

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par

**Mireille LONTSI FOMENA**

Ingénieur de l'Institut Supérieur des Matériaux du Mans

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

## **ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS DES OXYDES DIELECTRIQUES**

---

Soutenue le 11 décembre 2008

Après avis de :

Mme Marie-Bernadette LEPETIT (Directeur de Recherche)  
M. Werner PAULUS (Professeur)

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Serge BLONKOWSKI, Docteur, STMicroelectronics Crolles  
M. Claude DELMAS, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1  
M. Jean-Pierre DOUMERC, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux 1  
Mme Marie-Bernadette LEPETIT, Directeur de Recherche, CRISMAT Caen  
M. Fabrice MAUVY, Professeur, Université de Bordeaux 1  
M. Werner PAULUS, Professeur, Université de Rennes 1  
M. Antoine VILLESUZANNE, Chargé de Recherche, Université Bordeaux 1

Examineur  
Président  
Examineur  
Rapporteur  
Examineur  
Rapporteur  
Invité

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par

**Mireille LONTSI FOMENA**

Ingénieur de l'Institut Supérieur des Matériaux du Mans

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

## **ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS DES OXYDES DIELECTRIQUES**

---

Soutenue le 11 décembre 2008

Après avis de :

Mme Marie-Bernadette LEPETIT (Directeur de Recherche)  
M. Werner PAULUS (Professeur)

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Serge BLONKOWSKI, Docteur, STMicroelectronics Crolles  
M. Claude DELMAS, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1  
M. Jean-Pierre DOUMERC, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux 1  
Mme Marie-Bernadette LEPETIT, Directeur de Recherche, CRISMAT Caen  
M. Fabrice MAUVY, Professeur, Université de Bordeaux 1  
M. Werner PAULUS, Professeur, Université de Rennes 1  
M. Antoine VILLESUZANNE, Chargé de Recherche, Université Bordeaux 1

Examineur  
Président  
Examineur  
Rapporteur  
Examineur  
Rapporteur  
Invité



*A Gueric,*

*A mes parents,  
A mes frères et sœurs et à Sylvain,  
A mes grands-parents,*

*A mamy Odile,  
A Lysiane et Didier,  
A la mémoire de papy Marcel.*

---

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Energie de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont participé d'une manière ou d'une autre à son accomplissement :

Je souhaite tout d'abord exprimer toute ma gratitude à M. Claude Delmas, Directeur de l'institut pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Mme Marie-Bernadette Lepetit, Directrice de Recherche au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux de Caen et M. Werner Paulus, Professeur à l'Université de Rennes 1 et chercheur au Laboratoire des Sciences Chimiques d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Merci pour le temps passé et l'intérêt accordé à la lecture de ce manuscrit ainsi que pour vos conseils qui ont contribué à parfaire ce travail.

Je souhaite aussi remercier M. Fabrice Mauvy, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour toutes les discussions que nous avons échangées sur les notions de coefficients de diffusion.

Cette thèse a été financée par une BDI CNRS - STMicroelectronics à Crolles. Je tiens ici à exprimer mes plus sincères remerciements à Serge Blonkowski et Daniel Bensahel qui ont suivi de près les avancées de ce travail et qui, grâce à leur vision de professionnels, m'ont permis de mieux cerner les attentes industrielles vis-à-vis de la problématique de la diffusion lors de la mise en œuvre des CMOS.

J'adresse également mes sincères remerciements à M. Michel Pouchard, Professeur Émérite de l'Université de Bordeaux 1, pour les discussions que nous avons échangées sur la problématique du phénomène de transferts de charges et de polarisabilité durant la diffusion de l'oxygène dans les oxydes.

Je remercie M. Jean-Claude Grenier, Directeur de Recherche et directeur du groupe « Energie - Hydrogène, Piles à Combustible, Thermoélectriques » au sein duquel j'ai réalisé ce travail de thèse.

Un immense merci à mes deux « mentors » qui m'ont guidée, éclairée et ont su m'insuffler l'énergie nécessaire pour mener à bien ce travail de recherche durant ces trois années ; il s'agit de Jean-Pierre Doumerc et Antoine Villesuzanne avec lesquels j'ai pris énormément de plaisir à travailler.

Jean-Pierre merci pour toutes les discussions échangées sur les concepts de la chimie du solide des oxydes « high- $\kappa$  » et pour m'avoir encouragée à participer à des conférences nationales et internationales me permettant ainsi de tisser d'importantes relations scientifiques.

Antoine, tu as contribué très activement à ma formation au calcul de structures électroniques et à l'analyse topologique de la densité électronique ; tu m'as inculqué les notions de patience, de persévérance et de rigueur dans l'obtention et l'analyse des résultats. Tu as été présent et disponible dans les bons et les moins bons moments. Pour tout cela Antoine, je te dis simplement merci!

---

*Je tiens également à remercier Christine Frayret pour les discussions échangées sur les codes de calcul VASP et WIEN2k, et pour tous tes messages d'encouragements.*

*Je souhaite remercier vivement le pôle M3PEC de l'Université Bordeaux 1 et plus particulièrement M. Samir Matar pour les importants moyens informatiques mis ma disposition durant ces trois années de thèse.*

*Avant d'être une aventure scientifique, tout travail de recherche est d'abord une aventure humaine, c'est pour cela que je ne saurai terminer sans remercier l'ensemble des membres du groupe 1 de l'institut, à savoir :*

*Maxou (p'tit coach), tu as été là du début à la fin pour me coacher et me soutenir. Nos virées « volvic » vont me manquer!*

*Tatia, merci pour ta bonne humeur communicative qui a su me booster lorsque j'étais en baisse de régime, surtout ne change pas.*

*Romain !!!*

*Alexis, les Chocobons étaient trop bons!*

*Cécile, Burck ou pas le 03 Février?*

*Florent, rase toi plus souvent STP et prends bien soin de mon frigo et de ma machine à laver ☺*

*Seb, au final t'étais pas si « chiant » que ça!*

*Julian, ton chant mélodieux dans les couloirs du labo me manquera.*

*Sabine, Julien et Anaëlle, ce fût un réel plaisir de partager quelques bribes de « couper-décaler » avec vous. Je suis impatiente de voir les premiers pas de danse d'Anaëlle.*

*Claire, David, Miqa, Alain, Jean-Marc, Françoise, Shiva, Stefan, Olivier, Tian... Merci à vous tous pour les bons moments passés à vos côtés.*

*Un grand merci à tout le personnel de l'ICMCB (permanents et non-permanents) pour leur encouragements, et soutien tout au long de ces trois belles années et sans qui ce travail n'aurait peut-être pas vu le jour : Elias « latorche » Castel, Rodolphe Decourt, Sandrine Quillateau, Stéphane Toulon, Catherine Ellisade, Carole Malburet, Christine Sanz, Gérard Lebreton, Bernard Lestienne, Sylvie Létard, Virginie Cosseron, Bernard Clavel, Jacques Domingie, Daniel Chotteau, Alain Larroche, Eric Lebraud, Joël Villot, Marie-France Brosed,...*

*Enfin, un merci tout particulier à Ophélie et Ludo, à Cypou, à tous les membres de la famille Batard et Olivier qui m'ont soutenus durant ces trois années ainsi qu'à Hervé, Brice, Ingrid, Leila, Isa, Aude et Maxime, Eric-William, Noé, Vincent, p'tit Seb et Céline, Mati, Balki, Arno, Merlin, Karly, Francky,...*  
*pour leur amitié sans faille.*

---

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>5</b>
------------------------------	----------

<b>CHAPITRE 1 : TRANSISTORS MOS ET PROBLEMATIQUE DE MINIATURISATION</b>	<b>11</b>
---	-----------

Introduction	15
1.1. Généralités	16
1.1.1. Transistor MOS : historique et définition	16
1.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOS	17
1.1.3. Miniaturisation des CMOS avec la silice comme oxyde de grille	20
1.2. Oxydes high- $\kappa$ et miniaturisation des CMOS	22
1.2.1. High- $\kappa$ , courant de fuite et EOT	22
1.2.2. Critères de sélection des oxydes high- $\kappa$	25
1.2.2.a. La permittivité diélectrique	26
1.2.2.b. Discontinuité et alignement des bandes par rapport au silicium	27
1.2.2.c. Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium	29
1.2.2.d. Les aspects cristallographiques	31
1.2.2.e. Les défauts	33
1.2.3. Quelques oxydes diélectriques candidats potentiels	34
1.2.3.a. $\text{HfO}_2$	34
1.2.3.b. $\text{SrTiO}_3$	34
1.2.3.c. $\text{LaAlO}_3$	35
Conclusion	36
Références bibliographiques du chapitre 1	37

<b>CHAPITRE 2 : DIFFUSION DANS LES SOLIDES ET ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA DIFFUSION DANS LES OXYDES DIELECTRIQUES</b>	<b>41</b>
---	-----------

Introduction	45
2.1. Diffusion et défauts dans les solides	46
2.1.1. Théorie de la diffusion : définitions, lois de Fick	46
2.1.2. Mécanismes élémentaires de diffusion	48

2.1.2.a. Le mécanisme d'échange direct	48
2.1.2.b. Le mécanisme d'échange cyclique	49
2.1.2.c. Le mécanisme lacunaire	49
2.1.2.d. Le mécanisme interstitiel direct	50
2.1.2.e. Le mécanisme interstitiel indirect	51
2.1.2.f. Le mécanisme interstitiel de type « dumbbell »	52
2.1.2.g. Le mécanisme « crowdion »	53
2.1.2.h. Le mécanisme de relaxation	54
2.1.2.i. Le mécanisme de diffusion ascendante	54
2.2. Défauts cristallins et diffusion	55
2.2.1. Généralités	55
2.2.2. Les défauts ponctuels dans les solides	56
2.2.3. Thermodynamique des défauts ponctuels de type lacune et coefficient de diffusion	58
2.2.3.a. Formation des lacunes	58
2.2.3.b. Migration des lacunes	60
2.2.3.c. Coefficient de diffusion	64
2.3. Etat des connaissances sur la diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques	65
2.3.1. Oxydes à structure de type perovskite et non-stœchiométrie	65
2.3.2. Etat de l'art sur les études de la diffusion dans des oxydes diélectriques	67
Conclusion	70
Références bibliographiques du chapitre 2	71

## **CHAPITRE 3 : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE ET L'ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE** 73

Introduction 77

PARTIE A. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 78

3.A.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 78

3.A.1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn 78

3.A.1.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn 78

3.A.1.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn 79

3.A.1.2. Les équations de Kohn et Sham 80

3.A.1.3. Le potentiel d'échange-corrélation _____	83
3.A.1.3.a. Approximation de la densité locale _____	84
3.A.1.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) _____	85
3.A.1.3.c. Les fonctionnelles hybrides _____	86
3.A.2. La résolution des équations de Kohn-Sham : Le cycle auto-cohérent _____	87
3.A.3. Les différentes implémentations de la DFT _____	89
3.A.3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes _____	89
3.A.3.2. Les pseudopotentiels _____	91
3.A.3.3. La méthode de type ondes planes augmentées _____	93
3.A.3.3.a. La méthode APW _____	93
3.A.3.3.b. La méthode LAPW _____	96
3.A.3.3.c. La méthode LAPW+LO _____	97
3.A.3.4. La méthode APW+lo _____	98
3.A.3.5. Bilan _____	99
 PARTIE B. ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE : LA THEORIE « ATOMS IN MOLECULES » _____	 100
3.B.1. Généralités _____	100
3.B.2. La théorie « Atoms In Molecules » _____	101
Conclusion _____	104
Références bibliographiques du chapitre 3 _____	105
 <b>CHAPITRE 4 : APPLICATION DE LA DFT A L'ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LaAlO<sub>3</sub> ET SrTiO<sub>3</sub></b> _____	 <b>107</b>
Introduction _____	111
 PARTIE A. DETERMINATION DES FACTEURS MICROSCOPIQUES GOUVERNANT LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LaAlO <sub>3</sub> ET SrTiO <sub>3</sub> _____	 112
4.A.1. Approche du problème _____	112
4.A.2. Structures étudiées et paramètres de calculs _____	117
4.A.3. Résultats et discussion _____	119
4.A.3.1. Test: optimisation du paramètre de maille _____	119
4.A.3.2. Détermination du point selle et de l'énergie d'activation _____	120

---

4.A.3.2.a. Etude de $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ ( $\delta = 1/8$ )	121
4.A.3.2.b. Etude de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	124
4.A.3.2.c. Bilan	127
4.A.3.3. Analyse topologique de la densité électronique	127
4.A.3.4. Cartes de variation de densité d'énergie (2D et 1D)	134
4.A.3.4.a. Cartes de variation de densité d'énergie potentielle	135
4.A.3.4.b. Cartes de variation de densité d'énergie totale	137
<b>PARTIE B. CALCUL PAR DFT DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS <math>\text{LaAlO}_3</math> ET <math>\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>140</b>
4.B.1. Généralités : procédure de calcul et paramètres utilisés	140
4.B.2. Résultats et discussion	141
4.B.2.1. Fréquences de vibration et de saut	141
4.B.2.2. Coefficient de diffusion	142
Conclusion	144
Références bibliographiques du chapitre 4	145
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>147</b>

---

## **INTRODUCTION GENERALE**



La réduction continue des dimensions des transistors à structures CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) conduit aujourd'hui l'industrie de la microélectronique à relever un grand défi technologique. En effet, impliquant des épaisseurs de silice de plus en plus faibles, cette réduction de taille est à l'origine de courants de fuite excessifs par effet tunnel. L'une des solutions envisagées pour remédier à ce problème est le remplacement de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) par un oxyde de plus forte permittivité diélectrique, permettant d'avoir une épaisseur physique plus grande à capacité équivalente. Cependant, le choix d'un oxyde approprié nécessite la prise en compte d'un certain nombre de critères : permittivité diélectrique élevée, compatibilité chimique avec le silicium, bandes d'énergie correctement positionnées par rapport à celles du silicium (offset  $\geq 1$  eV) et, dans le cas de l'épitaxie - ce qui permettrait d'avoir des matériaux sans défauts et une interface abrupte entre oxyde de grille et substrat -, une symétrie et des paramètres de maille cristallins en accord avec ceux du substrat en silicium.

