \bar{1}$)/HfO₂ et TiN/SiO₂.

Pour ces empilements cet effet induit une différence de marche de potentiel de 0,1 eV pour le TiN/SiO₂ et de 0,15 eV pour le TiN($\sqrt{1/2} \sqrt{5/2} \bar{1}$)/HfO₂.

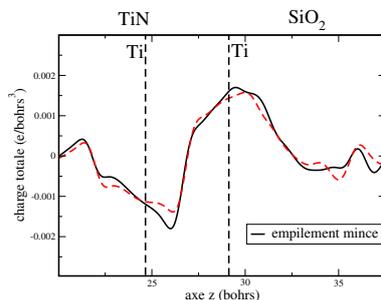


FIGURE 7.5: Charge lissée le long de l'interface TiN/SiO₂, le transfert de charge donne naissance au dipôle. La charge transférée pour l'empilement « tassé » (courbe noire) et pour l'empilement « normal » (courbe rouge tirets) est quasiment identique.

TiN/SiO₂ Le tassement de l'empilement « tassé » par rapport à l'empilement « normal » est égal à 1,66%, mais il est principalement localisé dans la couche de SiO₂. Il en résulte une diminution du paramètre de maille de 4,2% dans cette couche.

Le transfert de charge à l'origine du dipôle, figure 7.5, ne montre pas de différence majeure entre l'empilement « normal » et l'empilement « tassé ». Ce constat est cohérent avec la localisation du tassement sur le SiO₂ et la modification mineure de la morphologie de la zone d'interface. La charge transférée semble se situer autour des atomes de titane. L'exploitation du potentiel électrostatique permet une analyse plus fine de la différence de marche de potentiel entre les deux empilements. La figure 7.6 illustre la légère différence entre les deux empilements.

Le tassement de l'empilement et en particulier du SiO₂ intervient dans l'offset de bande de valence lors du greffage des énergies comme le montre le tableau 7.1. Ce tassement diminue l'offset de bandes de 0,35 eV. La diminution de l'offset est donc plus un effet dû au changement de la structure de bandes du matériau massif qu'au dipôle lui-même.

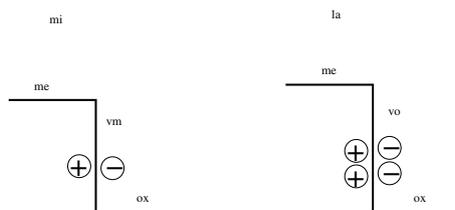


FIGURE 7.6: Schéma de principe de la marche de potentiel liée au dipôle, le transfert de charge est représenté par les signes '+' et '-', le '+' représentant l'excès charge électronique, et le '-' le déficit de charge électronique.

TiN($\sqrt{1/2} \times \sqrt{5/2} \times \bar{1}$)/HfO₂ A la différence de l'empilement ci-dessus, la déformation n'est pas localisée sur l'oxyde mais elle s'étend à tout l'empilement. Ainsi le paramètre périodique dans la direction perpendiculaire à l'interface est dilaté de 11,55 à 11,77 Å pour le TiN, et de 5,3 à 5,4 Å pour le HfO₂. Les déformations du TiN et du HfO₂ induisent une variation des niveaux d'énergies par rapport au potentiel moyenné, de +0,4 eV pour le HfO₂ et de -0,5 eV pour le TiN.

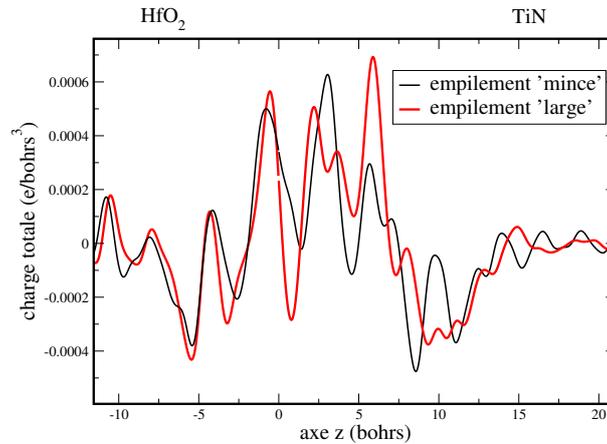


FIGURE 7.7: Transfert de charge à l'interface $\text{TiN}(\bar{1}/2 \ 5/2 \ \bar{1})/\text{HfO}_2$. L'empilement 'mince' correspond à l'empilement « normal » dans le texte, et l'empilement 'large' correspond à l'empilement « dilaté »

La dilatation de l'empilement entraîne une différence notable du transfert de charge, figure 7.7, cependant ce transfert de charge est difficilement interprétable directement comme un dipôle. En revanche le lissage du potentiel permet d'évaluer la différence de marche de potentiel entraînée par une dilatation de l'empilement. Cette dilatation entraîne une diminution de la marche de potentiel même si celle-ci n'est pas directement interprétable comme un changement de dipôle.

La déformation des structures bulk dans l'empilement entraîne un changement dans la moyenne du potentiel et dans les énergies des matériaux bulk. La marche de potentiel est compensée par le greffage des énergies sur le potentiel de l'empilement, tableau 7.2, en conséquence l'effet de la déformation de la structure de l'empilement est nul sur l'offset des bandes de valence.

Tendances : La déformation d'un empilement engendre la déformation des matériaux massifs, celle-ci est responsable du décalage des niveaux d'énergie par rapport au potentiel. L'étude de la déformation de l'empilement ne peut donc pas se restreindre à l'étude du changement de dipôle d'interface (ou à la marche de potentiel associée). Il est donc difficile à partir de ces simulations d'extraire une tendance particulière de la déformation d'un empilement TiN/oxyde sur l'offset de bandes de valence. Une étude plus détaillée serait nécessaire.

7.2.3.4 Effet de l'oxydation ou de la nitruration

Lorsque le TiN est orienté [111] la substitution des azotes d'interface par des oxygènes modifie légèrement le dipôle, figure 7.8. Les oxygènes interfaciaux semblent amplifier le transfert de charges. La couche de métal et la couche d'oxyde semblent transférer la même charge sur l'interface. Cette charge dépend de la présence d'oxygènes ou d'azotes interfaciaux.

Pour ces deux empilements, la nitruration où l'oxydation de l'interface n'a pas d'influence sur la structure des matériaux bulk de l'empilement, donc c'est la marche de potentiel qui influence l'offset de bandes de valence.

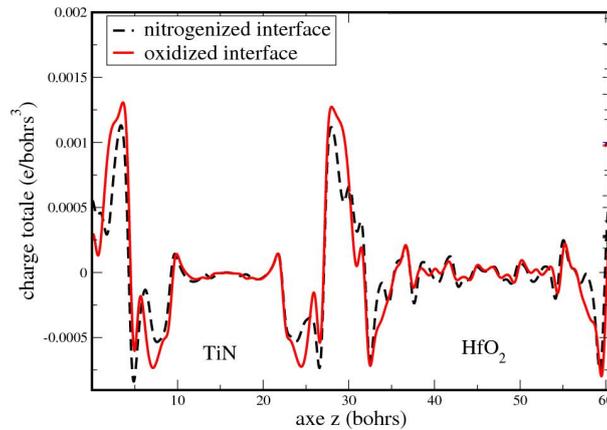


FIGURE 7.8: Transfert de charges à l'interface TiN[111]/HfO₂ pour une interface oxydée (courbe rouge continue) et pour une interface nitrurée (courbe noire tirets).

Tendances On voit que les oxygènes et les azotes de l'interface jouent un rôle prépondérant dans le transfert de charges, on peut facilement imaginer qu'un léger déplacement vers l'une ou l'autre couche pourra faire varier la marche de potentiel. Pour l'empilement étudié on voit que la simple substitution des azotes par les oxygènes peut faire varier l'offset de bandes de valence de 0,15 eV.

7.2.3.5 Effet de l'orientation

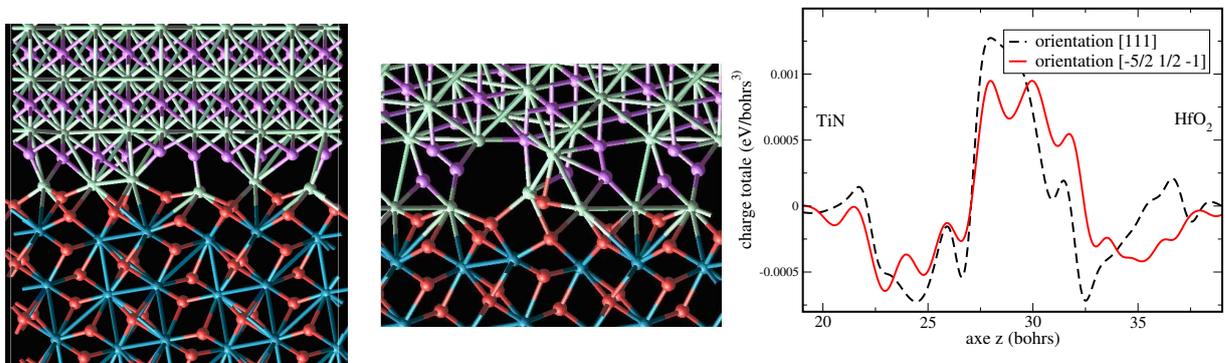


FIGURE 7.9: gauche et milieu : Interface TiN/HfO₂ respectivement pour une orientation du TiN [111] et pour une orientation [-1/2 5/2 -1]. La figure droite représente la répartition de la charge le long de ces interfaces TiN[111]/HfO₂ et TiN[-1/2 5/2 -1]/HfO₂.

Deux orientations pour le TiN sur HfO₂ ont été simulées, les deux empilements sont représentés figure 7.9. L'effet de ce changement d'orientation est analysé. On compare les empilements avec les interfaces oxydées, mais une analyse similaire à partir des empilements avec des interfaces nitrurées aboutirait à la même conclusion.

La figure 7.9 montre que le transfert de charges est difficile à interpréter directement comme un dipôle puisque la répartition de la charge semble créer deux dipôles de sens opposés. Les

orientations du TiN étant différentes, les paramètres de lissage (lié à la périodicité de la maille) sont aussi différents, les transferts de charges sont donc difficilement comparables. Il est donc préférable de se référer directement au potentiel électrostatique pour observer la tendance de la marche de potentiel en fonction de l'orientation du métal. La marche de potentiel est très différente entre ces deux orientations (2,25 eV pour une surface (111) et 1,6 eV pour une surface ($(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \bar{1})$)).

On a vu au paragraphe 7.2.1.2 que la simulation de l'empilement $\text{TiN}(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \bar{1})/\text{HfO}_2$ impliquait une déformation de la couche de métal. Cependant cette déformation n'induit pas un très grand changement du niveau des énergies par rapport au potentiel dans le bulk, ainsi après prise en compte des énergies de bandes (cf. schéma de principe de la figure 6.4) on voit que l'offset de bandes n'est influencé que par l'orientation du métal au travers de la marche de potentiel à l'interface.

Tendances Le tableau 7.2 montre qu'il est possible de faire varier l'offset de 0,5 eV selon l'orientation du métal choisie ($(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \bar{1})$ ou [111]). Cet effet déjà connu pour le travail de sortie du métal dans le vide donne la possibilité théoriquement à partir d'un même matériau d'obtenir des travaux de sortie effectifs différents. K. Ohmori *et al.* ont montré [106] que le contrôle de la composition du métal permet de contrôler sa structure et ainsi de réguler le travail de sortie de celui-ci. Le contrôle de l'orientation pourrait aussi permettre de contrôler le travail de sortie effectif.

7.2.3.6 Effet de l'oxyde

A ma connaissance, pour un métal donné, le calcul *ab initio* conjoint du dipôle de l'interface métal/SiO₂ et de l'interface métal/HfO₂ n'a jamais été réalisée. L'analyse effectuée ici utilise le TiN comme métal. Les deux empilements utilisés pour cette comparaison sont représentés figure 7.10. Cette analyse est essentielle pour comprendre la différence de comportement [78] entre le métal sur HfO₂ et le métal sur SiO₂.

En effet, la figure 7.11 montre que le transfert de charge pour les deux interfaces est totalement différent et que le dipôle résultant est beaucoup plus important pour l'interface TiN/SiO₂ que pour l'interface TiN/HfO₂. Le dipôle produit une marche de potentiel de 2,4 eV pour le métal sur HfO₂ et 7,0 eV pour le métal sur SiO₂.

La pénétration de la densité électronique du métal dans l'oxyde a été comparée à la pénétration de la densité du métal dans le vide. Une tranche métallique TiN(111) dans le vide a été considérée, terminée par une couche d'azote. Le travail de sortie obtenu est de 7,62 eV (contre 4,66 eV pour une tranche terminée Ti). Les tranches de TiN dans les empilements sont systématiquement terminées N (il serait intéressant de simuler un empilement avec une tranche de TiN terminée par des Ti à l'interface pour voir l'influence de la couche interfaciale sur l'offset de bandes). La comparaison du dipôle à la surface de la tranche métallique de TiN (terminé-N) dans le vide avec les dipôles des interfaces TiN/oxyde, figure 7.11, montre que le dipôle est faiblement perturbé par la présence du SiO₂, alors que la présence du HfO₂ le diminue fortement.

On peut relier cette différence de pénétration de la densité à la différence de permittivité diélectrique électronique des matériaux. L'estimation de cette permittivité est effectuée lors du calcul GW (pendant l'étape de calcul de la matrice diélectrique en RPA). La constante diélectrique électronique du SiO₂ est estimée à 2,0 et celle du HfO₂ à 4,5. Plus la permittivité

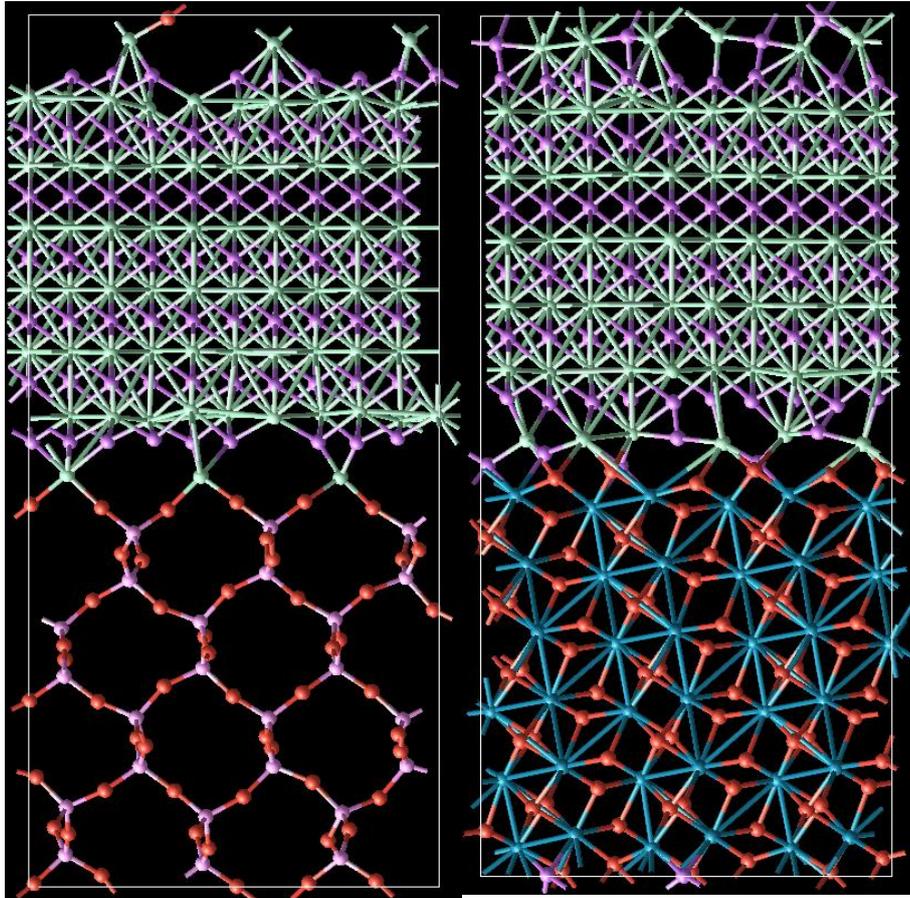


FIGURE 7.10: Empilement $\text{TiN}(111)/\text{SiO}_2$ et $\text{TiN}(111)/\text{HfO}_2$ construits à partir du même modèle de construction d'interface. Avant la relaxation, les Ti (et N pour TiN sur HfO_2) sont placés sur les sites atomiques de l'oxyde.

du diélectrique est importante, plus la charge est écrantée, et moins l'oxyde laisse pénétrer la densité électronique du métal.

La mesure électrique ne peut pas détecter la différence de dipôle à l'interface métal/oxyde, le travail de sortie effectif du TiN sur ces deux oxydes a la même valeur à quelques dixième d'eV près [123]. Le dipôle obtenu *ab initio* n'est donc pas directement relié à la mesure électrique. L'analyse de cette seule donnée ne suffit pas à évaluer l'alignement de bandes.

Remarque par rapport au phénomène du Fermi-pinning : Expérimentalement le phénomène de Fermi-pinning est aussi important pour le TiN sur HfO_2 que pour le TiN sur SiO_2 [123]. L'une des explications avancées pour ce phénomène est la pénétration de la densité du métal dans l'oxyde induit par des états MIGS. La figure 7.11 ne met pas en évidence l'existence d'états MIGS (cf. paragraphe 2.2.5), et montre plutôt une différence de la pénétration de la densité électronique du métal en fonction de l'oxyde en contact.

Influence de la déformation du TiN pour TiN/SiO_2 et TiN/HfO_2 On a vu que la structure du métal a été déformée pour pouvoir être incorporée dans la supercellule de l'empilement. La déformation du TiN induit une contrainte dans la couche de TiN. Pour évaluer l'influence

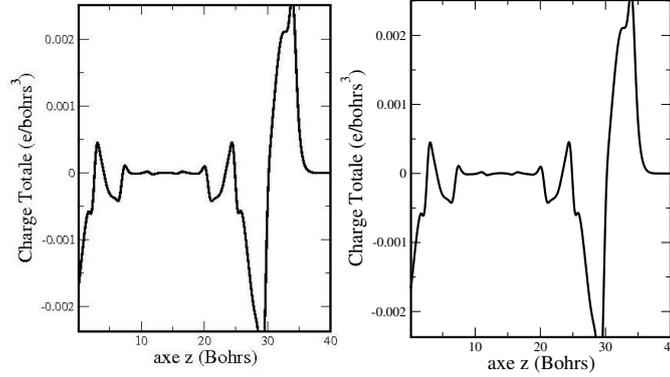


FIGURE 7.11: Figure gauche : Charge le long de l'empilement TiN/oxyde. Le transfert de charge entre le TiN et le HfO₂ est différent du transfert entre le TiN et le SiO₂. Figure droite : Charge le long d'une tranche métallique de TiN (gauche) entourée par du vide (droite), on observe le phénomène de « spill out » à la surface du TiN (déversement des électrons dans le vide). Le dipôle à la surface est du même ordre de grandeur que le dipôle à l'interface TiN/SiO₂.

de cette contrainte sur les niveaux d'énergies, le travail de sortie de cette tranche de métal déformée est comparé avec celui de la couche relaxée. Le tableau ci-dessous récapitule les travaux de sortie en fonction de la déformation de la couche.

structure TiN	relaxée	déformée pour TiN/HfO ₂	déformée pour TiN/SiO ₂
structure de surface (Å ²)	$S = 2,97 * 5,144$	$S = 3,04 * 5,129$	$S = 3,14 * 5,23$
travaux de sorties	7,62 eV	7,55 eV	7,17 eV

Cette différence de travail de sortie est négligeable dans le cas du TiN/HfO₂. Par contre dans le cas de TiN/SiO₂ la contrainte entraîne une variation du travail de sortie de quasiment 1/2 eV. Cette variation traduit l'effet de la contrainte dans le TiN sur les niveaux d'énergies et sur l'offset de bandes de l'empilement.

Pour avoir une estimation un peu plus fine de l'effet de la contrainte sur les niveaux d'énergies induit par la déformation du métal, nous comparons les niveaux d'énergies rapportés au potentiel électrostatique moyen pour le matériau massif relaxé et le matériau massif déformé dans le tableau ci-dessous.

structure TiN	bulk	déformée pour TiN/HfO ₂	déformée pour TiN/SiO ₂
$\epsilon^{DFT} - \langle V_{el} \rangle$ (eV)	8,74	8,71 eV	8,05 eV
Décalage dû à la déformation (eV)	0	- 0,03 eV	- 0,69 eV

L'effet de la contrainte pour le TiN dans l'empilement TiN/HfO₂ est faible. En ce qui concerne le TiN dans l'empilement TiN/SiO₂, l'effet de la contrainte est assez large (de l'ordre de 0,7 eV) et une analyse quantitative de l'offset de bandes de valence est risquée.

7.2.3.7 Offsets de bandes : comparaison avec les mesures expérimentales

La comparaison de nos résultats aux mesures expérimentales devrait permettre en partie de valider notre approche. En particulier, nous comparons nos résultats de simulation avec les résultats de mesures IPE effectuées (par le thésard Matthieu Charbonnier) au CEA/Léti dans le tableau 7.2.

Les offsets de bandes de valence calculés en DFT-LDA pour les empilements TiN/SiO₂ et TiN/HfO₂ sont respectivement de 2,05 eV et 2,35 eV (tableau 7.1). Expérimentalement, l'offset de bandes de valence mesuré en IPE, reporté dans le tableau 7.2, est plus grand pour l'empilement TiN/SiO₂ que pour l'empilement TiN/HfO₂. Après correction G₀W₀ la tendance de nos résultats de simulation est rectifiée et va dans le même sens que les mesures expérimentales, c'est à dire que le VBO est plus grand pour l'empilement TiN/SiO₂ que pour l'empilement TiN/HfO₂. On voit que la correction apportée par l'approximation G₀W₀ est indispensable si l'on veut comparer au moins qualitativement, comme ici, l'alignement de bandes de deux empilements constitués de matériaux différents.

Concernant l'empilement TiN/SiO₂ notre valeur d'offset après correction reste éloignée de la valeur expérimentale : comme nous l'avons vu précédemment, la déformation du TiN modifie le niveau d'énergie par rapport au potentiel de -0,7 eV et la déformation du SiO₂ modifie le niveau d'énergie par rapport au potentiel de +0,45 eV. De plus on a vu que l'orientation pouvait avoir une forte influence sur l'offset, celle que nous avons choisie est arbitraire. Un modèle plus fin de l'interface (reposant sur une étude de l'orientation, de la cristallinité, et des contraintes) et des couches moins déformées permettraient d'améliorer cette valeur d'offset.

Pour l'empilement TiN/HfO₂, notre offset est en bon accord avec les mesures expérimentales IPE. L'empilement qui correspond le mieux à ces mesures est celui pour lequel l'orientation du TiN est (111) et l'interface est azotée. Les structures des films minces composant l'empilement sont mal connues, et l'alignement de bandes est sensible à l'orientation cristalline et à la déformation des couches. Pour autant, l'accord entre les mesures expérimentales et le calcul *ab initio* tend à montrer la validité de cette méthode de calcul d'offset. Il serait cependant intéressant d'étudier les variations de cet offset en fonction de la chimie de l'interface comme a pu le faire Leonardo Fonseca [32] (en GGA) et de comparer ces résultats pour différentes conditions d'élaborations (croissance de couches avec une ambiance riche en oxygène ou en azote...) aux mesures expérimentales.

Empilement	orientation du TiN	VBO (GW)	exp. (VBO)	exp. (CBO)
TiN/HfO ₂	$\left(\overline{1/2} \ 5/2 \ \overline{1}\right)$ (111)	4,0 3,35 - 3,5	3,35	2,55
TiN/SiO ₂	(111)	4,1 - 4,35	4,9 - 5,15	3,75 - 4,0

TABLE 7.2: Comparaison des résultats de simulation DFT-LDA avec des mesures expérimentales effectuées en IPE au Léti par Matthieu Charbonnier (le VBO expérimental est obtenu à partir du CBO expérimental et de la valeur du gap expérimental du HfO₂ 5,9 eV et du SiO₂ 8,9 eV, les offsets sont en eV. La mesure de l'offset TiN/HfO₂ par IPE suppose que le courant tunnelle à travers le SiO₂).

7.3 Étude de différents métaux à base de Tungstène sur HfO_2

7.3.1 Construction des structures

7.3.1.1 W/ HfO_2

Les paramètres de maille du tungstène cubique centré et du HfO_2 monoclinique sont très différents (pour le tungstène $a=3,14 \text{ \AA}$, et pour le HfO_2 $a=5,04 \text{ \AA}$ et $b=5,12 \text{ \AA}$), donc pour simuler cet empilement la maille de tungstène est orientée dans la direction $[1\bar{1}0]$, et est dilatée de 1,4% dans la direction $[11\bar{2}]$ et de 5,6 % dans la direction $[111]$ (cf. figure 7.2). Ainsi la surface de l'empilement dans le plan perpendiculaire à cette direction est $15,12 \times 5,12 \text{ \AA}^2$.

Deux empilements de W/ HfO_2 ont été générés avec deux types différents d'interface.

L'interface (type 'thW') a été construite en plaçant les 3 premières mono-couches de tungstène sur les sites des atomes d'hafnium, la tranche métallique de tungstène dans l'orientation $[1\bar{1}0]$ est superposée en respectant la distance des liaisons de covalence. Cette structure a été relaxée une première fois, le potentiel moyen de l'empilement n'étant pas plat, une tranche de tungstène dans l'orientation $[1\bar{1}0]$ a été ajoutée à celle préexistante, et l'empilement a de nouveau été relaxé, pour obtenir finalement un potentiel moyen plat dans la couche de tungstène. Cette façon de construire l'empilement tend à allonger les liaisons W-Hf

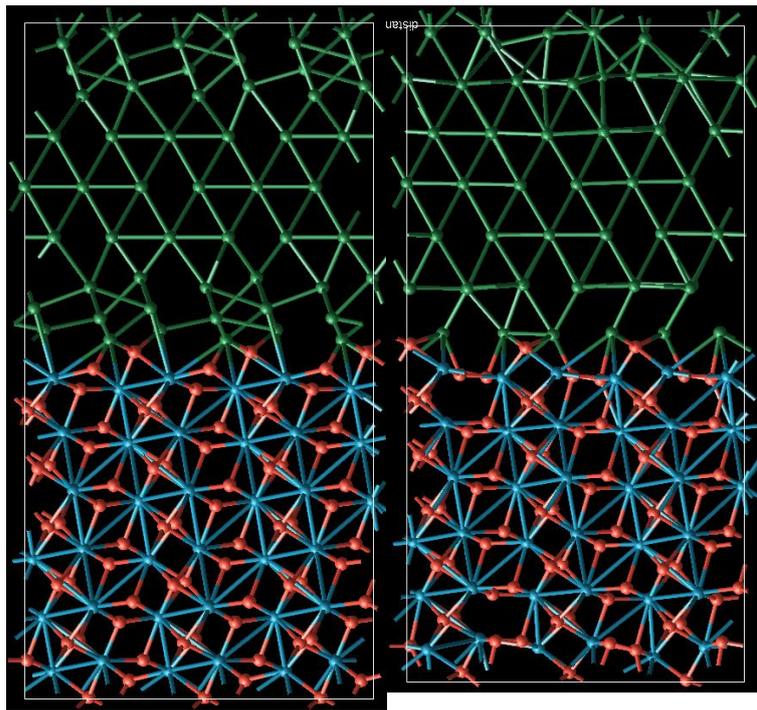


FIGURE 7.12: Empilement W/ HfO_2 -type 'FF', avant (gauche) et après relaxation (droite) (W en vert, Hf en bleu, et O en rouge).

Le second empilement (type 'FF') a été construit en s'inspirant des simulations de dépôt en dynamique moléculaire de Fabien Fontaine-Vive au CEA/Léti. La densité atomique est obtenue dès les premières mono-couches de tungstène [33]. Dans ses simulations la structure de la première couche de tungstène se propage à toute la couche métallique. La figure 7.12 représente l'empilement que nous avons simulé avant et après relaxation. Étant donné la

nécessité de trouver un potentiel symétrique, nous avons superposé 3 mono-couches (de 6 atomes de W) à l'interface en plaçant les atomes de W dans les sites des Hf et en réduisant la distance interatomiques entre les plans de façon à ce que la densité atomique de la structure formée par ces plans soit la même que celle dans le matériau bulk. Puis nous avons superposé la tranche cristalline métallique de tungstène avant de relaxer tout l'empilement.