Les études menées entre 2003 et 2005 à l'ICMCB ont abouti à la sélection d'un grand nombre de familles d'oxydes candidats à la substitution de la silice. Parmi ces familles structurales, on peut citer : NaCl, fluorine, bixbyite, pyrochore, perovskite, phases de Ruddlesden-Popper. Plus d'une soixantaine d'oxydes appartenant à ces différentes familles ont été étudiées. Pour chacun de ces oxydes, la structure cristalline a été examinée afin de juger de leur aptitude à l'épitaxie sur Si. En s'appuyant sur la théorie de la liaison chimique, des concepts de base de la chimie du solide et des calculs de structure électronique, certaines propriétés telles que les bandes interdites, la permittivité, l'alignement des bandes à l'interface oxyde/Si, etc. ont été évaluées.

Sur le plan pratique, on fait aujourd'hui appel à des oxydes d'hafnium silicatés et nitrurés, adjoints à une couche interfaciale de silice limitant ainsi l'épaisseur équivalente de  $\text{SiO}_2$ : ce sont les technologies dites « 32 nm » impliquant un composé high-K et un métal. Mais, dans l'avenir, on envisage une hétéroépitaxie directe de l'oxyde sur le silicium, avec, disparition complète de la couche interfaciale. Dans cette approche, les oxydes les plus prometteurs sont l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ) et le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ).

La stœchiométrie des oxydes dépend naturellement de la pression partielle d'oxygène et de la température. Les écarts à la stœchiométrie entraînent la formation de lacunes ou d'atomes d'oxygène interstitiels qui sont préjudiciables pour les applications de type CMOS. D'une part, la diffusion de l'oxygène vers l'interface oxyde/Si peut conduire à l'oxydation du silicium et à la formation d'une couche de silice dont la capacité est en série avec celle de la

couche d'oxyde high-K. D'autre part, la présence de défauts au sein de la couche entraîne une dégradation notable des propriétés électriques de la couche épitaxiée. Il est donc primordial de pouvoir maîtriser la migration de l'oxygène grâce à la connaissance des paramètres contrôlant la génération des défauts et l'énergie d'activation pour leur diffusion au sein des différents oxydes sélectionnés.

Plusieurs approches théoriques peuvent être envisagées, dans lesquelles on calcule par exemple l'énergie de l'état excité par lequel le système doit passer pour qu'un défaut migre d'une position cristallographique à une autre.

L'approche théorique utilisée au cours du présent travail a été récemment développée à l'ICMCB, pour l'étude de la diffusion de l'oxygène dans des conducteurs ioniques de l'oxygène (Thèse de C. Frayret). Elle est basée sur des calculs de structure électronique *ab initio* dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité associée à des méthodes d'analyse de la densité électronique tels que la théorie « Atoms in Molecules ». Elle rend compte, à l'échelle de la liaison chimique, des paramètres (polarisabilité, transferts de charges, effets stériques, etc.) qui régissent la diffusion de l'oxygène.

L'originalité de ce travail de thèse repose sur sa contribution au développement d'un nouvel outil : les cartes de densité d'énergie. Celles-ci permettent l'identification des régions de la densité électronique qui contribuent à la barrière énergétique de diffusion. Il est alors possible d'envisager l'optimisation, à l'échelle de la liaison chimique, des propriétés des matériaux. C'est en nous appuyant sur cette approche que nous avons entrepris d'apporter une meilleure compréhension à l'étude de la diffusion de l'oxygène au sein de l'aluminate de lanthane et du titanate de strontium.

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier présente le contexte scientifique et les enjeux de l'étude ainsi qu'une justification du choix des matériaux étudiés.

Le deuxième chapitre traite des aspects généraux du transport atomique dans les solides. Y sont rappelés les principes de base du phénomène de diffusion ainsi que les aspects thermodynamiques de la diffusion des défauts dans les solides. Il comporte également un état des connaissances sur la diffusion de l'oxygène dans des oxydes diélectriques.

Dans le troisième chapitre sont présentés les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les principes de la méthode d'analyse topologique dite « Atoms in Molecules » de R. F. W. Bader.

Le chapitre 4 présente d'une part les résultats obtenus avec l'utilisation des méthodes décrites au chapitre 3 pour l'étude de la diffusion dans les oxydes diélectriques  $\text{LaAlO}_3$  et

SrTiO<sub>3</sub>. D'autre part, il regroupe les résultats préliminaires du calcul des coefficients de diffusion de l'atome d'oxygène dans LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>.



---

**CHAPITRE 1 : TRANSISTORS MOS ET PROBLEMATIQUE  
DE MINIATURISATION**



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>15</b>
1.1. Généralités	16
1.1.1. Transistor MOS : historique et définition	16
1.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOS	17
1.1.3. Miniaturisation des CMOS avec la silice comme oxyde de grille	20
1.2. Oxydes high- $\kappa$ et miniaturisation des CMOS	22
1.2.1. High- $\kappa$ , courant de fuite et EOT	22
1.2.2. Critères de sélection des oxydes high- $\kappa$	25
1.2.2.a. La permittivité diélectrique	26
1.2.2.b. Discontinuité et alignement des bandes par rapport au silicium	27
1.2.2.c. Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium	29
1.2.2.d. Les aspects cristallographiques	31
1.2.2.e. Les défauts	33
1.2.3. Quelques oxydes diélectriques candidats potentiels	34
1.2.3.a. $\text{HfO}_2$	34
1.2.3.b. $\text{SrTiO}_3$	34
1.2.3.c. $\text{LaAlO}_3$	35
<b>CONCLUSION</b>	<b>36</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 1</b>	<b>37</b>



## **INTRODUCTION**

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter un état de l'art général sur la problématique de miniaturisation des transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor). Pour ce faire, nous allons procéder comme suit :

- Dans un premier temps, nous présenterons les transistors MOS et les limitations des technologies actuelles.
- Dans un deuxième temps, nous considérerons les problèmes posés par la substitution à la silice d'un oxyde à forte permittivité diélectrique. Entre autres, seront présentés les critères auxquels doivent répondre les oxydes high- $\kappa$  pour être considérés comme candidats potentiels au remplacement de la silice. Les propriétés spécifiques des oxydes high- $\kappa$  sur lesquelles s'est portée notre étude seront discutées.

## 1.1. Généralités

Un transistor est un composant semiconducteur actif fondamental, utilisé en électronique comme interrupteur commandé, pour amplifier, stabiliser une tension, ou moduler un signal<sup>1</sup>. Il a été découvert en 1947 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain<sup>1</sup>. On distingue plusieurs types de transistors, répartis en deux grandes familles : les transistors bipolaires et les transistors à effet de champ.

- Les premiers sont réalisés dans un même monocristal semiconducteur, divisé en trois régions dopées différemment (pnp ou npn) et formant deux jonctions montées en opposition avec une zone commune<sup>1,2,3</sup>. Ici, deux types de porteurs participent à la conduction : les électrons (n) et les trous (p).
- Les transistors à effet de champ correspondent à des dispositifs constitués de quatre électrodes : la source, le drain, la grille et le substrat<sup>3,4</sup>. Contrairement aux transistors bipolaires, un seul type de porteurs de charge (électrons ou trous) participe à la conduction<sup>3,4,5</sup>. De plus, le mode de conduction est surfacique, à l'opposé des transistors bipolaires où l'on assiste plutôt à une conduction en volume<sup>5</sup>.

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous intéresser uniquement aux transistors à effet de champ et plus précisément les transistors MOS.

### 1.1.1. Transistor MOS : historique et définition

Les premiers travaux sur le concept du transistor Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET ou MOS) datent de 1926-1930 avec le brevet déposé par Lilienfeld et Heil<sup>4,5</sup>. En 1955, I. Ross mit en place la structure actuelle du transistor MOS ; mais, à la place de l'oxyde de grille, on a alors plutôt un cristal ferroélectrique<sup>5</sup>. C'est en 1960 que Kahng et Atalla présentent le premier transistor MOS en silicium complètement opérationnel, avec, comme oxyde de grille, l'oxyde de silicium<sup>4,5</sup>. C'est le point de départ de l'essor de l'industrie du circuit intégré<sup>4,5</sup>. Dans la vie de tous les jours, les transistors se retrouvent dans les cartes à puces (environ 1000 transistors), les agendas électroniques PDA (environ 5 millions de transistors), les téléphones portables (environ 10 millions), les clés USB (environ 1 milliard de transistors pour une clé de 128 Mo), la principale application étant bien sûr celle des microprocesseurs (environ 820 milliards de transistors pour le « Core 2™ Quad » d'Intel).

Avec le transistor MOS, l'informatique et les applications digitales (l'électronique) ont pris un essor fulgurant. Le nombre de transistors par circuit intégré a considérablement augmenté avec les réductions continues des dimensions des différentes composantes et donc de la taille du transistor. Cette évolution suit la loi de Moore, qui prédit une augmentation du nombre de transistors dans les microprocesseurs d'un facteur 2 tous les deux ans <sup>4</sup> (Figure 1.1).

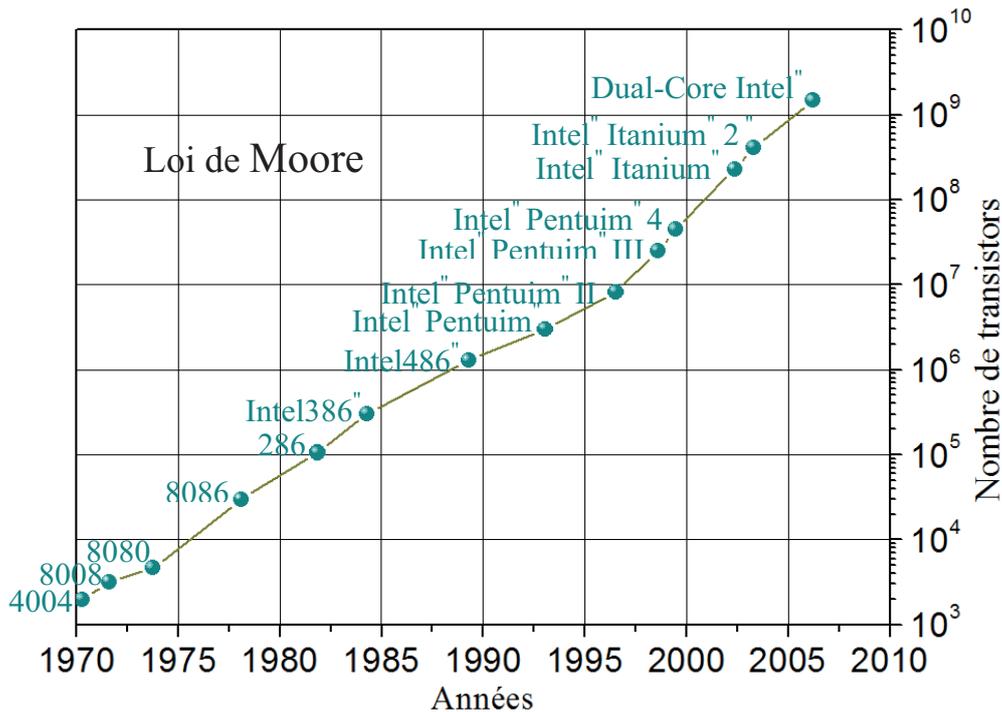


Figure 1.1: Evolution du nombre de transistors sur une puce de silicium

### 1.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOS

Le transistor MOS est un commutateur qui permet de commander sous l'action d'un champ électrique, le passage d'un courant à travers un canal séparant deux réservoirs de porteurs de charge distincts : la source et le drain (S et D) <sup>2,3,4,6</sup>. Sa structure est la suivante : sur un substrat semiconducteur de type donné (p ou n), on vient créer par diffusion d'impuretés (dopantes), deux contacts ou électrodes (la source et le drain) dont le type de conduction diffère de celui du substrat. L'ensemble est ensuite isolé d'une électrode métallique, la grille, par une fine couche de diélectrique (oxyde de grille) <sup>2,3,4</sup> (Figure 1.2). Habituellement, c'est l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) qui est utilisé.