On estime la stabilité des interfaces en comparant leurs énergies d'interfaces $E_{interface}$. Cette énergie est issue de la simulation

$$E_{interface} = E_{empilement} - n_{HfO_2} E_{HfO_2} - n_{W_{bulk}} E_{W_{bulk}}$$

Avec respectivement n_{HfO_2} et n_W les nombres de groupes de HfO_2 et d'atome de W, et E_{HfO_2} et E_W respectivement les énergies du matériau HfO_2 massif et du matériau W massif (n_W et n_{HfO_2} sont des nombres entiers c'est pourquoi ce calcul est difficilement réalisable pour des empilements à base d'alliages métalliques où en général le nombre de cellules dans la couche métallique n'est pas entier).

Cette relation nous permet de comparer les paramètres énergétiques des interfaces dans le tableau 7.3. L'empilement ayant l'interface la plus stable est celui de type 'FF'. La contrainte normale à l'interface σ_{\perp} (et dans les deux matériaux séparément) est plus faible pour l'empilement de type 'FF' que pour l'empilement de type 'thW'.

W/HfO ₂	$E_{empilement}$	$E_{interface}$	σ_{\perp} (empilement)	σ_{\perp} (HfO ₂)	σ_{\perp} (W)
type 'thW'	-56947,3 eV	19,73 eV	0,112 eV/Å ³	0,127 eV/Å ³	0,092 eV/Å ³
type 'FF'	-53938,8 eV	6,8 eV	0,028 eV/Å ³	0,0295 eV/Å ³	0,0102 eV/Å ³

TABLE 7.3: Comparaison de différentes énergies et de différentes contraintes sur les deux types d'interface W/HfO₂. Le modèle de type 'thW' correspond à l'interface construite à partir des rayons de covalence. Le modèle de type 'FF' correspond à l'interface construite en plaçant les atomes de tungstène sur les sites des atomes d'hafnium tout en conservant la densité du tungstène.

D'après le tableau 7.3, l'empilement 'FF' semble le plus stable, néanmoins la déformation de la structure entraîne un décalage des niveaux d'énergies par rapport au potentiel moyen, tableau 7.6. L'effet de la déformation de cette structure sur le niveau des bandes est de l'ordre de 0,45 eV.

7.3.1.2 WN/HfO₂

L'empilement WN/HfO₂ de dimension 15,12*5,12*31,97 Å³ comporte 242 atomes dont 6 couches de HfO₂ et 7 couches de WN. La maille de WN est hexagonale, et a pour dimension 2,83*2,83*2,93 Å³. Elle est orientée dans la direction [001] (cf. paragraphe 5.3.2.2) et est dilatée de 6,9 % selon l'axe x (direction [100] de la maille hexagonale) et de 4,5 % selon l'axe y (direction [220] de la maille hexagonale).

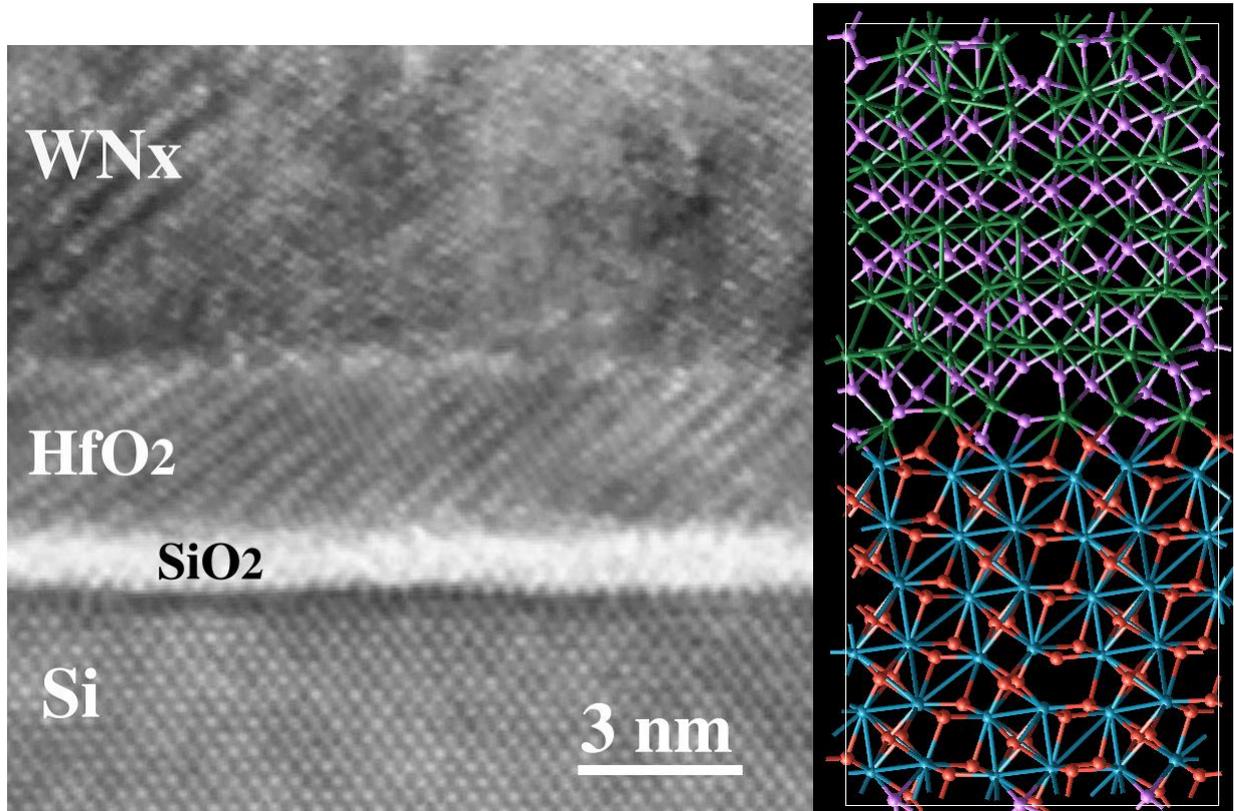


FIGURE 7.13: A gauche, l'image TEM d'un empilement $\text{WN}_x/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (l'image est tirée de la publication [107]). A droite, l'image de l'empilement simulé après relaxation (les atomes d'hafnium sont en bleu, les oxygènes en rouge, les tungstènes en vert, et les azotes en mauve), la largeur de l'empilement simulé est d'environ 1,5 nm.

La structure de l'interface est construite suivant le même modèle que l'interface TiN/HfO_2 . Dans cette structure les atomes d'hafnium ont une coordinance égale à 7 avec des atomes d'azote ou d'oxygène.

La déformation du métal est assez importante et la relaxation du nitrure de tungstène conduit à un début d'amorphisation. Expérimentalement cette amorphisation semble exister localement dans des couches minces sur HfO_2 comme le montre la figure 7.13, elle existe aussi pour des couches minces sur SiO_2 [107]. Cependant il serait intéressant pour des matériaux avec des paramètres de mailles difficiles à ajuster d'élargir la supercellule. Cependant cet élargissement à un coût en temps de calcul important si on veut garder une épaisseur des couches suffisante pour éviter l'influence de la polarisation d'une interface sur l'autre.

Ainsi une supercellule avec la même orientation et moins de contraintes serait envisageable mais ses dimensions seraient supérieures à celle que nous avons simulées : 323 atomes et un volume de $20.48 \times 5.04 \times 31.97 \text{ \AA}^3$ pour réduire la déformation à moins de 4% dans chaque direction.

Remarque : L'empilement que nous avons simulé a nécessité de l'ordre de 10^4 heures*processeurs de calcul.

7.3.1.3 WO₂/HfO₂

La caractérisation physique d'un film de tungstène déposé sur HfO₂ met en évidence la contamination de ce film de tungstène par de l'oxygène [35]. Mais l'origine de cette contamination n'est pas connue, et il est intéressant de savoir si la contamination intervient lors du procédé de croissance du transistor MOS ou si elle intervient lors de l'abrasion des couches de tungstène pour la caractérisation physique du film de tungstène. Il est donc intéressant de faire une étude conjointe caractérisation électrique - caractérisation physique - simulation *ab initio* pour confronter les résultats de simulation des empilements W/HfO₂ et WO₂/HfO₂ aux résultats expérimentaux.

Cet empilement contient deux oxydes (cf. figure 7.16). L'oxyde de tungstène WO₂ est simulé dans sa phase tétragonale rutile (cf. paragraphe 5.3.2.3) et il a la particularité d'être un oxyde conducteur.

Les deux matériaux ont des paramètres de maille voisins, ce qui entraîne peu de déformations dans les couches et peu de contraintes à l'interface. Cet empilement est de dimension 5*5*31.3 Å³, il contient 6 couches de HfO₂ et 6 couches de WO₂, l'orientation de chaque couche est [001]. L'interface est construite de la même façon que le contact TiN/ ou WN/HfO₂. Le WO₂ est dilaté de moins de 0,8 % dans le plan parallèle à l'interface, le HfO₂ est contracté de 0,8 % dans la direction x, et de 2,3 % dans la direction y. La déformation des mailles est faible et induit dans le bulk un faible déplacement des niveaux d'énergies par rapport au potentiel (-0,2 eV pour le métal et +0,1 eV pour le HfO₂).

7.3.1.4 WSi₂/HfO₂

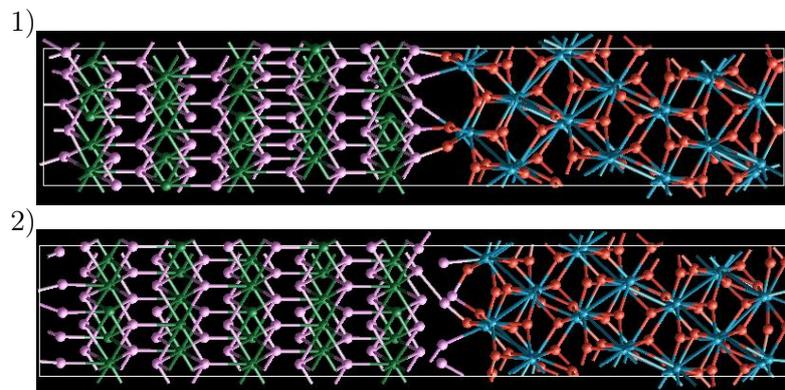


FIGURE 7.14: Représentation de l'empilement pour 1 monocouche de Si (figure 1) et pour 2 monocouches de Si (figure 2) à l'interface.

La grille en métal WSi₂ a montré qu'elle permettait d'augmenter de 35 % la mobilité effective des électrons dans le canal par rapport à une grille en TiN [147, 146]. Le travail de sortie effectif pour WSi₂ a été estimé proche du midgap (légèrement N+) du silicium autour de 4,55 eV.

Pour les 3 types de contacts exposés dans les deux paragraphes suivants, la distance entre la tranche de métal et l'oxyde est fixée en fonction des rayons de covalence des atomes à l'interface (liaisons W-O ou W-Si).

L'aire de l'interface est 7,17*7,17 Å². L'axe x correspond à la direction [110] du cristal HfO₂ et à la direction [210] du WSi₂. Le HfO₂ est dilaté de 0,6 % dans la direction [100] et contracté

de 0,6 % dans la direction [010]. Le WSi_2 est contracté de 0,2 % suivant les axes [100] et [010]. Cette déformation est suffisamment légère pour ne pas influencer les niveaux d'énergies par rapport au potentiel des matériaux massifs.

1 et 2 monocouches de Si à l'interface La longueur de l'empilement avec une monocouche de Si à l'interface est de 38,59 Å, figure 7.14.1, il contient 5 couches de WSi_2 et 7 couches de HfO_2 . La première couche de Si reste solidaire du WSi_2 , après relaxation sa structure n'est quasiment pas affectée par la mise en contact avec le HfO_2 .

La longueur de l'empilement avec 2 monocouches de Si à l'interface est de 41,27 Å, figure 7.14.2, il contient 5 couches de WSi_2 et 7 couches de HfO_2 . La comparaison de cette interface avec l'interface contenant une seule monocouche interfaciale de Si met en avant la fragilité des liaisons Si-Si comparées aux liaisons Si-W. Il y a une désolidarisation de la première couche interfaciale de silicium avec le reste de la tranche de WSi_2 . Cette fragilité de la couche supérieure de Si pourrait être à l'origine de la formation d'une couche de SiO_2 à l'interface, nous voyons d'ailleurs déjà la liaison d'un Si avec deux oxygènes, mais cette étude n'a pas été poussée plus loin.

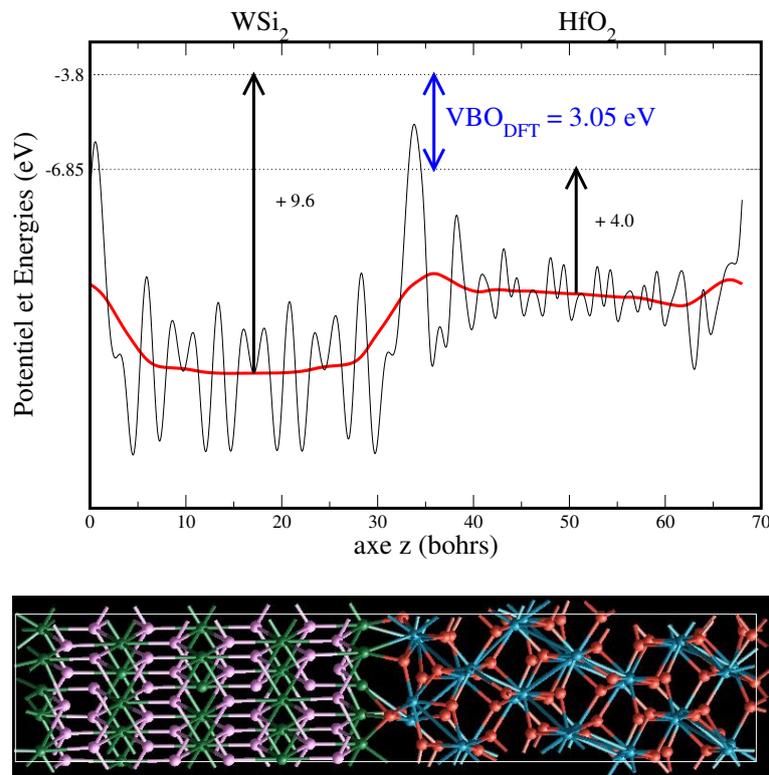


FIGURE 7.15: Marche de potentiel et offset de bandes pour l'empilement $\text{WSi}_2/\text{HfO}_2$ ayant une couche de tungstène à l'interface (silicium en rose, tungstène en vert, oxygène en rouge, hafnium en bleu). Le potentiel n'est pas horizontal le long de la couche de HfO_2 .