Les dimensions d'un transistor MOS sont définies par la longueur  $L$  de la grille, la largeur transversale  $W$  du transistor et l'épaisseur  $t_{ox}$  de l'oxyde diélectrique.

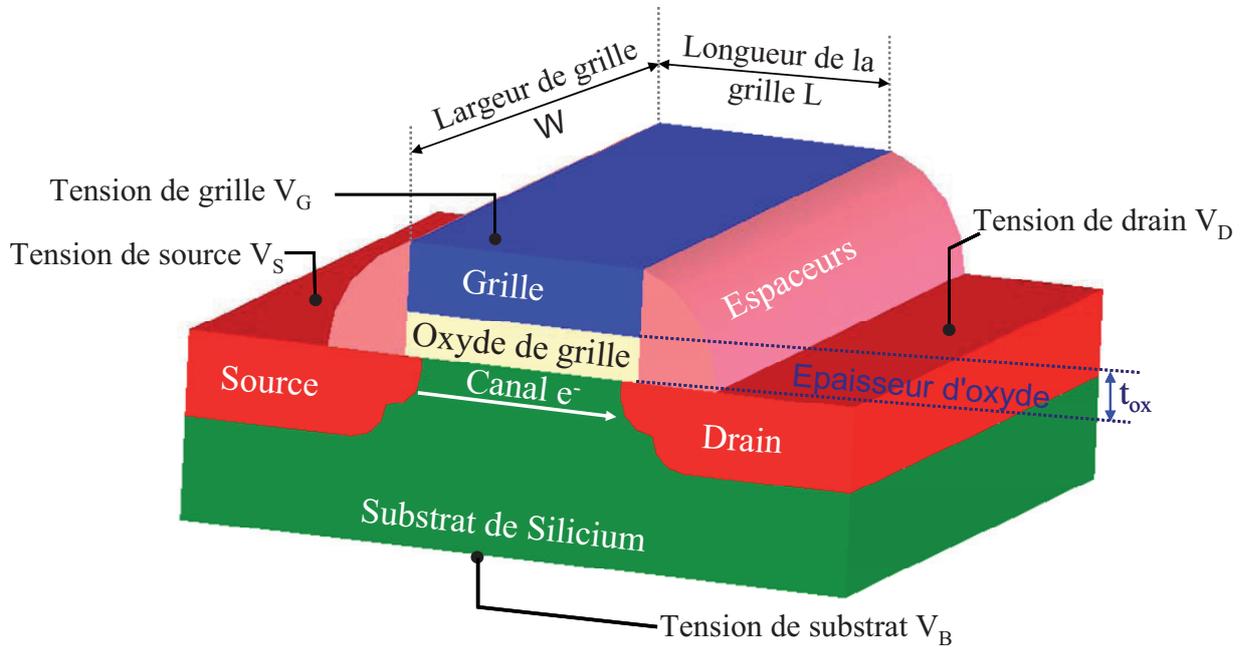


Figure 1.2: Structure d'un transistor MOS

Selon la nature des porteurs assurant la conduction électrique, on distingue deux types de transistors MOS : Le transistor MOS à canal N appelé N-MOS, où le passage du courant est gouverné par le transport des électrons, et le transistor MOS à canal P ou P-MOS, pour lequel ce sont les trous qui assurent le passage du courant électrique <sup>2-6</sup>.

Notons toutefois que dans le cas du transistor N-MOS, le substrat semiconducteur est de type P et qu'il est de type N pour un P-MOS <sup>2-6</sup>.

L'un des paramètres essentiels de fonctionnement d'un transistor MOS est la tension seuil ( $V_{th}$ ). Elle représente la tension à appliquer entre la grille et le substrat afin que le transistor commence à conduire. Elle constitue la délimitation entre les deux régimes de fonctionnement du transistor : régime de faible inversion ou sous seuil et régime de forte inversion ou passant.

Lorsqu'on applique sur la grille une tension ( $V_{GS}$ ) positive (transistor N-MOS) et supérieure à la tension seuil ( $V_{th}$ ), on dit que le transistor se trouve en régime de forte inversion. Ici, une accumulation de charges (électrons) est créée par effet de champ, à la surface du substrat, juste en dessous du diélectrique de grille. On forme ainsi entre la source et

le drain, à la surface du semiconducteur, un canal dit d'inversion qui est riche en électrons<sup>2-4</sup>. L'application d'une différence de potentiel  $V_{DS}$  entre le drain et la source va induire le passage d'un courant plus ou moins important ( $I_{DS}$ ), du drain vers la source.

➤ Si  $V_{DS} < V_{GS} - V_{th}$ , l'effet de champ est uniforme. Le transistor fonctionne donc en régime linéaire et l'expression du courant est donnée par la relation :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[ (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (1.1)$$

avec,

$C_{ox}$  : capacité de l'oxyde de grille

$\mu$  : mobilité des porteurs (électrons pour NMOS et trous PMOS) dans le canal

$W$  : largeur transversale de la grille

$L$  : longueur de la grille

➤ Par contre, si  $V_{DS} > V_{GS} - V_{th}$ , le canal d'inversion est pincé du côté du drain et le courant  $I_{DS}$  est à son maximum et n'augmente plus avec  $V_{DS}$ . On dit que le transistor est en régime saturé. L'expression du courant de saturation ( $I_{on}$ ) est alors donnée par la relation :

$$I_{on} = \frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (1.2)$$

Toutefois, si la tension  $V_{GS}$  est inférieure à  $V_{th}$ , le transistor se trouve en régime de faible inversion, et on parle de déplétion. La concentration des porteurs dans le canal de conduction est pratiquement nulle et un courant  $I_{DS}$  circule entre la source et le drain indépendamment de la valeur de la tension  $V_{DS}$ . C'est le courant de fuite, couramment noté  $I_{off}$ . On dit que le transistor est en régime bloqué.

Dans le cas du transistor P-MOS, on a la situation inverse. En effet, ici, la grille est polarisée négativement ( $V_{GS} < 0$ ). On a alors création d'un canal de conduction de type trous à la surface du substrat semiconducteur qui est de type N. Ainsi, lorsqu'on applique une tension  $V_{DS}$  négative entre les contacts source et drain, on a une circulation des trous de la source vers le drain<sup>2-5</sup>.

A l'heure actuelle, la technologie la plus répandue est celle associant les deux types de transistors MOS. On parle alors de CMOS (Complementary MOS ou MOS complémentaires).

Son principal intérêt est de réduire de façon considérable la puissance consommée, par l'association appropriée des transistors MOS de différents types <sup>2,4</sup>.

Du fait de sa technologie de fabrication et d'intégration assez simple, couplée à un faible encombrement sur substrat, on assiste depuis plusieurs années à une réduction continue et spectaculaire des dimensions des transistors CMOS. Le but premier de cette miniaturisation est de réduire les coûts de fabrication (plus de puces par plaque de silicium fabriquée) tout en augmentant les performances (vitesse accrue, plus de fonctions et grande capacité mémoire).

En effet, le coût de fabrication est inversement proportionnel à la densité d'intégration de transistors par plaque de silicium – on atteint aujourd'hui environ 12 milliards de transistors sur des wafers de 300 mm de diamètre - ; Il est donc proportionnel aux dimensions du transistor<sup>7</sup>. L'une des voies de miniaturisation passe ainsi par la réduction de la longueur de la grille. Ceci implique une réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille afin de maintenir constant ou d'augmenter le couplage capacitif grille/substrat :

$$C_{ox} = \frac{\kappa \epsilon_0 S}{t_{SiO_2}} \quad (1.3)$$

avec,

$C_{ox}$  : capacité

$\kappa$  : constante diélectrique

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$S$  : surface

$t_{SiO_2}$  : épaisseur physique de l'oxyde

Jusqu'à présent, la silice a été utilisée comme oxyde de grille.

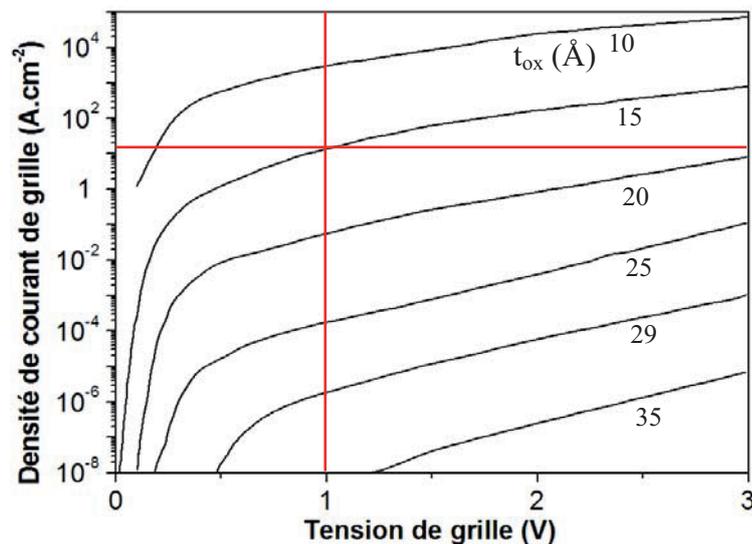
### 1.1.3. Miniaturisation des CMOS avec la silice comme oxyde de grille

Durant plusieurs années la silice a été utilisée comme isolant de grille dans les structures CMOS; c'est elle qui a rendu possible le développement accéléré et poussé de l'industrie de la microélectronique.

En effet, elle présente une bonne stabilité thermique et, malgré sa faible permittivité ( $K_{SiO_2} = 3.9$ ) <sup>8, 9, 10</sup>, elle a d'excellentes propriétés diélectriques, notamment une largeur de

bande interdite de 8.9 eV <sup>8,9,10</sup> conduisant à un offset approprié avec les bandes du silicium. Enfin, elle possède une faible densité de défauts (en volume  $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $< 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>), une haute résistivité électrique ( $\geq 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et un champ de claquage diélectrique élevé ( $> 10^7 \text{ V/cm}$ )<sup>11,12</sup>. Elle a donc tout pour être l'oxyde de grille idéal du silicium.

Mais, lorsqu'on diminue son épaisseur en dessous d'une certaine valeur ( $\sim 12 \text{ \AA}$ )<sup>10, 13</sup>, de nombreux problèmes se posent: effets de canaux courts, diffusion des dopants (en particulier le bore) dans la couche d'oxyde<sup>8,11</sup>, dispersion des dopants dans le canal<sup>8,11</sup>, courants de fuite de grille atteignant des valeurs excessives ( $10 \text{ A/cm}^2$  pour une épaisseur de silice de 15 Å à une tension d'environ 1 V)<sup>9, 14</sup> (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Densité de courant de fuite en fonction de la tension de grille pour différentes épaisseurs de silice.

Tous ces problèmes contribuent non seulement à dégrader les performances électriques (réduction de la tension seuil, résistance au claquage, courants de fuite, etc.) mais aussi la fiabilité des structures CMOS, et rendent inéluctable le remplacement de la silice par de nouveaux matériaux. Les matériaux les plus prometteurs de ce point de vue sont les oxydes à permittivité diélectrique ( $\kappa$ ) élevée ou oxydes high- $\kappa$ .<sup>14, 15</sup>

## 1.2. Oxydes high- $\kappa$ et miniaturisation des CMOS

### 1.2.1. High- $\kappa$ , courant de fuite et EOT

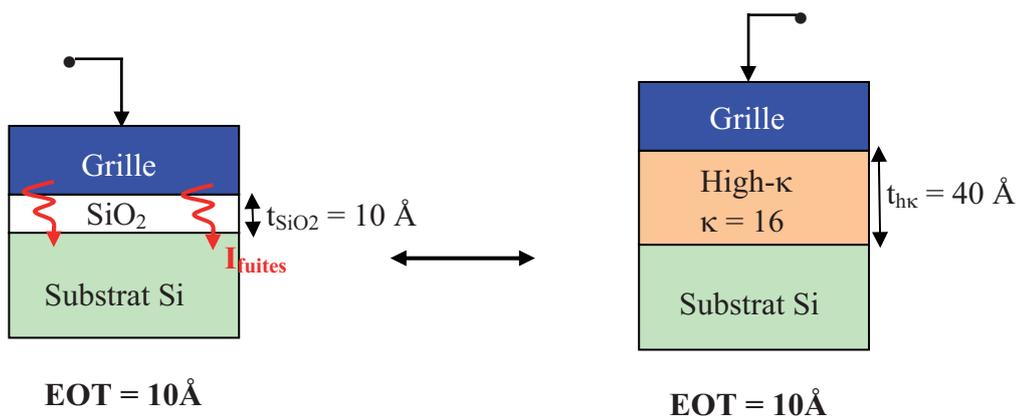
Pour réduire les courants de fuite sans augmenter la capacité (Equation (1.4))<sup>9</sup> du système, le remplacement de la silice par des matériaux à constante diélectrique plus élevée a été envisagé.

$$C_{ox} = \frac{\kappa_{SiO_2} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{t_{SiO_2}} = \frac{\kappa_{high-\kappa} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{t_{high-\kappa}} \quad (1.4)$$

De l'expression ci-dessus, on définit alors une nouvelle donnée appelée « Equivalent Oxide Thickness » (EOT)<sup>8</sup> : il s'agit de l'épaisseur équivalente de silice ( $t_{SiO_2}$  ou  $t_{eq}$ ) permettant d'avoir les mêmes propriétés capacitives que celles obtenues avec les matériaux high- $\kappa$ .

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

Ainsi, pour une EOT de 10 Å, on pourra déposer 40 Å d'une couche de diélectrique de permittivité 16 (Figure 1.4).



**Figure 1.4 :** Illustration de l'EOT, permettant de comparer l'épaisseur de l'oxyde diélectrique avec l'oxyde de référence SiO<sub>2</sub>.

Grâce à l'augmentation de l'épaisseur du diélectrique de grille, le courant de fuite ( $J_g$ ) par effet tunnel est alors significativement réduit (Figure 1.5). En effet, celui-ci décroît exponentiellement avec l'épaisseur de l'oxyde de grille selon<sup>8, 16</sup> :

$$J_g = \frac{A}{t_{high-\kappa}^2} \exp \left[ -2t_{high-\kappa} \sqrt{\frac{2m^*q}{\hbar^2} \left( \Phi_B - \frac{V_{high-\kappa}}{2} \right)} \right] \quad (1.6)$$

avec,

$A$  : constante

$t_{high-K}$  : épaisseur physique du diélectrique

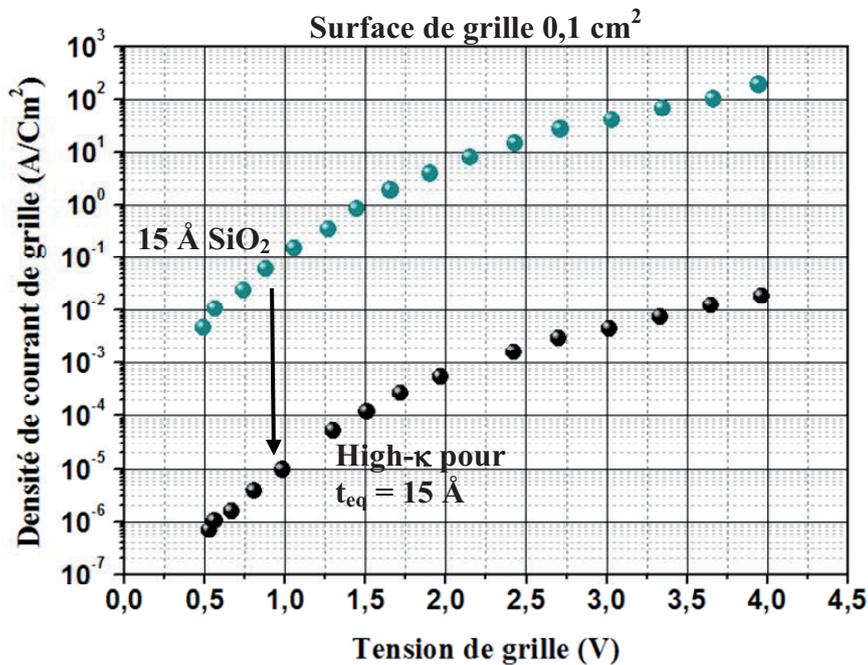
$m^*$  : masse effective des porteurs

$q$  : charge de l'électron

$\hbar$  : constante de Planck

$\Phi_B$  : dénivelé entre le niveau de la bande de conduction de Si et celui du matériau high- $\kappa$

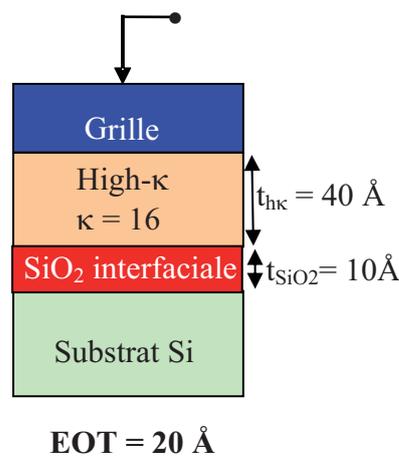
$V_{high-K}$  : perte de tension à travers le diélectrique



**Figure 1.5** : Comparaison de la densité de courant de fuite entre une puce d'épaisseur 15 Å d'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> et une puce de diélectrique ayant la même EOT (Surface totale de grille = 0.1 cm<sup>2</sup>)<sup>8</sup>.

Ainsi, les matériaux high- $\kappa$  permettent en principe de repousser des limitations électriques rencontrées avec l'utilisation de la silice.

Malheureusement durant la croissance de la couche d'oxyde high- $\kappa$  ou lors des traitements thermiques ultérieurs, on est généralement confronté à la formation d'une couche interfaciale de silice due à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde high- $\kappa$ . Dans ce cas, non seulement la capacité totale de la structure CMOS diminue puisqu'une capacité supplémentaire est ajoutée en série (Equation (1.7))<sup>15</sup> mais aussi, l'épaisseur de l'interface n'est plus contrôlée et l'EOT augmente (Figure 1.6 et Equation (1.8)).



**Figure 1.6 :** Formation d'une couche interfaciale de silice à l'interface Si/high- $\kappa$  (modification de l'EOT) suite à la diffusion de l'oxygène.

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{high-\kappa}} + \frac{1}{C_{SiO_2}} \quad (1.7)$$

avec,

$C_{tot}$  : capacité totale du transistor

$C_{high-K}$  : capacité de l'oxyde high- $\kappa$

$C_{SiO_2}$  : capacité de la couche de silice

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} \cdot t_{high-\kappa} + t_{interface} \quad (1.8)$$

avec,

$\kappa_{SiO_2}$  : permittivité relative de  $SiO_2$

$K_{high-\kappa}$  : permittivité relative de l'oxyde high- $\kappa$

$t_{high-\kappa}$  : épaisseur de l'oxyde high- $\kappa$

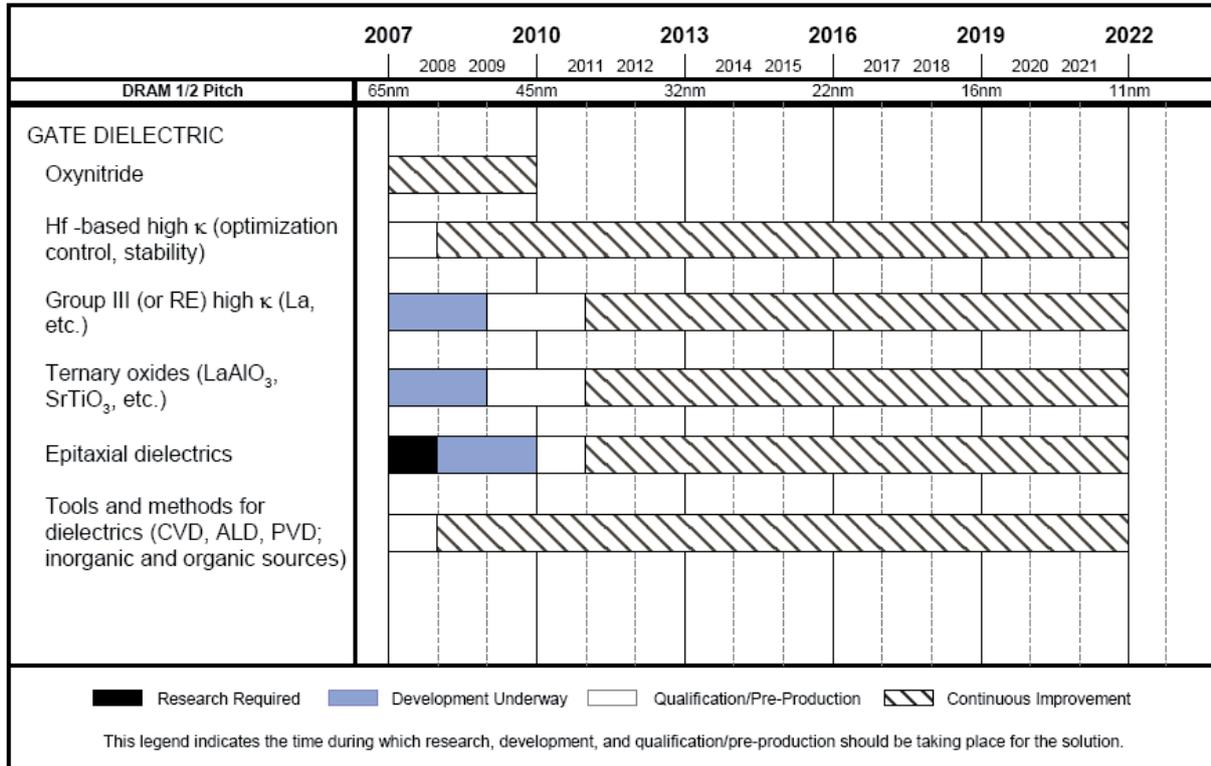
$t_{interface}$  : épaisseur de la couche interfaciale de silice

### 1.2.2. Critères de sélection des oxydes high- $\kappa$

Les critères de sélection des oxydes high- $\kappa$  candidats au remplacement de la silice comme oxyde de grille dans les structures CMOS sont définis par un consortium, fixant chaque année, une feuille de route appelée ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) <sup>7</sup>. Avec la fabrication en 1999 de CMOS dont la longueur de grille était de 65 nm, l'ITRS a mis en exergue la nécessité d'introduire de nouveaux matériaux comme oxyde de grille. Un certain nombre d'oxydes high- $\kappa$  candidats ont ainsi été répertoriés (Figure 1.7).

<i>Année de production</i>		<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2010</i>	<i>2013</i>	<i>2017</i>	<i>2020</i>
Nœud technologique	DRAM	70	65	45	32	20	14
	MPU	78	68	45	32	20	14
Application haute performance	$L_g$ (nm)	28	25	18	13	8	5
	EOT (nm)	1.1	1.1	0.65	0.5	0.5	0.5
	$V_{dd}$ (V)	1.1	1.1	1	0.9	0.7	0.7
	$J_g$ (A/cm <sup>2</sup> )	536	800	1560	2230	1380	2200
Application basse consommation en fonctionnement	$L_g$ (nm)	37	32	22	16	10	7
	EOT (nm)	1.3	1.2	0.9	0.8	0.7	0.7
	$V_{dd}$ (V)	0.8	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5
	$J_g$ (A/cm <sup>2</sup> )	41	78	110	310	1000	1400
<b>Oxyde de grille</b>						Oxydes de terres rares (LaAlO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> )	
	Oxydes nitrurés	HfOx ; Si, N					

**Tableau 1.1** : Résumé des critères physiques (EOT, longueurs  $L_g$  de grille et courants de fuite de l'oxyde de grille  $J_g$ ) et des matériaux requis par l'ITRS 2007 pour une miniaturisation toujours plus poussée des architectures CMOS. Cas des applications logiques Hautes Performances et Basse Consommation en fonctionnement. Les données en rouge représentent les nœuds technologiques pour lesquels les solutions ne sont pas connues. (DRAM : Dynamic Random Access Memory ; MPU : MicroProcessor Unit).



**Figure 1.7 :** Evolution des matériaux requis par l'ITRS 2007 pour les nouvelles architectures CMOS.

Les diélectriques de grille doivent remplir un certain nombre de critères, notamment par rapport au substrat de silicium. Les propriétés à considérer pour la sélection de l'oxyde high- $\kappa$  sont les suivantes :

- la permittivité diélectrique ( $\kappa$ ),
- la discontinuité et l'alignement des bandes par rapport à celle du silicium (Offset = 1 eV),
- les aspects cristallographiques,
- la stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium,
- les taux de défauts.