1 monocouche de W à l'interface L'empilement, représenté figure 7.15, comporte 7 couches de HfO₂ et 4 couches de WSi₂. L'empilement a pour longueur 36 Å.

La relaxation de cet empilement conduit à une dissymétrie du potentiel et de la répartition de la densité. Pour comprendre les causes de cette dissymétrie nous avons analysé les deux interfaces de cet empilement. Les distances interatomiques entre les atomes métalliques (W et Hf) sont quasiment identiques (2.52 Å interface 'sup.' et 2.57 Å interface 'inf.'). Le nombre de liaison W-Hf est la même entre les deux interfaces (5 liaisons), la coordinance des atomes de tungstène avec les atomes d'oxygène est légèrement différente, 7 pour l'interface 'inf.' et 5 pour l'interface 'sup.'. Cette légère différence peut être à l'origine de la différence de transfert de charge mais on s'aperçoit surtout qu'une légère modification des positions atomiques pour deux interfaces quasi-identiques peut faire varier l'offset de 0,2 eV (dans le cas de WSi₂/HfO₂). Pour lever l'ambiguïté sur la valeur de l'offset, il faudrait réaliser une dynamique moléculaire de façon à vérifier que la minimisation des forces par gradient conjugué n'entraîne pas la structure vers un minimum trop local.

7.3.2 Tendances sur les offsets pour les empilements d'alliage de tungstène sur HfO₂

Conversion des travaux de sorties effectifs en offsets de bandes de valence : A notre connaissance aucune mesure IPE n'a été effectuée sur des alliages à base de tungstène. Afin de pouvoir comparer nos résultats de simulation à la littérature mentionnant un travail de sortie effectif nous avons essayer d'établir la correspondance dans le tableau 7.4 entre un offset de bande de valence et un travail de sortie effectif. Pour cela nous supposons que le dépôt de n'importe quelle espèce métallique sur la grille ne perturbe pas le reste de l'empilement, c'est à dire qu'elle n'induit pas de défauts dans l'oxyde et ne change pas l'offset de bandes à l'interface semiconducteur/oxyde. Alors le travail de sortie est directement relié à la barrière d'énergie métal/oxyde (mesure CBO ou VBO). Partant de cette hypothèse on fait correspondre l'offset de bande de valence calculé du TiN, qui est en accord avec les mesures expérimentales IPE (en supposant un gap de 5,9 eV pour le HfO₂), avec le travail de sortie évalué par mesures C-V. A partir de là, dans le tableau 7.4, on effectue la correspondance entre travail de sortie effectif et le VBO.

métal	type N+	WSi ₂ [146]	midgap	W [66]	TiN [78]	WN _{0,8} [67]	type P+
W_{eff} (eV) expérimental	4,1	4,55	4,65	4,7-4,8	4,8	5,01	5,2
VBO (eV) déduit du W_{eff} expérimental	4,05	3,6	3,5	3,35	3,35	3,15	2,95

TABLE 7.4: Classement des métaux en différentes catégories, N+, midgap, P+.

Les valeurs d'offsets de bandes obtenues pour les empilements à base de tungstène sont répertoriées dans le tableau 7.5 afin de comparer les tendances observées pour ces différents alliages.

	W		WN	WO ₂	WSi ₂		
métal	'thW'	'FF'			2*Si	1*Si	1*W
VBO (DFT) [eV]	3,35	2,75	1,95	3,25	2,7	2,95	3,05
VBO (G ₀ W ₀) [eV]	4,15	3,55			3,55	3,8	3,9

TABLE 7.5: Offsets de bande de valence en DFT-LDA puis corrigés en utilisant l'approximation GW.

7.3.2.1 W/HfO₂

Le VBO pour l'interface 'FF' est estimé en DFT-LDA à 2,75 eV, la correction issue des calculs G₀W₀ augmente le VBO de 0,8 eV, il est alors évalué après correction G₀W₀ à 3,55 eV, tableau 7.5.

Expérimentalement le W est évalué P+ avec un travail de sortie effectif autour de 4,8 eV [66], ce qui correspond d'après le tableau 7.4 à un VBO de 3,35 eV. Notre valeur de 3,55 eV est donc légèrement éloignée de la valeur expérimentale, ce désaccord peut être attribué au déplacement des énergies dû à la déformation ainsi qu'à l'orientation choisie pour le métal. Effectivement le tableau 7.6 montre que l'effet de la déformation des couches sur les niveaux énergétiques est important, jusqu'à 0,6 eV sur les niveaux énergétiques de la couche de HfO₂ dans l'empilement 'thW', et jusqu'à 0,35 eV sur les niveaux de la couche de W pour l'empilement 'FF'.

Le tableau 7.5 montre que, pour une même orientation, l'offset de bandes peut fortement varier en fonction des conditions de construction de l'empilement. Cela montre l'importance d'élaborer un procédé de construction permettant de modéliser de manière réaliste la structure des interfaces.

structure	matériau massif	empilement 'thW'	empilement 'FF'
W	8,05 eV	8,15 eV	8,4 eV
HfO ₂	3,9 eV	3,3 eV	4,0 eV

TABLE 7.6: Niveaux énergétiques par rapport au potentiel moyenné dans le bulk.

7.3.2.2 WN/HfO₂

Le tableau ci-dessous montre que la déformation de la structure cristalline WN induit un décalage très important (1,3 eV) des niveaux d'énergies par rapport au potentiel entre le matériau déformé et le matériau massif.

structure	bulk	déformé
$\epsilon^{DFT} - \langle V_{el} \rangle$	10,8 eV	9,5 eV

La comparaison de l'offset de bandes obtenu sur cet empilement (1,95 eV) avec les offsets des autres empilements est difficile car le calcul de la correction G₀W₀ n'a pas été effectué sur le métal WN.

La comparaison de valeur d'offset entre des empilements de compositions différentes n'a de sens qu'après avoir corrigé ces empilements avec la correction G₀W₀, il serait donc intéressant

de finaliser ce calcul en corrigeant le niveau de Fermi du métal afin de voir si la déformation de la monocouche de WN permet malgré tout d'obtenir des valeurs cohérentes avec les mesures expérimentales.

En supposant que la correction G_0W_0 pour WN est du même ordre que les autres alliages à base de W, i.e. quelques dixièmes d'eV, selon nos modèles d'empilements le WN serait considéré fortement P+.

7.3.2.3 WO_2/HfO_2

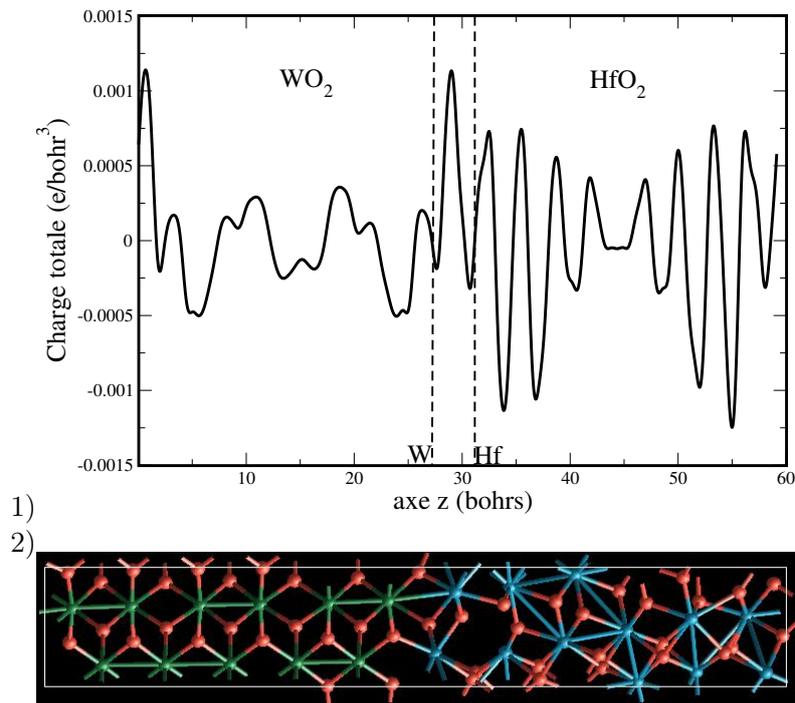


FIGURE 7.16: Représentation de l'empilement WO_2/HfO_2 , figure 2, la coordinance des atomes d'interface est identique à la coordinance des atomes du bulk. Le transfert de charge est très faible à l'interface, figure 1, d'où la difficulté de mettre en évidence le dipôle à l'interface.

La figure 7.16.2 montre que, pour les deux matériaux, la coordinance à l'interface et dans le cristal est la même. Le transfert de charge, figure 7.16.1, est très faible et donc difficile à mettre en évidence, il entraîne une marche de potentiel réduite, dans ce cas l'offset de bandes de valence (3,25 eV) ne dépend quasiment que des niveaux énergétiques par rapport au potentiel moyen dans les matériaux massifs.

Si on suppose que la correction G_0W_0 sur le WO_2 est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV comme les autres alliages à base de tungstène (W et WSi_2), d'après le tableau 7.4, le WO_2 serait considéré comme un métal de type N+. Or les mesures effectuées sur du métal de W déposé sur HfO_2 , le classe comme un métal de type P+. Il est alors peu probable qu'une couche de WO_2 se développe sur le HfO_2 lors de la croissance des couches de tungstène.

Pour cet empilement il serait néanmoins intéressant de corriger l'offset de bandes de valence en utilisant l'approximation G_0W_0 .

7.3.2.4 WSi₂/HfO₂

Le dipôle est différent entre 2 monocouches et 1 monocouche de Si à l'interface. La présence de deux monocouches est favorable à un début d'oxydation de la couche de Si et entraîne aussi une augmentation du dipôle. Cela induit une augmentation de la marche de potentiel ce qui entraîne une diminution de 0,25 eV de l'offset de bandes à l'interface (cf. tableau 7.5).

L'offset de bandes pour l'empilement avec une couche de tungstène à l'interface est peu différent de l'offset de bandes lorsqu'une monocouche de Si est intercalée à l'interface. Ainsi, excepté pour une interface contenant deux monocouches de Si, l'offset de bandes de valence pour l'empilement WSi₂/HfO₂ est de l'ordre de 3,9 eV à $\pm 0,1$ eV près.

En supposant que les interfaces que nous avons simulées sont réalistes, la comparaison des calculs *ab initio* sur WSi₂, tableau 7.5, et des mesures expérimentales semblerait mettre en avant une interface riche en silicium. En effet, expérimentalement le WSi₂ déposé est N+ proche du midgap [147, 146] en accord avec l'offset obtenu pour deux monocouches de Si à l'interface (3,55 eV).

Remarque : Nos calculs mettent en avant le fait que la maîtrise du dépôt des premières couches du métal peuvent permettre d'obtenir un WSi₂ fortement N+.

7.4 Synthèse

Pour nos empilements les moins déformés, i.e. WSi₂ ou TiN sur HfO₂, l'accord est quantitatif entre le calcul de VBO *ab initio* et les mesures expérimentales. Cet accord est très encourageant pour l'étude *ab initio* d'offset de bandes et montre la nécessité de s'appuyer sur l'approximation GW pour corriger ces offsets.

Les simulations *ab initio* effectuées pour chaque niveau de l'empilement MOS nous ont permises d'évaluer les offsets de bandes correspondants. Il est donc possible et intéressant d'évaluer ici l'alignement de bandes sur tout l'empilement. Il y a autant de configurations d'empilements possibles que de combinaisons d'interfaces. La configuration que nous avons choisie, présentée dans la figure 7.17, correspond à une orientation [111] du TiN, et une orientation [001] pour les autres matériaux, l'interface Si/SiO₂ est stoechiométrique, l'interface HfO₂/SiO₂ est réduite, l'interface TiN/HfO₂ est azotée.

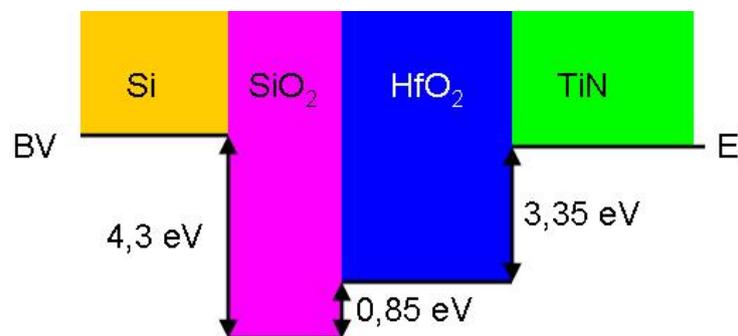


FIGURE 7.17: Alignement de bandes le long de l'empilement TiN/HfO₂/SiO₂/Si. Les offsets de bandes sont issus des simulations présentées au chapitres 6 et 7. VBO(TiN(111)/HfO₂) = 3,35 eV, VBO(SiO₂/HfO₂) = 0,85 eV, VBO(Si/SiO₂) = 4,3 eV.

Le travail de sortie effectif est estimé en utilisant l’affinité électronique du silicium : $AE(Si)$ (en utilisant la même hypothèse que celle utilisée lors de l’estimation du travail de sortie effectif par des mesures C-V), et la différence entre le niveau de Fermi du métal et le niveau du haut de la bande de valence du silicium : ΔE_v .

$$W_{eff}(TiN) = AE(Si) + E_g(Si) + \Delta E_v$$

Dans cette configuration le travail de sortie effectif estimé à partir de résultats de simulation *ab initio* est égal à (4,1+1,1+0,1=) 5,3 eV, c’est à dire 0,5 eV supérieur au travail de sortie effectif estimé par mesure C-V. La valeur obtenue en DFT-LDA de 6,3 eV est néanmoins largement améliorée grâce à la correction G_0W_0 . Le désaccord entre la simulation *ab initio* (DFT+GW) et la caractérisation électrique peut s’expliquer de plusieurs façons, d’une part une interface réduite pour HfO_2/SiO_2 est très peu probable et d’autre part une interface sans lacune d’oxygène augmenterait sûrement le VBO de cette interface. Dans le prochain paragraphe nous faisons une analyse critique de la méthode et nous dégagons des pistes nécessitant encore d’être explorées pour améliorer l’évaluation *ab initio* des offsets et la correspondance avec les mesures de caractérisation électrique.