### 1.2.2.a. La permittivité diélectrique

C'est évidemment le premier facteur à prendre en compte lorsqu'on parle d'oxyde à haute permittivité. En effet, pour être intéressants, les oxydes doivent posséder une permittivité relative supérieure à 10. Or, d'après la littérature<sup>9</sup>, la permittivité des oxydes candidats est globalement inversement proportionnelle à leur bande interdite. Le Tableau 1.2 rapporte les valeurs de constante diélectrique et de gap de quelques oxydes high- $\kappa$ .

	Si	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	HfSiO <sub>4</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a-LaAlO <sub>3</sub>
K		3.9	7	9	22	80	300	25	25	11	30	15	30
Gap (eV)	1.1	9	5.3	8.8	4.4	3.5	3.2	5.8	5.8	6.5	6	6	5.6

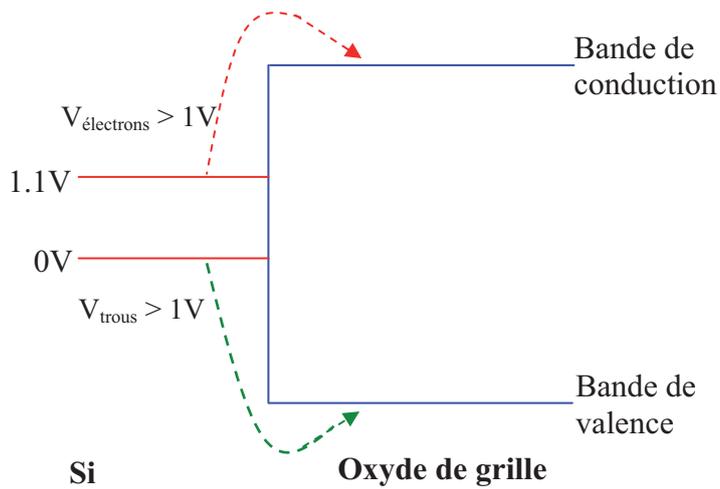
**Tableau 1.2 :** Constante diélectrique, bande interdite sur Si des quelques diélectriques de grille candidats au remplacement de SiO<sub>2</sub><sup>8,9</sup>.

Ainsi, certains oxydes ayant une permittivité très élevée se trouvent être parfois mis à l'écart au regard de ce seul critère. C'est le cas de BaTiO<sub>3</sub>, qui possède une permittivité très élevée (2200), mais qui ne peut cependant pas, être considéré comme potentiel candidat car sa bande interdite est relativement faible (2.2 eV)<sup>8</sup>. Aussi, une permittivité trop élevée serait néfaste pour le bon fonctionnement des structures CMOS car elle conduirait à la défocalisation des lignes de champ (« fringing fields effect») au niveau des électrodes (source et drain) du transistor<sup>9</sup>. La conséquence directe de ce phénomène est une diminution considérable de la mobilité des porteurs dans le canal séparant les deux électrodes<sup>9</sup>.

Toutefois, un pas important a été franchi en 2007 avec l'introduction de HfO<sub>2</sub> comme oxyde de grille dans les nouvelles générations de transistors<sup>7</sup> (Figure 1.7).

### 1.2.2.b. Discontinuité et alignement des bandes par rapport au silicium

Pour éviter tout transfert de charge à l'interface, les bandes d'énergie du diélectrique doivent être suffisamment décalées par rapport à celles du silicium. La valeur minimale requise de cet "offset" est généralement estimée à 1 eV pour les bandes de conduction et de valence (Figure 1.8).

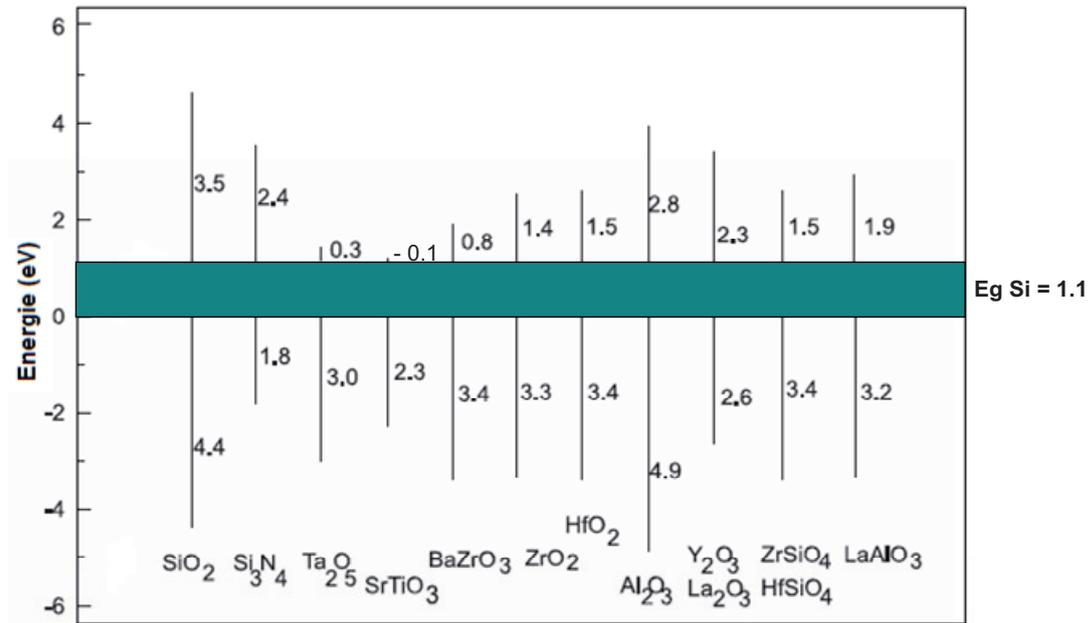


**Figure 1.8 :** Schéma des discontinuités (offset) de bandes inhibant le passage des porteurs dans les bandes de l'oxyde.

Pour des oxydes dans lesquels la bande de valence dérive des orbitales 2p de l'oxygène, situées à environ -8 eV par rapport au vide, la condition d'un décalage de bandes supérieur à 1 eV est toujours largement satisfaite pour les bandes de valence<sup>17</sup>.

En revanche, pour assurer un "offset" suffisant du côté bande de conduction, l'oxyde doit avoir un gap supérieur à 4 eV. Pour réaliser ces conditions, il doit contenir des éléments fortement électropositifs<sup>17</sup>.

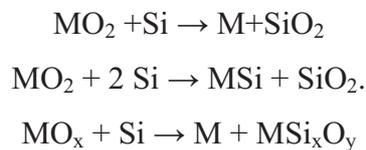
La Figure 1.9 donne, pour différents oxydes candidats, la discontinuité des bandes par rapport au silicium.



**Figure 1.9 :** Bandes interdites et discontinuités de bandes de quelques oxydes high- $\kappa$  par rapport au silicium<sup>18</sup>.

### 1.2.2.c. Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium

Le troisième paramètre à prendre en compte pour le choix de l'oxyde de grille est sa stabilité thermodynamique vis-à-vis du substrat et de la grille. En effet, une éventuelle réaction de l'oxyde avec le silicium à haute température, durant le traitement thermique (procédés de recuit) ou le dépôt, conduirait par exemple pour un oxyde binaire MO<sub>2</sub>, à la formation d'une couche interfaciale de silice, silicate ou siliciure<sup>9,19,20</sup> selon les réactions :



Ceci contribuerait à augmenter l'EOT et à annuler ainsi l'effet recherché par augmentation de la permittivité. Les oxydes candidats potentiels doivent donc posséder une chaleur de formation plus grande que celle de SiO<sub>2</sub>.

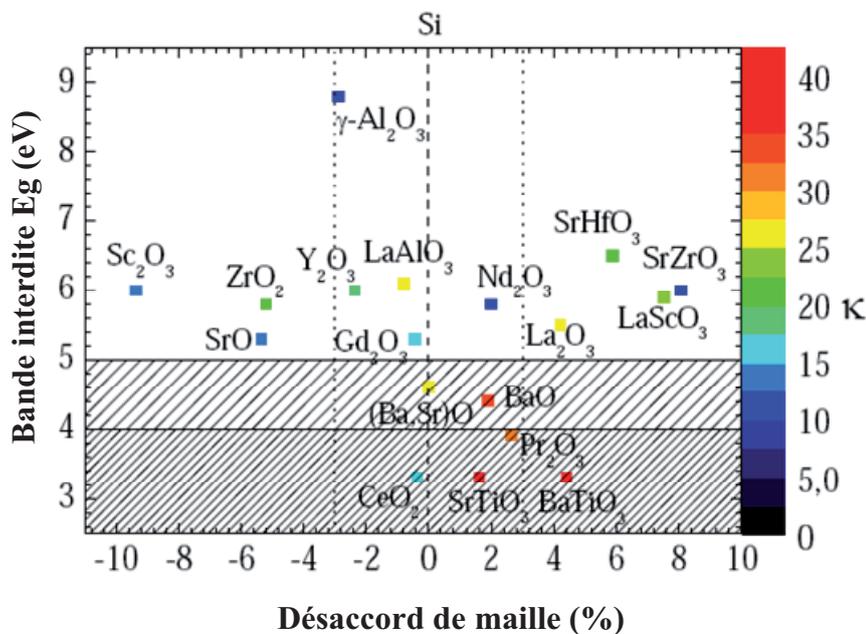
Les études antérieures de Hubbard et Schlom<sup>20</sup> ont permis d'identifier une série d'oxydes présentant une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium. Avec ces



Il est donc particulièrement important que les oxydes high- $\kappa$  candidats soient compatibles avec les conditions de mise en œuvre existantes. Le diélectrique doit rester stable après les étapes de recuit à haute température ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) nécessaires pour activer les dopants dans les zones source/drain et dans la grille. Or, tel n'est pas le cas de la majorité des oxydes high- $\kappa$ , qui ne sont pas d'aussi bons oxydes formateurs (glass former) que la silice sous des températures élevées<sup>9,18</sup>. A de telles températures, les phénomènes de diffusion sont fortement activés, dégradant ainsi les propriétés électriques du dispositif. Des travaux antérieurs<sup>40,41</sup> ont mis en évidence la diffusion des ions Hf dans  $\text{HfAlO}_x$  et de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors des dépôts ou du recuit. La présence de lacunes d'oxygène dans ces matériaux est à l'origine de ce phénomène ; un autre challenge est donc de trouver un oxyde de grille ayant le moins de défauts possible (une caractéristique des oxydes étant leur tendance à la sur- ou sous-stœchiométrie) et/ou de maîtriser ces phénomènes de diffusion.

#### 1.2.2.d. Les aspects cristallographiques

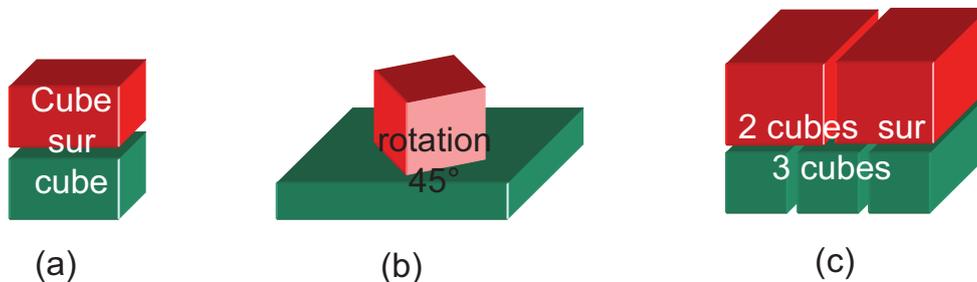
Pour améliorer la qualité de l'interface on peut envisager l'utilisation de l'épitaxie. Pour cela, l'oxyde de grille doit *a priori* avoir une structure cristalline compatible avec celle du silicium. Le désaccord de maille entre l'oxyde et le silicium doit naturellement être le plus faible possible ( $< 3\%$ ).



**Figure 1.11 :** Désaccord de maille de quelques oxydes high- $\kappa$  en fonction de leur permittivité et de leur gap

La correspondance entre les paramètres de maille est approchée de différentes façons :

- pour les oxydes dont les paramètres de maille sont sensiblement voisins de celles du silicium (BaO, SrO, etc.), des relations de type "cube sur cube" et de rotation de  $45^\circ$  de la maille de l'oxyde par rapport à celle du silicium (Figure 1.12) sont évoquées. La première méthode revient à faire correspondre les mailles de l'oxyde et du substrat. Pour ce qui est de la seconde méthode, la maille de l'oxyde est tournée de  $45^\circ$  par rapport à l'un des axes cristallographiques avant d'être déposée sur le substrat.
- pour les oxydes dont les paramètres de maille s'éloignent significativement de ceux du silicium, la correspondance implique  $n$  mailles d'oxyde pour  $m$  mailles de silicium. C'est le cas de  $Mn_2O_3$  dont une maille est déposée par épitaxie sur 2 mailles de silicium.



**Figure 1.12** : Différentes relations d'épitaxie permettant la croissance de l'oxyde high- $\kappa$  sur le substrat de silicium.