7.5 Recommandations pour de futurs travaux sur l’estimation d’offset

1. Les interfaces simulées dans ce chapitre ont été construites à partir de modèles relativement simples mis en place lors de cette thèse. Une piste pour continuer à améliorer la méthode d’évaluation des offsets est de poursuivre l’étude sur la structure des interfaces et des couches des matériaux en films minces, et bien-sûr leurs influences sur le dipôle d’interface. Il est fort probable que la morphologie des matériaux en couches minces dans l’empilement soit différente de la structure des matériaux massifs. La méthode de dépôt des couches atome par atome est intéressante pour introduire le moins de contraintes possibles dans la couche déposée, mais les conditions périodiques imposent, de la même façon que dans les empilements que j’ai simulés, de choisir une dimension particulière pour la tranche simulée. La relaxation des paramètres de la cellule contenant l’empilement nous informerait sur l’état des contraintes et les déformations à l’interface entre les deux matériaux. D’ailleurs Fabien Fontaine-Vive [33] montre que la dimension de la cellule contenant l’empilement induit une déformation de la structure des couches dans l’empilement, et la relaxation des paramètres de la cellule entraîne le changement des phases des matériaux dans l’empilement. Un autre aspect limitant la simulation *ab initio* est qu’elle ne pourra jamais se faire isolément et que les caractérisations physiques et électriques des empilements sont des données essentielles. La proportion des atomes (XPS, UPS, SIMS), la structure (TEM, XRD), les liaisons (XPS, UPS), les défauts de liaisons (caractérisation électrique par mesures C-V) sont autant de données qui permettront d’améliorer les modèles d’interfaces.
2. La méthode pour évaluer l’offset de bandes impose d’avoir un potentiel plat dans les couches de l’empilement, cela nécessite donc d’avoir le même dipôle pour chaque interface, il faut donc que les deux interfaces soient quasi-identiques. Cela est d’autant plus difficile pour des matériaux avec des structures non-cubiques (à l’instar du HfO_2 monoclinique), et cela empêche l’exploitation systématique des empilements simulés. En effet comme le montre l’empilement WSi_2/HfO_2 , chapitre 7.3.1.4, pour le métal terminé W, même pour deux interfaces présentant la même stoechiométrie, il est possible que lors

de la relaxation un déséquilibre se créer entraînant une polarisation différente au niveau des deux interfaces. Cet exemple illustre très bien la difficulté d'obtenir des interfaces symétriques, alors que ce cas est relativement peu pathogène au regard de l'ensemble des empilements simulés. Ainsi pour des empilements fortement dissymétriques, il n'est pas possible d'exploiter la marche de potentiel. Cependant une solution pourrait être envisageable pour obtenir un empilement très peu contraint et avec un potentiel plat : il serait en effet intéressant de relaxer l'empilement dans le vide, puis pour obtenir un potentiel plat, exploiter les symétries des matériaux massifs seulement pour les atomes de surface. D'une part les deux interfaces seraient forcément symétriques, et d'autre part le nombre d'atomes nécessaires à la simulation serait deux fois plus faible ce qui donnerait la possibilité de simuler des interfaces deux fois plus larges.

3. Deux pistes expérimentales sont possibles pour la comparaison des VBO obtenus par simulation *ab initio* :

- La mesure XPS/UPS à laquelle je n'ai pas eu accès durant ma thèse et qui permettrait de comparer directement les résultats d'offsets de bandes de valence [115].
- La mesure IPE que nous avons comparée avec nos résultats de simulation *ab initio* présente des inconvénients. Elle n'est pas directe, elle nécessite d'utiliser le gap expérimental de l'oxyde, et elle repose sur la création d'une paire électron-trou.

Le formalisme GW employé serait à améliorer pour comparer directement les mesures IPE avec la simulation *ab initio*, il faudrait au moins évaluer la matrice diélectrique dans l'approximation des phases aléatoires (RPA), effectuer l'autocoherence sur les fonctions de Green et sur le potentiel écrané, et vérifier si le terme vertex de Bethe-Salpether influence l'évaluation de l'offset de bande (puisque lors de la mesure IPE il y a interaction électron-trou). De plus les matériaux dans l'empilement étant en couches minces, même si la morphologie des matériaux est la même que dans le matériau massif, la structure électronique de ces matériaux peut être différente, et en particulier le gap du matériau peut différer puisque le matériau n'est plus considéré infini la zone de Brillouin est discrétisée dans la direction perpendiculaire à l'interface (effet de confinement).

7.6 Conclusion

L'étude de plusieurs empilements a été réalisée dans ce chapitre.

Dans un premier temps nous avons étudié les empilements à base de TiN et observé des tendances notamment par rapport aux atomes interfaciaux, à l'orientation cristalline et à l'oxyde en contact avec le métal. Ainsi nous avons remarqué pour l'empilement TiN/HfO₂ qu'une interface oxydée augmente l'offset de bandes de valence (réduit le W_{eff}) par rapport à une interface azotée. Le changement d'orientation étudié sur le TiN dans l'empilement TiN/HfO₂ peut modifier le VBO de 0,6 eV. Pour l'empilement TiN/SiO₂ malgré l'intervalle d'imprécision important sur son offset de bandes et l'incertitude sur sa structure cristalline, la correction G_0W_0 permet de corriger cet offset de façon à obtenir un offset de bandes plus important pour l'empilement TiN/SiO₂ que pour l'empilement TiN/HfO₂, ainsi la tendance est la même que celle observée expérimentalement. Le TiN(111) sur HfO₂ est de type P+ proche du midgap, en très bon accord avec les mesures expérimentales.

Dans un deuxième temps nous avons étudié les empilements à base d'alliage de tungstène. La correction G_0W_0 permet d'obtenir des VBO associés à des travaux de sortie effectifs dans la même gamme de valeur que celle observée expérimentalement. Le métal de grille W est

estimé P+, pareillement aux mesures expérimentales. Le WSi₂ est estimé de type N+ proche du midgap lorsqu'il y a deux couches de Si à l'interface et devient fortement N+ lorsqu'il n'y a qu'une seule couche de Si ou une seule couche de W à l'interface.

Ainsi pour une première étude sur une large gamme de matériaux, les résultats obtenus sont déjà en accord avec les tendances expérimentales. Ce constat est très encourageant, et il serait intéressant de lancer une étude plus approfondie sur un type d'empilement (travail sur l'amélioration de la structure des interfaces, approfondissement dans la correction GW) en parallèle à la caractérisation électrique et à la caractérisation physique. . L'étude *ab initio* enrichira ainsi la palette des outils pour l'étude des matériaux utilisés en micro-électronique.

8 Conclusion et Perspectives

L'évolution très rapide de l'industrie des semiconducteurs, poussée par de fortes pressions économiques, est un défi pour la simulation prédictive en microélectronique. En effet la connaissance d'une méthode pouvant prédire le comportement des matériaux utilisés en salle blanche serait un atout considérable. Alors beaucoup de microélectroniciens se posent la question : est ce que la simulation *ab initio* peut être prédictive pour évaluer une quantité physique et en particulier l'alignement de bandes ? Cette question que je posai au début du manuscrit, en tant que microélectronicien de formation, me paraît bien naïve après 3 ans passés à étudier les alignements de bande. Evidemment la simulation *ab initio* n'est pas parfaitement prédictive puisqu'elle dépend toujours des conditions initiales, mais cet outil formidable permet d'enrichir la palette de caractérisation des matériaux et d'apporter des résultats supplémentaires afin d'affiner la compréhension des phénomènes physiques dans les empilements. Ainsi, la simulation *ab initio* se révèle déjà d'une aide importante pour dépasser le modèle de l'affinité électronique dans le but d'évaluer plus clairement, grâce aux dipôles d'interfaces, les alignements de bandes entre deux matériaux.

L'évolution rapide et la disponibilité des codes *ab initio* que j'ai utilisés pendant cette thèse mettent actuellement en effervescence le monde de la simulation numérique car elle permet de faire la jonction entre deux domaines très vivants de la simulation. D'un côté, un domaine technologique à travers des utilisateurs confrontés à un problème particulier lié aux matériaux, pour ma part les alignements de bandes, de l'autre côté le domaine des sciences plus fondamentales et des théoriciens qui participent aux avancées les plus récentes, notamment à l'évolution des calculs reposant sur la théorie *N-corps*.

Les moyens considérables mis en oeuvre par l'industrie de la microélectronique pour remplacer le polysilicium de grille ont rendu possible les changements répétés des métaux testés pour la grille. Ces métaux ont pu être caractérisés électriquement par des mesures C-V. Mais il serait intéressant de poursuivre ces caractérisations, par des mesures IPE et XPS pour évaluer l'alignement de bandes, et par des mesures de caractérisation chimique et morphologique (XPS, UPS, EELS, SIMS, XRD, TEM, etc...) pour sonder la structure de l'interface. Ces mesures sont nécessaires, d'une part pour confronter les résultats théoriques et expérimentaux (pour les alignements de bandes), et d'autre part pour améliorer les données d'entrée de la simulation *ab initio*. En effet les données expérimentales sur l'interface (morphologie des matériaux et positions atomiques à l'interface) permettraient d'associer de façon simple les aspects thermodynamiques aux simulations *ab initio*. Cependant les caractérisations physiques, aussi fines soient elles, ne permettent pas encore d'atteindre un niveau de détail suffisant pour construire les interfaces simulées *ab initio*. C'est pourquoi il reste un effort important à fournir en simulation *ab initio* pour l'étude détaillée des interfaces (compositions, phase des matériaux, orientations, contraintes). Cette analyse de la structure ne peut se faire qu'en faisant le lien entre l'*ab initio* et la thermodynamique d'élaboration des matériaux, ce qui nécessite au moins une collection de résultats de simulation. De plus il semblerait intéressant d'utiliser des méthodes de calcul plus efficace comme la méthode d'ordre N pour simuler des structures plus complexes comme celles des matériaux polycristallins présents en couches minces.

Il existe plus de résultats sur la structure à l'interface silicium-oxyde que sur l'interface oxyde-métal, obtenus aussi bien par des caractérisations physiques et électriques que par des simulations. Il serait donc intéressant d'enrichir les données sur cette interface qui est tout aussi importante que l'interface silicium-oxyde en ce qui concerne l'alignement de bandes.

Concernant la précision sur les calculs d'alignements de bandes, nous avons vu que le niveau d'approximation utilisé permet déjà de comparer quantitativement les résultats *ab initio* aux mesures de caractérisations physiques (XPS pour Si/SiO₂) et de caractérisations électriques (IPE pour TiN/HfO₂). Au delà des améliorations sur les structures d'interfaces, il y a des enrichissements qui peuvent encore être apportés à la simulation *ab initio*. Notamment l'inclusion des effets de spin qui peuvent engendrer des modifications d'ordre secondaire dans l'alignement des bandes. Dans une vision à plus long terme, il serait également intéressant d'aller au delà de la correction G_0W_0 . D'une part en assurant l'autocoherence sur les fonctions d'ondes des quasi-particules, et d'autre part en allant au delà de l'approximation RPA, par exemple en incluant le terme de Bethe-Salpeter dans la fonction vertex pour la prise en compte de l'interaction électron-trou. Ce genre d'amélioration donnerait une justification théorique à la comparaison directe des résultats de simulation *ab initio* et des résultats de caractérisation par IPE.

La méthode utilisée dans ce manuscrit (DFT + approximation GW) permet de répondre à une interrogation de la microélectronique sur les alignements de bandes, mais cette méthode pourrait aussi être appliquée à d'autres domaines. En particulier au photovoltaïque, domaine en pleine expansion, pour lequel l'étude des alignements de bandes serait d'un grand intérêt pour améliorer les rendements des dispositifs. Ainsi ce domaine pourrait aussi tirer parti d'études *ab initio*.

9 Annexes

9.1 Equation de Schrödinger à N -corps

9.1.1 Introduction

L'étude de la structure électronique de la matière nécessite de traiter un problème à $N + M$ corps (N noyaux atomiques et M électrons). Une résolution directe de ce problème en utilisant les lois de la mécanique quantique est impossible. Une explication du problème est nécessaire pour comprendre pourquoi une telle résolution est impossible :

L'étude des états stationnaires d'un système atomique se fait via les lois de la mécanique quantique, grâce à l'équation de Schrödinger indépendante en temps :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}),$$

Ce genre d'équation est facile à résoudre pour 1 particule mais lorsque l'on veut modéliser un système sur N particules, le problème se complexifie énormément. Ainsi par exemple pour l'étude d'une simple cellule de crystal de silicium isolée, i.e. 8 atomes de silicium il faudrait calculer une fonction d'ondes à **120 variables d'espace** (8 noyaux + 8×14 électrons), un problème tellement complexe qu'il est impossible à résoudre. Il est donc impératif de trouver des solutions pour simplifier la fonction d'ondes.

9.1.2 L'Hamiltonien du système

La forme générale d'un Hamiltonien comprend une partie cinétique et une partie potentielle. Pour une étude à un corps l'Hamiltonien est le suivant :

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] \quad (9.1)$$

Lorsque l'on veut étudier un problème à n -corps, l'Hamiltonien se complexifie. Pour le cas d'un système composé de noyaux et d'électrons (N atomes, M électrons), il se décompose en trois parties : $\hat{H} = \hat{H}_I + \hat{H}_e + \hat{H}_{Ie}$

La partie ionique :

$$\hat{H}_I = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{Z_i Z_j}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|} \right\} = \hat{K}_I + \hat{V}_I \quad (9.2)$$

La partie électronique :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \right\} = \hat{K}_e + \hat{V}_e \quad (9.3)$$

La partie d'interaction ions-électrons :

$$\hat{H}_{Ie} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{-Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|} = \hat{V}_{Ie} \quad (9.4)$$

La fonction d'onde correspondant à ce système aurait $M + N$ variables

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi(\{\mathbf{R}_{i=1\dots N}\}, \{\mathbf{r}_{i=1\dots M}\}).$$

L'approximation de Born et Oppenheimer permet de séparer les degrés de liberté de cette fonction et de nettement simplifier sa complexité.

9.1.3 L'approximation de Born Oppenheimer

Le but de cette approximation est de séparer les variables ioniques et électroniques. Cette approximation est aussi appelée approximation adiabatique, elle consiste à négliger le déplacement des ions (masse importante et déplacement lent par rapport à l'électron) devant celui des électrons (masse négligeable devant celle de l'ion). Si on évite de placer le système au coeur d'une réaction violente/rapide (genre réaction chimique) les conditions de l'approximation adiabatique (évolution lente des ions par rapport aux électrons) sont réalisées, c'est le cas dans le cas des systèmes de la microélectronique. D'après l'approximation de Born Oppenheimer les ions sont beaucoup plus lents que les électrons donc on peut considérer que les électrons voient les ions comme étant immobiles (les fonctions d'onde seront calculées en considérant la position des ions \mathbf{R}_i fixées). En prenant comme fonction d'onde pour les électrons φ_m qui décrit l'ensemble des états des électrons pour chaque \mathbf{R}_i , on peut écrire :

$$\Psi = \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Les états du système couplé électron-noyau sont spécifiés par la fonction $\varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ et sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\varphi_m(\mathbf{R}) = \left[\hat{H}_e + \hat{H}_{Ie} \right] \varphi_m(\mathbf{R}) = \varepsilon_m \varphi_m \quad (9.5)$$

avec

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$$

Le but des manipulations suivantes est de découpler le système. On écrit l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left[\hat{H}_e + \hat{H}_I + \hat{H}_{Ie} \right] \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \left[\hat{H}_e \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] + \sum_m \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[\hat{V}_I \psi_m(\mathbf{R}) \right] \\ &+ \hat{K}_I \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{H}_{Ie} \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

L'opérateur \hat{K}_i est un opérateur différentielle qui agit sur la base \mathbf{R} donc sur les deux fonctions :

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \left(\hat{K}_I \right) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \sum_m \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\hat{H}_I \right) \psi_m(\mathbf{R}) \\ &- \sum_m \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i} \varphi_m(\mathbf{R}) + \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \left(\hat{H}_e + \hat{H}_{Ie} \right) \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9.6)$$

Puis en intégrant 9.5 dans 9.6, et en faisant le produit scalaire par $\langle \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) |$ on obtient :

$$\begin{aligned} E\psi_n(\mathbf{R}) &= \sum_m \psi_m(\mathbf{R}) \left\langle \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left| \hat{K}_I \right| \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\rangle + \left(\hat{H}_I + \varepsilon_n \right) \psi_n(\mathbf{R}) \\ &- \sum_m \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{R}) \langle \varphi_n(\mathbf{R}) | \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i} | \varphi_m(\mathbf{R}) \rangle \end{aligned}$$

L'approximation de Born Oppenheimer consiste maintenant à négliger l'effet du déplacement des ions sur les électrons (puisque ce déplacement est faible et très lent par rapport à celui des électrons), c'est-à-dire négliger les $\left\langle \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left| \hat{K}_I \right| \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\rangle$ et les $\langle \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{R}_i} | \varphi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$.

Ainsi ψ_n devient solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left(\hat{H}_I + \varepsilon_n \right) \psi_n(\mathbf{R}) = E_n \psi_n(\mathbf{R}) \quad (9.7)$$

Celle-ci pouvant être traité classiquement, en considérant les noyaux comme des masses ponctuelles.

9.2 Introduction à la théorie à N-corps

Pour simplifier les écritures on choisira de poser $\hbar = m = e = 1$.

Nous introduisons les concepts d'opérateurs « création » et « annihilation » pour les fermions.

9.2.1 Les opérateurs créations et annihilation

Sensibilisation à la seconde quantification[47, 92] : Soit $|c\rangle$ la fonction d'onde du système à N-corps définit par :

$$|c\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_N\rangle$$

avec n_i le nombre d'occupation de l'état i (1 ou 0).

On définit les deux opérateurs suivants :

\hat{c}_k opérateur annihilation,

\hat{c}_k^+ opérateur création.

tel que

$$\hat{c}_k |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = n_k s g_k |n_1, n_2, \dots, 0_k, \dots\rangle$$

avec $sg_k = \prod_{j < k} (-1)^{n_j}$

$$\hat{c}_k^+ |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = (1 - n_k) sg_k |n_1, n_2, \dots, 1_k, \dots\rangle$$

Dans l'espace de Fock qui est l'espace où agissent les opérateurs de création et d'annihilation, le produit scalaire est défini de la manière suivante :

$$\langle \bigotimes_{N=0}^{\infty} \phi_N | \bigotimes_{N=0}^{\infty} \tilde{\phi}_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \langle \phi_N | \tilde{\phi}_N \rangle \text{ avec } \phi_N \text{ vecteur d'état du système à } N \text{ particules.}$$

De sorte que le produit scalaire de deux vecteurs avec un nombre de particules différent s'annule.

Parmi les propriétés de ces opérateurs sont leurs relations d'anticommutation :

$$\begin{aligned} \{\hat{c}_l, \hat{c}_k\} &= 0, \\ \{\hat{c}_l^+, \hat{c}_k^+\} &= 0, \\ \{\hat{c}_l^+, \hat{c}_k\} &= \delta_{l,k}. \end{aligned}$$

Les opérateurs champs[93, 48] : Ils sont issus de la théorie des champs. Ils permettent de créer et d'annihiler une particule d'un système à N particules. Ce sont des combinaisons linéaires des opérateurs création et annihilation.

Annihilation de particules $\hat{\psi}(x) = \sum_i \varphi_i(x) \hat{c}_i$ tel que

Création des particules $\hat{\psi}^+(x) = \sum_i \varphi_i^*(x) \hat{c}_i^+$

avec $\varphi_i(x)$ la fonction d'onde représentant la projection sur x du vecteur $c^+ |0\rangle$, où $|0\rangle$ est la fonction d'onde du vide

$$\varphi(x) = \langle x | c^+ |0\rangle$$

Ils ont les mêmes relations d'anticommutation que les opérateurs de seconde quantification :

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')\} &= 0, \\ \{\hat{\psi}^+(x), \hat{\psi}^+(x')\} &= 0, \\ \{\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^+(x')\} &= \delta(x - x'). \end{aligned}$$

L'opérateur c_i^+ crée une particule dans l'état quantique i, l'opérateur $\hat{\psi}^+(x)$ crée une particule localisé au point x.

9.2.2 Représentation de Schrödinger, d'Heisenberg , ou d'interaction

Ces représentations expriment le même système mais sous des formes différentes. Ils permettent d'introduire une dépendance en temps qui n'existe pas dans l'Hamiltonien du système de départ.

Ces représentations sont introduites grâce à la forme de n'importe quelle quantité mesurable $\langle Q \rangle$, non pas représentée directement par son opérateur \hat{Q} , mais par sa moyenne $\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle$.

Soit un opérateur $A(t)$ dépendant du temps tel que :

$$\hat{A}(t) \hat{A}^+(t) = \hat{A}^+(t) \hat{A}(t) = 1.$$

On peut alors transformer tous les opérateurs et toutes les fonctions de la façon suivante :

$$\psi(t) \rangle_A = \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle \tag{9.8}$$

$$\hat{Q}_A(t) = \hat{A}(t)\hat{Q}(t)\hat{A}^+(t) \quad (9.9)$$

Ainsi dans n'importe quelle représentation, la quantité mesurée reste la même :

$$\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \langle \psi_A | \hat{Q}_A | \psi_A \rangle \quad (9.10)$$

Dans la suite du chapitre pour une simplification des écritures, le chapeau sera volontairement omis sur les opérateurs.

Représentation de Schrödinger Dans cette représentation, l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_S = H_S |\psi(t)\rangle_S \quad (9.11)$$

On définit alors un opérateur d'évolution en temps :

$$|\psi(t)\rangle_S = U_S(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S \quad (9.12)$$

On obtient alors une équation différentielle pour l'opérateur d'évolution en temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_S(t, t_0) = H_S U_S(t, t_0) \quad (9.13)$$

qui satisfait aux propriétés suivantes $U_S(t, t_0) = U_S^+(t_0, t) = U_S^{-1}(t_0, t)$.

L'Hamiltonien de la représentation de Schrödinger ne dépend pas du temps si on étudie un système dans un état stationnaire (comme l'état fondamental). L'opérateur d'évolution s'écrit alors :

$$U_S(t, t_0) = e^{-iH_S(t-t_0)} \quad (9.14)$$

Dans la suite de cette section on considèrera que l'Hamiltonien est stationnaire $H_S \neq H_S(t)$.

Représentation de Heisenberg Dans cette représentation, l'opérateur temps $A_H(t)$ est donné par :

$$A_H(t) = U_S(0, t) = U_S^+(t, 0) = e^{\frac{i}{\hbar} H_S t} \quad (9.15)$$

Donc d'après l'équation 9.8, on a : $|\psi(0)\rangle_H = A_H(t) |\psi(t)\rangle_S$, ainsi les fonctions d'ondes sont indépendantes du temps dans la représentation de Heisenberg.

Et d'après 9.15 et 9.9, on a

$$Q_H(t) = e^{iH_S t} Q_S(t) e^{-iH_S t}$$

Les opérateurs en représentation d'Heisenberg vérifie l'équation du mouvement suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} Q_H(t) = [Q_H, H_H] + i\hbar \left[\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \right]_H \quad (9.16)$$

avec $\left[\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \right]_H = e^{iH_S t} \frac{\partial Q_S(t)}{\partial t} e^{-iH_S t}$

Dans la suite de notre étude, on considèrera que le système et les opérateurs associés en représentation de Schrödinger sont stationnaires, donc le second terme de l'équation du mouvement sera nul.

Représentation en interaction (ou Représentation de Dirac) Cette représentation permet de faire le lien entre deux représentations stationnaires (passage d'un état stationnaire à un autre par une perturbation comme nous allons le voir).

Soit H_0 le système sans interaction, l'interaction est introduite au travers de la perturbation V_S , le système en interaction est alors $H_S = H_0 + V_S$.

Ces deux systèmes sont stationnaires.

H_0 est un système de particules indépendantes dans un potentiel extérieur (DFT ou Hartree-Fock), et V_S est l'interaction entre ces particules.

Dans la représentation en Interaction l'opérateur temps est $A_I(t) = e^{iH_0t}$, ainsi les fonctions d'ondes et les opérateurs s'écrivent :

$$|\psi(t)\rangle_I = A_I(t)|\psi(t)\rangle_S \text{ et } Q_I(t) = e^{iH_0t}Q_S(t)e^{-iH_0t}.$$

Notons qu'en représentation de Schrödinger ou en Interaction, l'opérateur H_0 du système de particules indépendantes est identique :

$$[H_0]_I = e^{iH_0t} [H_0]_S e^{-iH_0t} = H_0$$

On retrouve aussi l'équation du mouvement dans la représentation en Interaction :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} Q_I(t) = [Q_I, H_I] + i\hbar \left[\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \right]_I \quad (9.17)$$

$$\text{avec } \left[\frac{\partial Q(t)}{\partial t} \right]_I = e^{iH_0t} \frac{\partial Q_S(t)}{\partial t} e^{-iH_0t}.$$

Pour la même raison que précédemment le second terme de l'équation du mouvement sera considéré nul.

On définit un opérateur d'évolution en temps $U_I(t, t')$ tel que :

$$|\psi(t)\rangle_I = U_I(t, t')|\psi(t')\rangle_I \quad (9.18)$$

On montre [44] alors à partir de l'équation de Tomonaga-Schwinger, semblable à l'équation de Schrödinger et fonction du potentiel d'interaction

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = V_I |\psi(t)\rangle_I \quad (9.19)$$

$$\text{avec } H_I(t) - H_0(t) = V_I(t) = e^{iH_0t} V_S e^{-iH_0t},$$

l'un des résultats essentiels de cette section :

$$U_I(t, t') = \exp \left[-i \int_t^{t'} V_I(\tau) d\tau \right]$$

Grâce à la représentation d'interaction il est possible de « brancher » une perturbation sur le système et de sonder son effet sur le système au travers de sa fonction de Green.

9.3 Introduction à la fonction de Green à 1 corps

De manière générale dans un cas simple, la fonction de Green est un objet mathématique qui permet de résoudre une équation différentielle du type :

$$Op \Psi(x) = f(x) \quad (9.20)$$

avec Op opérateur différentiel linéaire.

Étant donné 9.20, on peut trouver une fonction G qui résout :

$$Op G(x) = \delta(x) \quad (9.21)$$

$G(x)$ est appelée fonction de Green, et est telle que

$$\int G(x-y)f(y)dy = \Psi(x) \quad (9.22)$$

Démonstration : En insérant la relation 9.22 dans l'équation 9.20 on a :

$$Op \int G(x-y)f(y)dy = Op\Psi(x)$$

alors

$$\int \delta(x-y)f(y)dy = Op\Psi(x)$$

on retrouve bien

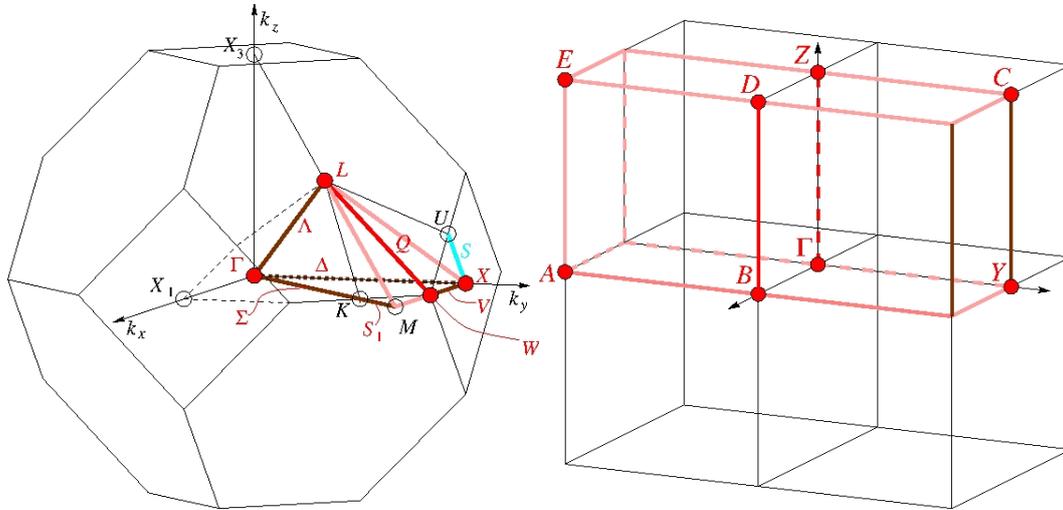
$$f(x) = Op\Psi(x)$$

Remarque : Il existe plusieurs fonctions de Green associées au système 9.21, les conditions aux limites permettent de la définir de façon unique.