En pratique, les meilleurs candidats à l'épitaxie sur Si devront donc avoir un réseau de symétrie cubique ou quadratique. Ainsi, sont à considérer en priorité les structures de type NaCl, fluorine, bixbyite, pyrochlore, perovskite et les structures à couches dérivées de la perovskite. Le tableau ci-après donne un aperçu des différentes classes d'oxydes high-K potentiellement intégrables par épitaxie dans les dispositifs CMOS.

Composés	Type structural	Désaccord de maille	Gap (eV)	Discontinuité de bande (eV) avec Si CB - VB
BaO	NaCl	1.9	4.4	1.3 – 1.5
SrO		-5.1	5.3	2.1 – 2.1
CaO		-11.4	6.9	2.7 – 2.3
CeO <sub>2</sub>	Fluorine	-0.36	3.3	0.2 – 2.0
ZrO <sub>2</sub>		-5.17	5.8	1.0 – 3.6
BaTiO <sub>3</sub>	Perovskite	4.3	3.3	0.5 – 1.7
SrTiO <sub>3</sub>		1.6	3.3	0.4 – 1.8
SrZrO <sub>3</sub>		8.1	6	1.7 – 3.2
SrHfO <sub>3</sub>		5.9	5.5	1.5 – 2.8
LaScO <sub>3</sub>		7.5	5.9	1.6 – 3.1
LaAlO <sub>3</sub>		-0.7	6.2	1.9 – 3.9
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixbyite	2.67	4.6	1.3 – 2.1
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-0.45	5.3	1.3 – 2.9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-2.37	6	1.6 – 3.3
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spinnelle	-3.5	7.5	2.4 – 4.0

Figure 1.13 : Oxydes high-κ candidats au remplacement de la silice, par épitaxie, dans les dispositifs CMOS<sup>17</sup>.

### 1.2.2.e. Les défauts

Dans les oxydes high-κ, les défauts sont en général liés à une non-stœchiométrie en oxygène ou à des impuretés. La présence de lacunes peut favoriser la diffusion de l'oxygène et donc l'oxydation du silicium à l'interface. Par ailleurs, les défauts peuvent être à l'origine d'états électroniques dans la bande interdite de l'oxyde<sup>9</sup>. Ils peuvent alors piéger les charges occasionnant ainsi un déplacement et une modification au fil du temps de la tension seuil du transistor<sup>9, 43, 44</sup>.

De plus, les charges piégées peuvent contribuer à une réduction de la mobilité des porteurs dans le canal<sup>40, 41</sup>. Ainsi, la présence de défauts dans l'oxyde de grille peut être à l'origine de la défaillance électrique du transistor et du claquage de l'oxyde de grille<sup>9</sup>.

La silice est l'isolant idéal dans la mesure où elle a une concentration de défauts relativement basse<sup>9</sup>. Cela s'explique par une forte covalence des liaisons et un nombre de coordination relativement faible, à telle enseigne que les liaisons peuvent se relaxer et se reformer au voisinage d'un site de défaut. De plus, les défauts restant peuvent être saturés par hydrogénation.

En revanche, la plupart des oxydes high- $\kappa$  peuvent contenir un taux de défauts relativement élevé<sup>9, 45</sup>. Pour réduire le taux de défauts, l'ingénierie de ces oxydes cherche des stratégies permettant une meilleure maîtrise des techniques de dépôt et de recuit. Toutefois, la maîtrise de ces phénomènes requiert une bonne compréhension des aspects microscopiques influençant la diffusion de l'oxygène et des défauts dans les oxydes high- $\kappa$ . C'est sous cet angle que le présent travail de thèse se situe.

### 1.2.3. Quelques oxydes diélectriques candidats potentiels

Après avoir présenté les différents critères requis pour les matériaux high- $\kappa$  en vue de leur intégration en tant qu'oxyde de grille dans les futures structures CMOS, nous allons maintenant considérer les oxydes SrTiO<sub>3</sub> et LaAlO<sub>3</sub>, sur lesquels a porté le présent travail. Nous présenterons aussi brièvement le cas de HfO<sub>2</sub> qui a permis d'aboutir récemment à l'intégration d'oxydes high- $\kappa$  dans les structures CMOS.

#### 1.2.3.a. HfO<sub>2</sub>

Grâce à l'oxyde d'hafnium, l'industrie microélectronique a franchi une étape décisive dans la miniaturisation des CMOS. En effet, HfO<sub>2</sub> amorphe a été intégré en octobre 2007 dans les filières CMOS de 45 nm<sup>46</sup>. Les caractéristiques de HfO<sub>2</sub> comme oxyde de grille ont été données ci-dessus (Tableau 1.2 et Figure 1.9)<sup>10, 47, 48, 49</sup>. Ses inconvénients majeurs sont son aptitude à devenir polycristallin à température élevée<sup>50</sup> ainsi que l'apparition des défauts (lacunes d'oxygène et oxygène interstitiels) lors du dépôt en couche mince<sup>51</sup>.

#### 1.2.3.b. SrTiO<sub>3</sub>

Le titanate de strontium est intéressant à cause d'une permittivité diélectrique élevée (300)<sup>52</sup>, et comme candidat à l'épitaxie grâce à un désaccord de maille faible avec le silicium (1.7%)<sup>45, 53</sup>.

Il est thermodynamiquement stable au contact du silicium jusqu'à environ 600°C<sup>54</sup>. A plus hautes températures (800°C) on observe la formation d'une couche interfaciale de silice due à la diffusion de l'oxygène<sup>55</sup>.

D'après les calculs de Robertson<sup>10</sup> utilisant la méthode CNL (Charge Neutrality level), il présenterait un décalage de bande de conduction très faible par rapport au silicium (-0.1 eV). Cependant, des études expérimentales et des évaluations utilisant la méthode du potentiel moyen<sup>27, 56, 57, 58</sup> conduisent à une discontinuité des bandes de conduction comprise entre 0.1eV et 1.2 eV, selon que l'interface Si/SrTiO<sub>3</sub> est oxydée ou non.

D'après les données ITRS 2007 (Tableau 1.1, Figure 1.7), son intégration en tant qu'oxyde de grille est néanmoins prévue, pour les structures CMOS très avancées, en 2012. Il pourrait éventuellement être utilisé dans un premier temps comme couche tampon afin de faciliter la croissance épitaxiale d'autres oxydes de type perovskite.

### 1.2.3.c. LaAlO<sub>3</sub>

De tous les oxydes candidats au remplacement de la silice, l'aluminate de lanthane est l'un des plus prometteurs. En effet, LaAlO<sub>3</sub> possède une constante diélectrique comprise entre 20 et 25<sup>59, 60, 61</sup>, un très faible désaccord de maille avec le silicium (< à 1%) décroissant avec la température<sup>52</sup>, un gap de 6.2 eV<sup>62</sup> et des discontinuités de bandes de valence et de conduction vis-à-vis du silicium de 1.8 eV et 3.2 eV respectivement<sup>55, 63, 64</sup>. En outre, il possède une bonne stabilité thermique (son point de fusion est de 2100°C)<sup>54</sup>. A température ambiante, LaAlO<sub>3</sub> est de structure rhomboédrique pseudo-cubique (groupe d'espace R-3c, a = 5.37 Å et c = 13.15 Å) mais, il montre à 527°C une transition de phase vers une structure cubique (groupe d'espace Pm3-m, a = 3.81 Å)<sup>65, 66</sup>.

A notre connaissance, aucune des nombreuses tentatives pour réaliser des dépôts fonctionnels de LaAlO<sub>3</sub>, y compris par épitaxie par jet moléculaire, n'ont été couronnées de succès<sup>67</sup>. En effet, ces études ont montré la formation de couches interfaciales de silice et silicates de lanthane à haute température.

## **CONCLUSION**

Ce chapitre a permis de faire le point sur le problème de la miniaturisation des structures CMOS, notamment avec les limitations liées à l'utilisation de la silice, et la problématique de l'intégration des oxydes high- $\kappa$  comme oxyde de grille dans les prochaines générations de transistors CMOS avancés.

Notamment, les oxydes high- $\kappa$  doivent satisfaire un certain nombre de critères intrinsèques et extrinsèques afin de garantir de bonnes propriétés électriques durant le fonctionnement des structures CMOS.

Parmi ces critères, la stabilité thermodynamique des matériaux high- $\kappa$  vis-à-vis du silicium est essentielle. Or, même si quelques-uns des oxydes candidats sont stables à haute température, leur point faible est leur teneur trop élevée en défauts tels que les lacunes d'oxygène et les atomes d'oxygène interstitiels. Ceux-ci sont responsables de la formation de couches interfaciales par diffusion de l'oxygène durant les procédés de croissance et de recuit. Ils contribuent aussi à la dégradation des propriétés électriques des dispositifs MOS.

Une bonne compréhension des phénomènes microscopiques gouvernant la diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques s'avère donc nécessaire si l'on veut progresser de façon rationnelle dans la mise au point des transistors à structures CMOS de future génération.

## Références bibliographiques du chapitre 1

- <sup>1</sup> D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: Basic principles*, Third edition, McGraw-Hill (2003).
- <sup>2</sup> C. Ngô, H. Ngô, *Les semiconducteurs De l'électron aux dispositifs*, Dunod (2003).
- <sup>3</sup> H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod DL (2004).
- <sup>4</sup> J. -P. Colinge, F. Van De Wiele, *Physique des dispositifs semiconducteurs*, De Boeck (1996).
- <sup>5</sup> T. Skotnicki, *Transistor MOS et sa technologie de fabrication*, Techniques de l'Ingénieur, **E2430** (2000).
- <sup>6</sup> S. M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, New York: Wiley, (1981).
- <sup>7</sup> <http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/ExecSum2007.pdf>
- <sup>8</sup> G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001)
- <sup>9</sup> J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
- <sup>10</sup> M. L. Green, T. W. Sorsch, G. L. Timp, D. A. Muller, B. E. Weir, P. J. Silverman, S. V. Moccio, Y. O. Kim, *Microelectronic Engineering* **48**, 25 (1999).
- <sup>11</sup> M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* **90**, 2057 (2001).
- <sup>12</sup> K. Dabertrand, Thesis, *Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : Elaboration et caractérisation de films de HfO<sub>2</sub>*, Université Joseph Fourier, (2006).
- <sup>13</sup> D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999).
- <sup>14</sup> J. H. Stathis, *IBM J. Res. Dev.* **46**, 265 (2002).
- <sup>15</sup> R. M. Wallace, G. Wilk, *MRS Bulletin*, 192 (2002).
- <sup>16</sup> D. A. Buchanan, *IBM J. Res. Dev.* **43**, 245 (1999).
- <sup>17</sup> J. -P. Doumerc, Rapport interne ICMCB-ST, Programme Nano2008, (2005).
- <sup>18</sup> J. Robertson, *Solid-State Elec.* **49**, 283 (2005).
- <sup>19</sup> D. G. Schlom, J. H. Haeni, *MRS Bulletin*, **27**, 198 (2002).
- <sup>20</sup> K. J Hubbard, D.G Schlom, *J. Mat. Res.* **11**, 2757 (1996).
- <sup>21</sup> R. Beyers, *J. Appl. Phys.* **56**, 147 (1984).
- <sup>22</sup> M. Gutowski, J. E. Jaffe, C. -L. Liu, M. Stoker, R. I. Hegde, R. S. Rai, P. J. Tobin, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1897 (2002).

- <sup>23</sup> K. Tse, D. Liu, K. Xiong, J. Robertson, *Micro. Eng.* **84**, 2028 (2007).
- <sup>24</sup> M. Kundu, M. Ichikawa, N. Miyata, *J. Appl. Phys.* **91**, 492 (2002).
- <sup>25</sup> M. Kundu, N. Miyata, M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* **92**, 1914 (2002).
- <sup>26</sup> T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hegde, I. J. R. Baumvol, G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4001 (1999).
- <sup>27</sup> E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, M. A. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 176 (2000).
- <sup>28</sup> J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, G. Qui, J. Olowolafe, C. P. Swann, K. M. Unruh, J. Suehle, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **71** (26), 29 (1997).
- <sup>29</sup> S. A. Chambers, Y. Liang, Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani, K. Eisenbeiser, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 11 (2000).
- <sup>30</sup> K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw, C. D. Overgaard, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000).
- <sup>31</sup> A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. F. Okorn-Schmidt, T. Zabel, *J. Appl. Phys.* **90**, (2001).
- <sup>32</sup> S. Miyazaki, M. Narasaki, M. Ogasawara, M. Hirose, *Solid - State Elec.* **46**, 1679 (2002).
- <sup>33</sup> B. W. Busch, W. H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, W. Qi, R. Nieh, J. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, R13290 (2000).
- <sup>34</sup> J. P. Chang, Y. -S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3666 (2001).
- <sup>35</sup> H. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3803 (2001).
- <sup>36</sup> M. Copel, E. Cartier, F. M. Ross, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1607 (2001).
- <sup>37</sup> M. Kundu, N. Miyata, M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1517 (2001).
- <sup>38</sup> S. Guha, E. Cartier, N. A. Bojarczuk, J. Bruley, L. Gignac, J. Karasinski, *J. Appl. Phys.* **90** 512 (2001).
- <sup>39</sup> R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3014 (1998).
- <sup>40</sup> M. Kundu, N. Miyata, M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* **93**, 1498 (2003).
- <sup>41</sup> P. F. Lee, J. Y. Dai, K. H. Wong, H. L. W. Chan, C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2419 (2003).
- <sup>42</sup> S. Gaillard, Thesis, *Elaboration d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium par épitaxie par jets moléculaires*, Ecole Centrale de Lyon, (2005).
- <sup>43</sup> V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Mat. Sc. Eng. B* **109**, 74 (2004).
- <sup>44</sup> K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado, *Jpnse. J. Appl. Phys.* **43**, 11A (2004).

- <sup>45</sup> V. V. Afanasev, A. Stesmans, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1261 (2002).
- <sup>46</sup> <http://www.spectrum.ieee.org/oct07/5553>.
- <sup>47</sup> J. Wang, H. P. Li, R. Stevens, *J. Mat. Sci.* **27**, 5397 (1992).
- <sup>48</sup> J. M. Léger, J. Haines, B. Blanzat, *J. Mat. Sci. Lett.* **13**, 1688 (1994).
- <sup>49</sup> Y. J. Cho, N. V. NGuyen, C. .A. Richter, J. R. Ehrstein, B. H. Lee, J. C. Lee, *App. Phys. Lett.* **80**, 1249 (2002).
- <sup>50</sup> J. Zhu, Y. R. Li, Z. G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2896 (2004).
- <sup>51</sup> P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, N. L. Tobin, J. F. Bickley, H. O. Davies, L. M. Smith, T. J. Leedham, *Chemical Vapor Deposition* **8**, 163 (2002).
- <sup>52</sup> J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J. A. Curlless, C. D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri, S. Pietambaram, *App. Surf. Sci.* **159-160**, 127 (2000).
- <sup>53</sup> S. Migita, S. Sakai, *J. Appl. Phys.* **89**, 5421 (2001).
- <sup>54</sup> G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo, Ch. Dieker, *J. Appl. Phys.* **99**, 084102 (2006).
- <sup>55</sup> V. Shutthanadan, S. Thevuthasan, Y. Liang, E. M. Adams, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1803 (2002).
- <sup>56</sup> A. A. Demkov, L. R. C. Fonseca, E. Verret, J. Tomfohr, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **71**, 195306 (2005).
- <sup>57</sup> C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *Nature* **427**, 53 (2004).
- <sup>58</sup> X. Zhang, A. A. Demkov, H. Li, X. Hu, Y. Wei, J. Kulik, *Phys. Rev. B* **68**, 125323 (2003).
- <sup>59</sup> P. Delugas, V. Fiorentini, A. Filippetti, *Phys. Rev. B* **71**, 134302 (2005).
- <sup>60</sup> B. -E. Parka, H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1197 (2003).
- <sup>61</sup> W. Xiang, H. Lü, L. Yan, H. Guo, L. Liu, Y. Zhou, G. Yang, J. Jiang, H. Cheng, Z. Chen, *J. Appl. Phys.* **93**, 533 (2003).
- <sup>62</sup> L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Holländer, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4629 (2004).
- <sup>63</sup> V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, L. F. Edge, D. G. Schlom, T. Heeg, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032104 (2006).
- <sup>64</sup> L. F. Edge and D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Holländer, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 726 (2004)
- <sup>65</sup> P. J. Dereñ, J. C. Krupa, *J. Lum.* **102-103**, 386 (2003).
- <sup>66</sup> A. Sharma, Z. G. Ban, S. P. Alpay, J. V. Mantese, *J. Appl. Phys.* **95**, 3618 (2004).

<sup>67</sup> W. F. Xiang, Y. Z. Liu, H. B. Lu, L. Yan, M. He, Z. H. Chen, *Thin Sol. Films* **515**, 2722 (2006).

---

**CHAPITRE 2 : DIFFUSION DANS LES SOLIDES ET ETAT  
DES CONNAISSANCES SUR LA DIFFUSION DANS LES  
OXYDES DIELECTRIQUES**



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>45</b>
2.1. Diffusion et défauts dans les solides	46
2.1.1. Théorie de la diffusion : définitions, lois de Fick	46
2.1.2. Mécanismes élémentaires de diffusion	48
2.1.2.a. Le mécanisme d'échange direct	48
2.1.2.b. Le mécanisme d'échange cyclique	49
2.1.2.c. Le mécanisme lacunaire	49
2.1.2.d. Le mécanisme interstitiel direct	50
2.1.2.e. Le mécanisme interstitiel indirect	51
2.1.2.f. Le mécanisme interstitiel de type « dumbbell »	52
2.1.2.g. Le mécanisme « crowdion »	53
2.1.2.h. Le mécanisme de relaxation	54
2.1.2.i. Le mécanisme de diffusion ascendante	54
2.2. Défauts cristallins et diffusion	55
2.2.1. Généralités	55
2.2.2. Les défauts ponctuels dans les solides	56
2.2.3. Thermodynamique des défauts ponctuels de type lacune et coefficient de diffusion	58
2.2.3.a. Formation des lacunes	58
2.2.3.b. Migration des lacunes	60
2.2.3.c. Coefficient de diffusion	64
2.3. Etat des connaissances sur la diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques	65
2.3.1. Oxydes à structure de type perovskite et non-stœchiométrie	65
2.3.2. Etat de l'art sur les études de la diffusion dans des oxydes diélectriques	67
<b>CONCLUSION</b>	<b>70</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 2</b>	<b>71</b>



## **INTRODUCTION**

Le but de ce chapitre est double ; dans un premier temps, il permet de présenter les principes fondamentaux qui régissent la diffusion dans les solides. Pour ce faire, après avoir défini les paramètres caractérisant la diffusion à l'échelle macroscopique, les mécanismes élémentaires de diffusion seront exposés et une relation sera ensuite faite entre les aspects de la diffusion à l'échelle atomique à travers la thermodynamique des défauts d'une part et les aspects macroscopiques de diffusion (coefficient de diffusion) d'autre part.

Dans un deuxième temps, nous dresserons un état de l'art de l'étude de la diffusion dans des oxydes diélectriques d'intérêt pour les structures CMOS.

## 2.1. Diffusion et défauts dans les solides

### 2.1.1. Théorie de la diffusion : définitions, lois de Fick

D'un point de vue phénoménologique, la diffusion ou migration atomique correspond à des sauts individuels d'atomes d'un site donné du système vers un autre<sup>1,2,3</sup>. Ces déplacements requièrent la présence de sites accessibles. En général, la présence d'un gradient de concentration et une élévation de la température sont indispensables à la diffusion.

Fick a établi les bases quantitatives et théoriques de la diffusion en 1855<sup>2,3</sup>. Pour ce faire, il utilise les équations mathématiques obtenues quelques années auparavant par Fourier pour décrire la conduction de la chaleur<sup>3</sup>. La première loi de Fick exprime le fait qu'un flux  $J$  d'atomes dans une direction donnée du cristal est proportionnel au gradient de concentration dans cette même direction<sup>2,4,5,6,7</sup> :

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

avec,

$J$  = flux d'atomes passant à travers une aire unité par unité de temps

$x$  = direction suivant laquelle a lieu la diffusion

$C$  = concentration de l'espèce diffusante

$D$  = coefficient de diffusion ou diffusivité

Par convention, le signe (-) devant l'équation exprime le fait que la diffusion s'effectue toujours des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.

L'équation (2.1) est valable uniquement en régime permanent. En effet, lorsque le flux et le gradient dépendent du temps (régime transitoire), la loi de conservation de la masse (on suppose que la matière ne peut être ni créée, ni annihilée localement) conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.2)$$

En combinant les équations (2.1) et (2.2) on obtient l'équation (2.3.a) communément appelée deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.3.a)$$

Si le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de  $x$  ou de la concentration, cette équation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3.b)$$

Pour un système tridimensionnel on écrira plus généralement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta C = D \cdot \nabla^2 C$$

Cette équation est valable uniquement pour les phénomènes d'autodiffusion (mouvements des d'atomes dans le propre réseau cristallin de ces atomes) et sa résolution nécessite la connaissance des conditions initiales et des conditions aux limites imposées par l'expérience.

Le coefficient de diffusion  $D$  caractérise la mobilité des espèces diffusant à une température donnée. Il est fonction de l'agitation des atomes, de la température et de la concentration des défauts (de l'espèce diffusante). Pour l'état solide, il obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

avec,

$D_0$  = facteur de fréquence

$E_a$  = énergie d'activation de diffusion

$k_B$  = constante de Boltzmann

$T$  = température

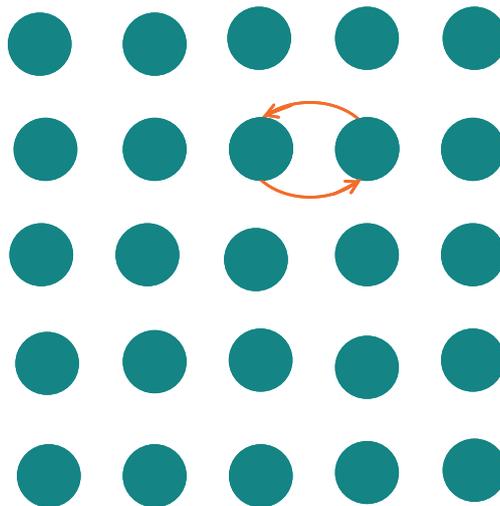
### 2.1.2. Mécanismes élémentaires de diffusion

La diffusion dans les solides est en général rendue possible par la présence de défauts dans la structure cristalline. Toutefois, selon la présence ou non de défauts, différents mécanismes de diffusion peuvent être considérés <sup>1,2,4-7</sup> :

- Le mécanisme par échange direct
- Le mécanisme par échange cyclique
- Le mécanisme lacunaire
- Le mécanisme interstitielle directe
- Le mécanisme interstitielle indirecte
- Le mécanisme interstitielle de type « dumbbell »
- Le mécanisme « crowdion »
- Le mécanisme de relaxation
- Le mécanisme de diffusion ascendante

#### 2.1.2.a. Le mécanisme d'échange direct

C'est le mécanisme de diffusion apparemment le plus simple car il a lieu entre deux atomes situés sur des sites atomique voisins (Figure 2.1) <sup>2,4,5</sup>. En revanche, il est très improbable, voire impossible, surtout dans le cas des structures compactes. En effet, il requiert un apport énergétique considérable du fait des forces de répulsion engendrées entre les deux atomes et dans les positions intermédiaires durant le passage d'un site à l'autre.



**Figure 2.1** : Mécanisme de diffusion par échange direct

### 2.1.2.b. Le mécanisme d'échange cyclique

Ce mécanisme de diffusion a été décrit pour la première fois par Zener<sup>8</sup> pour les structures cubiques. Il a lieu entre plusieurs atomes. Dans un mouvement d'ensemble coopératif et sous l'effet des forces de répulsion, chaque atome pousse son voisin suivant une sorte de permutation circulaire (Figure 2.2)<sup>4,5</sup>. Il implique donc un travail moindre comparé à l'échange direct<sup>7</sup>. Malgré cela, ce mécanisme de diffusion est assez rare du fait du caractère imparfait des solides (présence des défauts) qui concourent à favoriser d'autres types de modes de diffusion notamment la diffusion lacunaire.