9.4 Cristal et zone de Brillouin

Zone de Brillouin pour la classe cristalline (m -3 mF), type maille diamant, et pour la classe cristalline 2/mP, monoclinique.¹

1. http://www.cryst.ehu.es/cryst/get_kvec.html



9.5 Charge d'espace

Dans la zone de charge d'espace $\frac{dE(x)}{dx} = \frac{N_d}{\epsilon_{sc}} \Rightarrow E(x) = -\frac{N_d}{\epsilon_{sc}}(W - x)$, $E(x)$ nul hors de la zone de charge d'espace dans le semiconducteur.

$$V(x) = \frac{N_d}{\epsilon_{sc}}(Wx - \frac{1}{2}x^2)$$

avec $V(x)$ courbure de bandes dans le semiconducteur, $\epsilon = \kappa * \epsilon_0$ où κ est la constante diélectrique du matériau et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

$$eV(x) = \Delta\epsilon(x) = e \frac{N_d}{\kappa\epsilon_0} (Wx - \frac{1}{2}x^2)$$

Finalement

$$\Delta\epsilon(W) = e \frac{N_d}{\kappa\epsilon_0} \frac{1}{2} W^2$$

D'où (dans le système d'unité atomique, entre autres $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$)

$$W = \sqrt{\frac{1}{2\pi N_d} \kappa \Delta\epsilon(W)}$$

comme $Q_{sc} = -N_d \times W$ on retrouve l'expression 6.4.

Application numérique :

$$V_d = 1,12V \Rightarrow \Delta\epsilon = 0,0412Ha$$

$$N_d = 10^{16} cm^{-3} = 1,48 * 10^{-9} bohrs^{-3}$$

Donc

$$W = 7261bohrs = 0,38\mu m$$

Bibliographie

- [1] Jaan Aarik, Aleks Aidla, Hugo Mandar, Vaino Sammelselg, and Teet Uustare. Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, 220(1-2) :105–113, 2000.
- [2] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Chen, X. Shi, and S. A. Campbell. Internal photoemission of electrons and holes from (100)si into hfo[sub 2]. *Applied Physics Letters*, 81(6) :1053–1055, 2002. doi : 10.1063/1.1495088.
- [3] J. L. Alay and M. Hirose. The valence band alignment at ultrathin sio[sub 2]/si interfaces. *Journal of Applied Physics*, 81(3) :1606–1608, 1997. doi : 10.1063/1.363895.
- [4] Garcia Alberto. Atom.
- [5] M. Amiotti, E. Bellandi, A. Borghesi, A. Piaggi, G. Guizzetti, F. Nava, and G. Queirolo. Influence of annealing temperature on structural, electrical and optical properties of wsi2. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 54(2) :181–184, Feb 1992. doi : 10.1103/PhysRevB.73.115330.
- [6] R.L. Anderson. Experiments on ge-gaas heterojunctions. *Solid State Electron.*, 5(5) : 341, Sept 1962. doi : doi :10.1016/0038-1101(62)90115-6.
- [7] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J.M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *physica status solidi (b)*, 215(1) :809–817, Sept. 1999. doi : 10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215 :1<809 : :AID-PSSB809>3.0.CO ;2-0.
- [8] John Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.*, 71(10) :717–727, May 1947. doi : 10.1103/PhysRev.71.717.
- [9] F. Bloch. Uber die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Phys.*, 52 :555, 1928.
- [10] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953–17979, December 1994. doi : 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [11] Angelo Bongiorno, Alfredo Pasquarello, Mark S. Hybertsen, and L. C. Feldman. Transition structure at the si(100) – sio₂ interface. *Phys. Rev. Lett.*, 90(18) :186101, May 2003. doi : 10.1103/PhysRevLett.90.186101.
- [12] Angelo Bongiorno, Alfredo Pasquarello, Mark S. Hybertsen, and L. C. Feldman. Ion scattering simulations of the si(100)-sio[sub 2] interface. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(7) :075316, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.74.075316.
- [13] Francois Bottin, Stephane Leroux, Andrew Knyazev, and Gilles Zerah. Large scale ab initio calculations based on three levels of parallelization, 2007.

- [14] Fabien Bruneval. *Exchange and Correlation in the Electronic Structure of Solids, from Silicon to Cuprous Oxide : GW Approximation and beyond*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2005.
- [15] Fabien Bruneval, Nathalie Vast, and Lucia Reining. Effect of self-consistency on quasiparticles in solids. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(4) :045102, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.74.045102.
- [16] Ryszard Buczko, Stephen J. Pennycook, and Sokrates T. Pantelides. Bonding arrangements at the *si - sio2* and *sic - sio2* interfaces and a possible origin of their contrasting properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84(5) :943–946, Jan 2000. doi : 10.1103/PhysRevLett.84.943.
- [17] A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. F. Okorn-Schmidt, and T. Zabel. Physical and electrical characterization of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films. *Journal of Applied Physics*, 90(12) :6466–6475, 2001. doi : 10.1063/1.1417991.
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, Aug 1980. doi : 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [19] K. Cho. First principles modeling of high-k gate dielectric materials. *Computational Materials Science*, 23 :43–47, Apr 2002.
- [20] K. Choi, P. Lysaght, H. Alshareef, C. Huffman, H.C. Wen, R. Harris, H. Luan, P.Y. Hung, C. Sparks, M. Cruz, K. Matthews, P. Majhi, and B.H. Lee. Growth mechanism of tin film on dielectric films and the effects on the work function. *Thin Solid Films*, 486(1-2) :141–144, 2005.
- [21] A.M. Cowley and S.M. Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *J. of Appl. Phys.*, 36(10) :3212, Oct 1965.
- [22] K. Dabertrand. *Croissance de Diélectrique à Forte Permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO2*. PhD thesis. effectuée au CEA/Léti.
- [23] A.A. Demkov. Investigating alternative gate dielectrics : A theoretical approach. *Phys. stat. sol. (b)*, 226(1) :57–67, 2001.
- [24] Th. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, and J. G. Angyan. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(19) :3833–3874, 1999.
- [25] R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, V.L. Rideout, E. Bassous, and A.R. LeBlanc. Design of ion-implanted mosfet’s with very small physical dimensions. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, 9(5) :256–268, Oct 1974. ISSN 0018-9200.
- [26] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [27] C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Theoretical maps of work-function anisotropies. *Phys. Rev. B*, 65(4) :045401, Dec 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.65.045401.

- [28] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602, 1927.
- [29] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.
- [30] F. Fillot, T. Morel, S. Minoret, I. Matko, S. Maitrejean, B. Guillaumot, B. Chenevier, and T. Billon. Investigations of titanium nitride as metal gate material, elaborated by metal organic atomic layer deposition using tdmata and nh₃.
- [31] V. Fock. Näherungsmethod zur losung des quanten-mechanischen mehrkörperprobleme. *Z. Phys.*, 61 :126, 1930.
- [32] Leonardo R.C. Fonseca and A.A. Knizhnik. First-principles calculation of the tin effective work function on sio₂ and on hfo₂. *Phys. Rev. B*, 74 :195304, Nov 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.74.195304.
- [33] Fontaine-Vive. *to be published*, 2008.
- [34] M. Fuchs and M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119 :67–98, August 1999.
- [35] C. Gaumer. Caractérisation physico-chimique et optique de stacks de grille. présentation orale au Léti, 2007.
- [36] J. L. Gavartin and A. L. Shluger. Modeling hfo₂/sio₂/si interface. *Micron*, 38(9-10) :2412–2415, 2007. ISSN 0167-9317. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.mic.2007.04.102>.
- [37] R. W. Godby and R. J. Needs. Metal-insulator transition in kohn-sham theory and quasiparticle theory. *Phys. Rev. Lett.*, 62(10) :1169–1172, Mar 1989. doi : 10.1103/PhysRevLett.62.1169.
- [38] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Phys. Rev. Lett.*, 56(22) : 2415–2418, Jun 1986. doi : 10.1103/PhysRevLett.56.2415.
- [39] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37(17) :10159–10175, Jun 1988. doi : 10.1103/PhysRevB.37.10159.
- [40] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25 :478–492, 2002.
- [41] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, F. Detraux, M. Fuchs, L. Sindic, G. Zerah, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, and D.R. Hamann. A brief introduction to the abinit software package. *Zeit. Kristallogr.*, 220 :558–562, 2005.

- [42] Xavier Gonze, Roland Stumpf, and Matthias Scheffler. Analysis of separable potentials. *Phys. Rev. B*, 44(16) :8503–8513, Oct 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.8503.
- [43] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991.
- [44] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991. Chapter 14.
- [45] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991. Chapter 15.
- [46] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991. Chapter 16.
- [47] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991. Chapter 2.
- [48] E.K.U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, 1991. Chapter 4.
- [49] Y. Guldner, G. Bastard, J. P. Vieren, M. Voos, J. P. Faurie, and A. Million. Magneto-optical investigations of a novel superlattice : Hgte-cdte. *Phys. Rev. Lett.*, 51(10) : 907–910, Sep 1983. doi : 10.1103/PhysRevLett.51.907.
- [50] M. H. Hakala, A. S. Foster, J. L. Gavartin, P. Havu, M. J. Puska, and R. M. Nieminen. Interfacial oxide growth at silicon/high-k oxide interfaces : First principles modeling of the si–hfo[₂] interface. *Journal of Applied Physics*, 100(4) :043708, 2006. doi : 10.1063/1.2259792.
- [51] W. A. Harrison. New tight-binding parameters for covalent solids obtained using louie peripheral states. *Phys. Rev. B*, 24(10) :5835–5843, Nov 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.24.5835.
- [52] Walter A. Harrison. Elementary theory of heterojunctions. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 (4) :1016–1021, Jul 1977.
- [53] Walter A. Harrison. Theory of band line-ups. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3(4) :1231–1238, Mar 1985.
- [54] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 111, 426, 1928.
- [55] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Phys. Rev. B*, 58(7) :3641–3661, Aug 1998.
- [56] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139(3A) :A796–A823, Aug 1965. doi : 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [57] Lars Hedin. On correlation effects in electron spectroscopies and the gw approximation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(42) :R489–R528, 1999.

-
- [58] Volker Heine. Theory of surface states. *Phys. Rev.*, 138(6A) :A1689–A1696, Jun 1965. doi : 10.1103/PhysRev.138.A1689.
- [59] F. Herman and R. V. Kasowski. Electronic structure of defects at si/sio₂ interfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(3) :395–401, 1981. doi : 10.1116/1.571071.
- [60] K. Hirose, K. Sakano, H. Nohira, and T. Hattori. Valence-band offset variation induced by the interface dipole at the *sio₂/si(111)* interface. *Phys. Rev. B*, 64(15) :155325, Sep 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.64.155325.
- [61] M.-Y. Ho, H. Gong, G. D. Wilk, B. W. Busch, M. L. Green, P. M. Voyles, D. A. Muller, M. Bude, W. H. Lin, A. See, M. E. Loomans, S. K. Lahiri, and Petri I. Raisanen. Morphology and crystallization kinetics in hfo₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 93(3) :1477–1481, 2003. doi : 10.1063/1.1534381.
- [62] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [63] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. First-principles theory of quasiparticles : Calculation of band gaps in semiconductors and insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 55(13) : 1418–1421, Sep 1985. doi : 10.1103/PhysRevLett.55.1418.
- [64] John E. Jaffe, Rafał A. Bachorz, and Maciej Gutowski. Low-temperature polymorphs of zro₂ and hfo₂ : A density-functional theory study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72(14) :144107, 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.72.144107.
- [65] J. H. Je, D. Y. Noh, H. K. Kim, and K. S. Liang. Preferred orientation of tin films studied by a real time synchrotron x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 81(9) : 6126–6133, 1997. doi : 10.1063/1.364394.
- [66] Pei-Chuen Jiang, Jen-Sue Chen, K. H. Cheng, T. J. Hu, K. B. Huang, and F. S. Lee. Investigation on the work function of tungsten and thermal stability of w/sio₂/si, w/sion/si and w/hfo₂/si gate stacks. *MRS Spring Meeting Proceedings, Gate Stack Scaling – Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications*, 917E(12-01), 2006.
- [67] Pei-Chuen Jiang, Yi-Sheng Lai, and J.S. Chen. Dependence of crystal structure and work function of wn_x films on the nitrogen content. *Applied Physics Letters*, 89 (12) :122107, 2006. doi : 10.1063/1.2349313.
- [68] H. Jones, N. F. Mott, and H. W. B. Skinner. A theory of the form of the x-ray emission bands of metals. *Phys. Rev.*, 45(6) :379–384, Mar 1934. doi : 10.1103/PhysRev.45.379.
- [69] Javier Junquera, Morrel H Cohen, and Karin M Rabe. Nanoscale smoothing and the analysis of interfacial charge and dipolar densities. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(21) :213203 (34pp), 2007.
- [70] Hiroyuki Kageshima and Kenji Shiraishi. Theoretical study of the band offset at silicon-oxide/silicon interfaces with interfacial defects. *Surface Science*, 407(1-3) :133–139, 1998.

- [71] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. 2005. Univ. of California, Berkeley.
- [72] D.M. Kleinman, L. Bylander. Einführung in die quantumchemie. *Franz Duetsche, Leipzig*, 1937.
- [73] Leonard Kleinman. Comment on the average potential of a wigner solid. *Phys. Rev. B*, 24(12) :7412–7414, Dec 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.24.7412.
- [74] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20) :1425–1428, May 1982. doi : 10.1103/PhysRevLett.48.1425.
- [75] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [76] Anatoli Korkin, J. C. Greer, Gennadi Bersuker, Valentin V. Karasiev, and Rodney J. Bartlett. Computational design of si/sio₂ interfaces : Stress and strain on the atomic scale. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(16) : 165312, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.73.165312.
- [77] S.P. Kowalczyk, J.T Cheung, E.A. Kraut, and R.W. Grant. *Phys. Rev. Lett.*, 56(15) : 1605, Apr 1986.
- [78] Atsushi Kuriyama, Olivier Faynot, Laurent Brevard, Amelie Tozzo, Laurence Clerc, Simon Deleonibus, Jerome Mitard, Vincent Vidal, Sorin Cristoloveanu, and Hiroshi Iwai. Work function investigation in advanced metal gate-hfo₂-sio₂ systems with bevel structures. *Solid-State Device Research Conference, 2006. ESSDERC 2006. Proceeding of the 36th European*, pages 109–112, Sept. 2006. ISSN 1930-8876. doi : 10.1109/ESSDER.2006.307650.
- [79] S. Kurtin, T. C. McGill, and C. A. Mead. Fundamental transition in the electronic nature of solids. *Phys. Rev. Lett.*, 22(26) :1433–1436, Jun 1969. doi : 10.1103/PhysRevLett.22.1433.
- [80] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume 17 of *New Series Group III*. Springer, New-York, 1982. Pt A.
- [81] Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert. *Tungsten : Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*.
- [82] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, and P. E. Blochl. Implementation of an all-electron gw approximation based on the projector augmented wave method without plasmon pole approximation : Application to si, sic, alas, inas, nah, and kh. *Phys. Rev. B*, 67(15) : 155208, Apr 2003. doi : 10.1103/PhysRevB.67.155208.
- [83] A. Tomaszewski P.E. Pereira A.S. Leger, J.M. Atouf. Pressure-induced phase transitions and volume changes in hfo₂ up to 50 gpa. *Phys. Rev. B*, 48(1) :93–97, Jul 1993.
- [84] C. Leroux and J. Mittard. Characterization and modeling of hysteresis phenomena in high-k dielectrics. *IEDM Tech. Dig*, pages 737–740, 2004.

-
- [85] Harry J. Levinson, F. Greuter, and E. W. Plummer. Experimental band structure of aluminum. *Phys. Rev. B*, 27(2) :727–747, Jan 1983. doi : 10.1103/PhysRevB.27.727.
- [86] Mel Levy, John P. Perdew, and Viraht Sahni. Exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system. *Phys. Rev. A*, 30(5) :2745–2748, Nov 1984. doi : 10.1103/PhysRevA.30.2745.
- [87] Peteris Livins and S. E. Schnatterly. Shakeup in soft-x-ray emission. i. the low-energy tail. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6731–6741, Apr 1988. doi : 10.1103/PhysRevB.37.6731.
- [88] Steven G. Louie, Sverre Froyen, and Marvin L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26(4) :1738–1742, Aug 1982. doi : 10.1103/PhysRevB.26.1738.
- [89] J.K. Leger J.M. Haines J. Lowther, J.E. dewhurst. Relative stability of zro2 and hfo2 structural phases. *Phys. Rev. B*, 60(21) :14485–14487, Dec 1999.
- [90] M. Marlo and V. Milman. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B*, 62(4) : 2899–2907, Jul 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.2899.
- [91] Henry Matthieu. *Physique des Semiconducteurs et des composants de l'électronique*. Dunod, 2004.
- [92] Richard D. Mattuck. *A Guide to Feynman diagram in the Many Body Problem*. Courier Dover Publications, 1992. Chapter 4.
- [93] Richard D. Mattuck. *A Guide to Feynman diagram in the Many Body Problem*. Courier Dover Publications, 1992. Chapter 7.
- [94] Francesco Mauri, Alfredo Pasquarello, Bernd G. Pfrommer, Young-Gui Yoon, and Steven G. Louie. Si-o-si bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles ²⁹si nmr analysis. *Phys. Rev. B*, 62(8) :R4786–R4789, Aug 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.R4786.
- [95] G. Mazaleyrat, A. Esteve, L. Jeloica, and M. Djafari-Rouhani. *Computational Materials Science*, 33 :74–82, 2005.
- [96] J.O McCaldin and T.C. McGill. *J. Vac. Sci. Techol.*, 13 :802, 1976.
- [97] J. Mitard. *Etude des propriétés électriques d'empilements High-K/grille métal en vue de leur intégration dans les dispositifs CMOS sub-45nm*. PhD thesis, INPG, Avr 2007. effectuée au CEA/Leti/D2NT/LSCDP.
- [98] S. Monaghan, J. C. Greer, and S. D. Elliott. Atomic scale model interfaces between high-k hafnium silicates and silicon. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(24) :245304, 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.75.245304.
- [99] W. Mönch. Role of virtual gap states and defects in metal-semiconductor contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 58(12) :1260–1263, Mar 1987. doi : 10.1103/PhysRevLett.58.1260.
- [100] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188–5192, June 1976. doi : 10.1103/PhysRevB.13.5188.

- [101] N. F. Mott. Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34 :568, 1938.
- [102] Atashi B. Mukhopadhyay, Javier F. Sanz, and Charles B. Musgrave. First-principles calculations of structural and electronic properties of monoclinic hafnia surfaces. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(11) :115330, 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.73.115330.
- [103] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 399 : 758–761, June 1999.
- [104] John E. Northrup, Mark S. Hybertsen, and Steven G. Louie. Quasiparticle excitation spectrum for nearly-free-electron metals. *Phys. Rev. B*, 39(12) :8198–8208, Apr 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.39.8198.
- [105] U. C. Oh and Jung Ho Je. Effects of strain energy on the preferred orientation of tin thin films. *Journal of Applied Physics*, 74(3) :1692–1696, 1993. doi : 10.1063/1.355297.
- [106] K. Ohmori, T. Chikyow, T. Hosoi, H. Watanabe, K. Nakajima, T. Adachi, A. Ishikawa, Y. Sugita, Y. Nara, Y. Ohji, K. Shiraishi, K. Yamabe, and K. Yamada. Wide controllability of flatband voltage by tuning crystalline microstructures in metal gate electrodes. *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International*, pages 345–348, 10-12 Dec. 2007. doi : 10.1109/IEDM.2007.4418942.
- [107] Anne-Marie Papon, Stéphane Allegret, Guy Rolland, and François Martin. Wnx metal gate for advanced technology. structural tem analysis. In *Proceedings : Congrès international de Microscopie IMC16, Sapporo, Japon*, page 1145, september 2006.
- [108] Alfredo Pasquarello, Mark S. Hybertsen, and Roberto Car. Comparison of structurally relaxed models of the $si(001) - sio_2$ interface based on different crystalline oxide forms. *Appl. Surf. Sci.*, 104 :317, 1996.
- [109] P. W. Peacock and J. Robertson. Bonding, energies, and band offsets of $si - zro_2$ and hfo_2 gate oxide interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 92(5) :057601, Feb 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.92.057601.
- [110] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10) :5048–5079, May 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [111] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13244–13249, Jun 1992. doi : 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [112] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865–3868, Oct 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [113] P-Y. Prodhomme, P. Blaise, F. Fontaine-Vive, J. Even, and Marius Orlowski. Atomistic of metal/high-k interface. *Simulation of semiconductors processes and devices 2007 (SISPAD)*, pages 437–440, 2007.

-
- [114] R. Punthenkovilakam and Jane P. Chang. An accurate determination of barrier heights at the hfo2/si interfaces. *Journal of Applied Physics*, 96(5) :2701–2707, Sept 2004.
- [115] Ragesh Puthenkovilakam and Jane P. Chang. An accurate determination of barrier heights at the hfo[sub 2]/si interfaces. *Journal of Applied Physics*, 96(5) :2701–2707, 2004. doi : 10.1063/1.1778213.
- [116] L. E. Ramos, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Quasiparticle band structures and optical spectra of β -cristobalite *sio*₂. *Phys. Rev. B*, 69(8) :085102, Feb 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.69.085102.
- [117] J. J. Rehr and W. Kohn. Impurity states between two bands. *Phys. Rev. B*, 9(4) : 1981–1983, Feb 1974. doi : 10.1103/PhysRevB.9.1981.
- [118] J. J. Rehr and W. Kohn. Wannier functions in crystals with surfaces. *Phys. Rev. B*, 10(2) :448–455, Jul 1974. doi : 10.1103/PhysRevB.10.448.
- [119] H. Reisinger, O. Blank, W. Heinrigs, Mulhoff, Gustin, and Schlunder. Analysis on nbt degradation and recovery behavior on ultra fast vt-measurements. *IEEE 44th Annual International Reliability Physics Symposium*, page 448, 2006.
- [120] John Robertson. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(3) :1785–5691, May/June 2000.
- [121] Michael Rohlfing, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Quasiparticle band structure of cds. *Phys. Rev. Lett.*, 75(19) :3489–3492, Nov 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.3489.
- [122] R. Russel. Zr - hf systems. *J. Appl. Phys.*, 24 :232, 1953.
- [123] S.B. Samavedam, L.B. La, P.J. Tobin, B. White, C. Hobbs, L.R.C. Fonseca, A.A. Demkov, J. Schaeffer, E. Luckowski, A. Martinez, M. Raymond, D. Triyoso, D. Roan, V. Dhandapani, R. Garcia, S.G.H. Anderson, K. Moore, H.H. Tseng, C. Capasso, O. Ade-tutu, D.C. Gilmer, W.J. Taylor, R. Hegde, and J. Grant. Fermi level pinning with sub-monolayer meox and metal gates [mosfets]. *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, pages 13.1.1–13.1.4, 8-10 Dec. 2003. doi : 10.1109/IEDM.2003.1269286.
- [124] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40(6) :3979–3995, Aug 1989. doi : 10.1103/PhysRevB.40.3979.
- [125] S. Sayan, E. Garfunkel, and S. Suzer. Soft x-ray photoemission studies of the hfo[sub 2]/sio[sub 2]/si system. *Applied Physics Letters*, 80(12) :2135–2137, 2002. doi : 10.1063/1.1450049.
- [126] S. Sayan, T. Emge, E. Garfunkel, X. Zhao, L. Wielunski, R.A. Bartynski, D. Vanderbilt, J.S. Suehle, S. Suzer, and M. Banaszak-Holl. Band alignment issues related to hfo2/sio2/p-si gate stacks. *Journal of Applied Physics*, 96(12) :7485, Dec 2004. doi : 10.1063/1.1803107.
- [127] W. Schottky. Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26(52) :843, Jun 1938. doi : 10.1007/BF01774216.

- [128] R. Shaltaf, G.M. Rignanèse, X. Gonze, G. Feliciano, and A. Pasquarello. Band offsets at the si/sio₂ interface from many body perturbation theory. *to be published, PRL*, 2008.
- [129] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse. Accurate quasiparticle spectra from self-consistent gw calculations with vertex corrections. *Physical Review Letters*, 99(24) : 246403, 2007. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.246403.
- [130] William Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.*, 56(4) :317–323, Aug 1939. doi : 10.1103/PhysRev.56.317.
- [131] J.M. Soler, O. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(2745) :2745–2779, March 2002.
- [132] I. Tamm. *Physik. Zeits. Sowjetunion*, 1 :733, 1932.
- [133] S. Tang, R. M. Wallace, A. Seabaugh, and D. King-Smith. Evaluating the minimum thickness of gate oxide on silicon using first-principles method. *Applied Surface Science*, 135 :137–142, 1998.
- [134] J. Tersoff. Theory of semiconductor heterojunctions : The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B*, 30(8) :4874, Oct 1984.
- [135] J. Tersoff. Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Phys. Rev. Lett.*, 52(6) :465–468, Feb 1984. doi : 10.1103/PhysRevLett.52.465.
- [136] J. Tersoff. Band lineups at ii-vi heterojunctions : Failure of the common-anion rule. *Phys. Rev. B*, 56(25) :2755, Jun 1986.
- [137] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 : 542, 1927.
- [138] N. Troullier and Martins José Luis. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3) :1993–2005, Jan 1991.
- [139] Raymond T. Tung. Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 64(20) :205310, Nov 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.64.205310.
- [140] B. R. Tuttle. Theoretical investigation of the valence-band offset between si(001) and sio₂. *Phys. Rev. B*, 70(12) :125322, Sep 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.70.125322.
- [141] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the si/ge system. *Phys. Rev. B*, 34(8) :5621–5634, Oct 1986. doi : 10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [142] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892–7895, Apr 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [143] Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous. Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown sio₂ films. *Phys. Rev. B*, 19(6) :3107–3117, Mar 1979. doi : 10.1103/PhysRevB.19.3107.

-
- [144] Shang-Lin Weng. Formation of ws_i_2 at the si-w(110) interface. *Phys. Rev. B*, 29(4) : 2363–2365, Feb 1984. doi : 10.1103/PhysRevB.29.2363.
- [145] Jörgen Westlinder, Gustaf Sjöblom, and Jörgen Olsson. Variable work function in mos capacitors utilizing nitrogen-controlled tinx gate electrodes. *Microelectron. Eng.*, 75(4) : 389–396, 2004. ISSN 0167-9317. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2004.07.061>.
- [146] J. Widiez, M. Vinet, B. Guillaumot, X. Garros, S. Minoret, T. Poiroux, O. Weber, L. Thevenod, P. Holliger, B. Previtali, V. Barral, K.S. Ali cherif, P. Grosgeorges, A. Toffoli, S. Maitrejean, M. Casse, F. Martin, D. Lafond, O. Faynot, M. Mouis, and S. Deleonibus. Impact of wsix metal gate stoichiometry on fully depleted soi mosfets electrical properties. *VLSI Technology, Systems, and Applications, 2006 International Symposium on*, pages 1–2, April 2006. doi : 10.1109/VTSA.2006.251092.
- [147] J. Widiez, M. Vinet, B. Guillaumot, T. Poiroux, D. Lafond, P. Holliger, O. Weber, V. Barral, B. Previtali, F. Martin, M. Mouis, and S. Deleonibus. Fully depleted soi mosfets with wsix metal gate on hfo2 gate dielectric. *International SOI Conference, 2006 IEEE*, pages 161–162, Oct. 2006. ISSN 1078-621X. doi : 10.1109/SOI.2006.284487.
- [148] Tomonari Yamamoto, Masahiro Kawate, Hiroyuki Hasegawa, and Tetsuya Suzuki. Effects of nitrogen concentration on microstructures of wnx films synthesized by cathodic arc method. *Surface and Coatings Technology*, 193 :372–374, 2005.
- [149] Yee-Chia Yeo, Tsu-Jae King, and Chenming Hu. Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7266–7271, 2002. doi : 10.1063/1.1521517.
- [150] Marvin L. Louie Steven G. Tomànek D. Hybertsen Mark S. Zhang, S.B. Cohen. Quasiparticle band offset at the (001) interface and band gaps in ultrathin superlattices of gaas-alas heterojunctions. *Physical Review B*, 41(14) :10058–10067, May 1990.
- [151] J P Zhao, X Wang, Z Y Chen, S Q Yang, T S Shi, and X H Liu. Overall energy model for preferred growth of tin films during filtered arc deposition. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(1) :5–12, 1997.