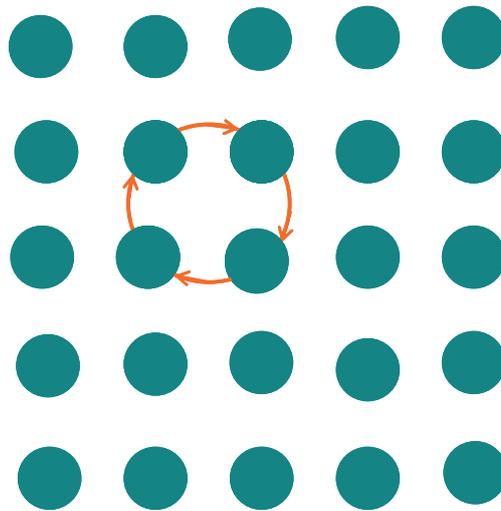
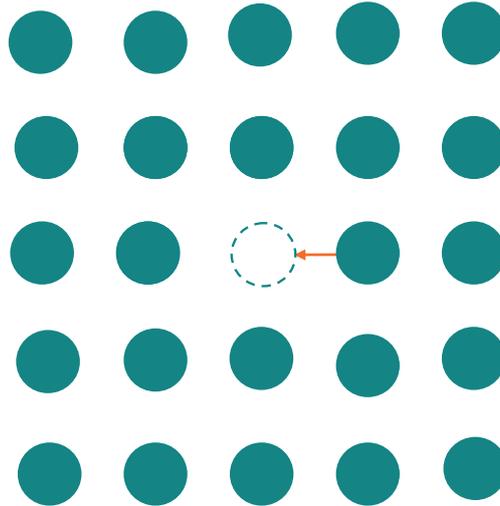


Figure 2.2 : Mécanisme de diffusion par échange cyclique

### 2.1.2.c. Le mécanisme lacunaire

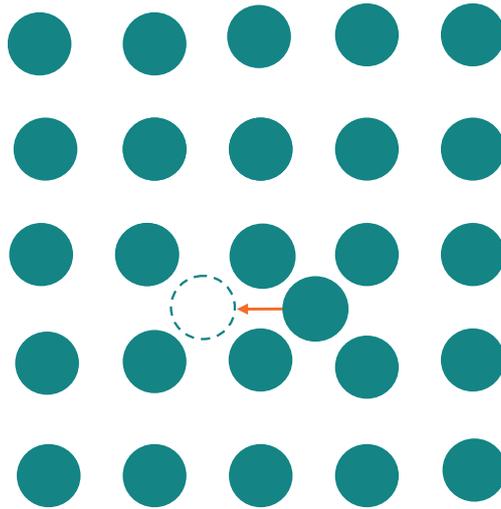
C'est le mécanisme de diffusion le plus courant et le plus simple. En effet, les défauts ponctuels de type lacune sont prédominants dans de nombreuses classes de solides et plus particulièrement dans les oxydes et les sulfures<sup>9</sup>. Il correspond au saut d'un atome donné, proche voisin d'un site vacant vers celui-ci<sup>4,5</sup> (Figure 2.3). La lacune est ainsi déplacée sur le site de l'atome qui vient de migrer. Durant cette migration, le nombre de lacunes est conservé. De plus, la migration de l'atome ne peut avoir lieu que si ce dernier est voisin d'une lacune et s'il possède une énergie suffisante pour sauter de sa position initiale vers la lacune<sup>2,4,5</sup>. Cette énergie est appelée énergie d'activation ou enthalpie de migration. Comparée aux mécanismes de diffusion précédents, la diffusion lacunaire engendre une énergie d'activation assez faible ; dans le cas du cuivre, par exemple, elle est de l'ordre 1 eV<sup>4</sup>.



**Figure 2.3 :** Mécanisme lacunaire

#### 2.1.2.d. Le mécanisme interstitiel direct

Il correspond au passage d'un atome d'une position interstitielle donnée vers une autre position interstitielle voisine et inoccupée<sup>4,5</sup> (Figure 2.4). Il a lieu lorsque la grande majorité des défauts sont des atomes interstitiels<sup>7</sup>. Dans ce type de mécanisme de diffusion, la barrière de potentiel à franchir est en partie abaissée<sup>5</sup>. En effet, les atomes voisins de l'atome interstitiel qui migre sont déjà déplacés de leur position d'équilibre dans la mesure où l'atome interstitiel provoque une distorsion du réseau cristallin<sup>5</sup>. En outre, du fait de la forte énergie nécessaire pour créer ce type de défaut dans les conditions d'équilibre thermique, ce mécanisme n'est pas très fréquent<sup>5</sup>. Mais, il se rencontre dans les solutions solides d'insertion de carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les métaux comme par exemple le fer<sup>6</sup>.



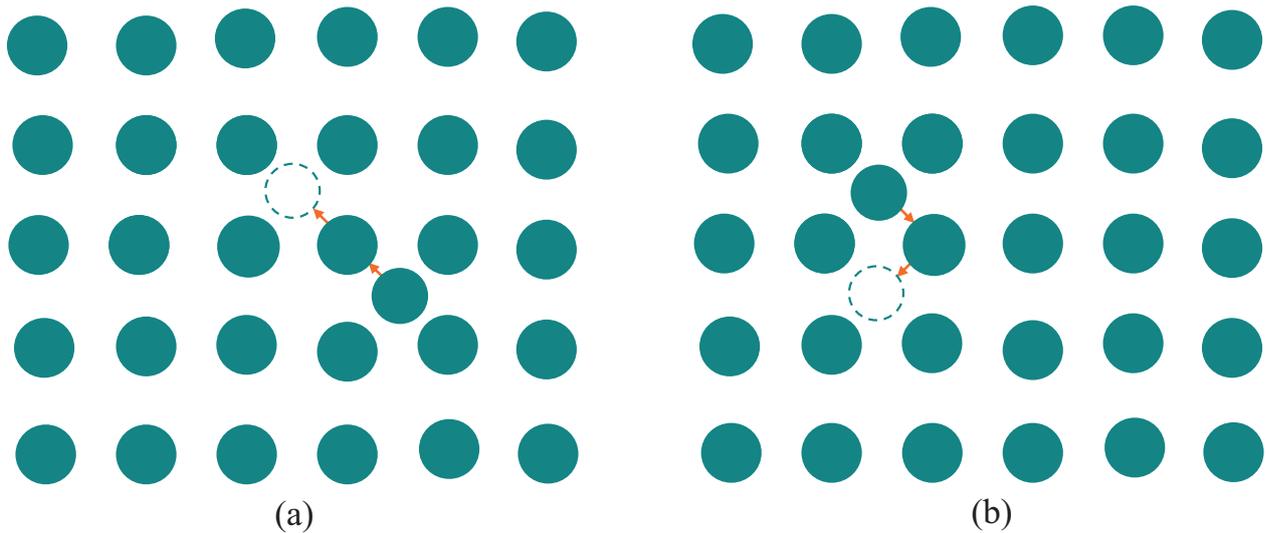
**Figure 2.4 :** Mécanisme interstitiel direct

#### 2.1.2.e. Le mécanisme interstitiel indirect

Ce processus de diffusion implique que les dimensions des atomes interstitiels soient égales à celles des atomes du réseau cristallin ou du sous-réseau cristallin<sup>7</sup>. Ici, un atome en site normal est déplacé par un atome interstitiel vers une position interstitielle. Après la diffusion, l'atome interstitiel occupe un site normal du réseau. Les défauts (atomes interstitiels) impliqués dans ce mécanisme sont produits soit par irradiation, soit à l'équilibre thermique dans certaines structures. C'est le cas dans le silicium et dans les halogénures d'argent. Dans ces derniers, à l'aide de ce mécanisme de diffusion et grâce à son petit diamètre, le cation  $\text{Ag}^+$  est très mobile. Par contre, dans le cas du silicium (structure diamant ouverte), ce mécanisme de diffusion est en compétition avec la diffusion lacunaire. De plus, on le retrouve aussi au sein des composés des phases Ruddlesden-Popper tel que  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>10</sup>. On distingue deux variantes pour ce type de diffusion notamment :

- Les mécanismes de diffusion interstitielle colinéaires qui se déroulent lorsque la diffusion s'effectue suivant une ligne droite (Figure 2.5 (a)).
- Les mécanismes de diffusion interstitielle non colinéaires qui correspondent à un déplacement de l'atome migrant vers le site interstitiel le plus proche suivant un angle donné par rapport à la direction de son mouvement (Figure 2.5 (b)).

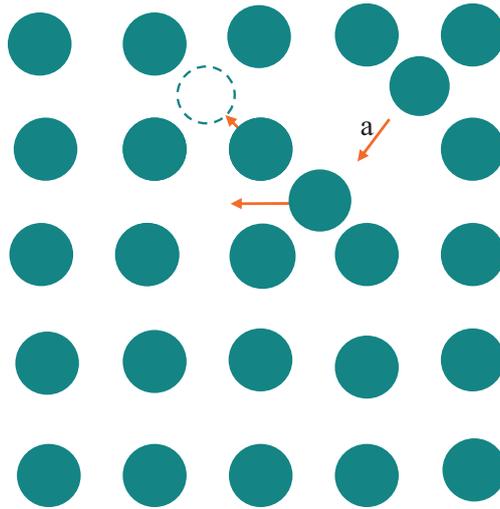
Notons toutefois que durant ce mécanisme de diffusion, le défaut se déplace d'une distance deux fois plus grande que la distance entre les deux atomes (atome auto-interstitiel et atome sur site normal) mis en jeu<sup>5</sup>.



**Figure 2.5 :** Mécanisme interstitiel indirect : (a) variante colinéaire, (b) variante non colinéaire.

#### 2.1.2.f. Le mécanisme interstitiel de type « dumbbell »

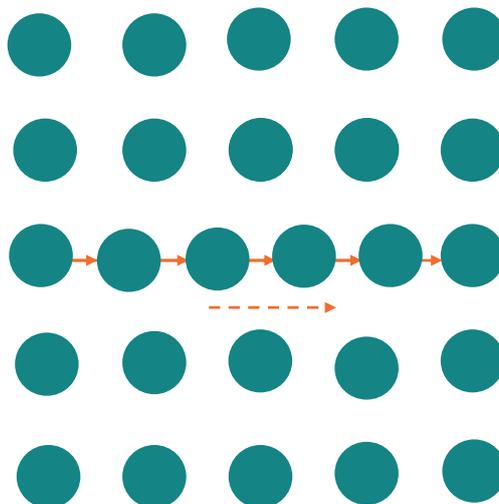
C'est une forme beaucoup plus complexe de la diffusion interstitielle indirecte. Ici, la configuration la plus stable des atomes dans le solide correspond à celle où la présence de l'atome interstitiel fait suite à un déplacement de son plus proche voisin dans la direction de la position interstitielle la plus proche. Cela conduit à la formation d'un système où deux atomes interstitiels occupent des positions symétriques par rapport au site normal du réseau cristallin. Ainsi, dans ce mécanisme, l'atome interstitiel en position « dumbbell » occupe un site asymétrique par rapport au réseau cristallin mais symétrique par rapport à l'atome déplacé d'une position normale du réseau vers une position « dumbbell » (Figure 2.6).



**Figure 2.6 :** Mécanisme interstitiel de type « dumbbell »

**2.1.2.g. Le mécanisme « crowdion »**

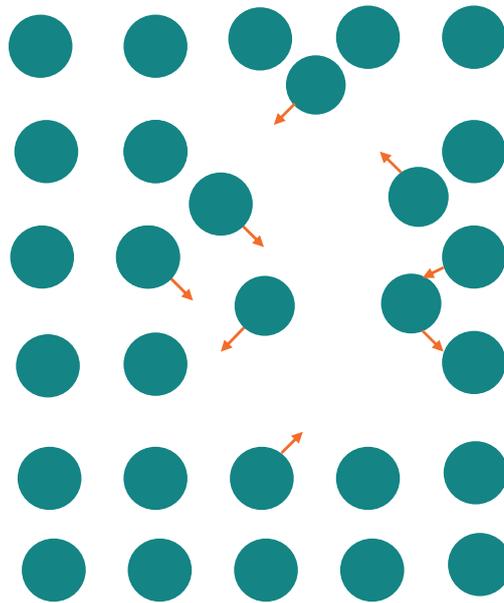
Il correspond à une diffusion interstitielle étendue le long d'une rangée dense d'atomes. Il est généré par un atome supplémentaire qui ne correspond pas à une position interstitielle dans le réseau cristallin<sup>2,5</sup>. Les atomes de la rangée où se trouve l'atome supplémentaire se déplacent par petits mouvements le long de la direction parallèle à la direction de la rangée<sup>2,5</sup>. Le premier atome revient en site normal lorsque le dernier repousse légèrement l'atome voisin suivant de son site. On arrive ainsi à la formation de systèmes d'atomes situés dans des positions de non-équilibre (Figure 2.7).



**Figure 2.7 :** Mécanisme « crowdion »

### 2.1.2.h. Le mécanisme de relaxation

Ce mécanisme est une variante de la diffusion lacunaire<sup>5</sup>. Ici, la région où se trouve la lacune n'a plus de structure cristalline. Il se traduit par un déplacement des atomes voisins de la lacune vers celle-ci. La structure normale du réseau cristallin est alors perturbée sur une distance égale à plusieurs constantes du réseau cristallin (Figure 2.8). Cette perturbation de la structure est comparable à une fusion localisée du cristal autour de la lacune. Dans cette région, les atomes peuvent diffuser comme ils le font en phase liquide suite à des mouvements thermiques aléatoires.



**Figure 2.8 :** Mécanisme de diffusion par relaxation

### 2.1.2.i. Le mécanisme de diffusion ascendante

Ce mode de diffusion se produit sous l'influence de gradients de contraintes dans les alliages de métaux. Le solide est étiré dans une partie et comprimé dans une partie opposée. Il en résulte une variation continue de la contrainte et de la déformation plastique. Les éléments de grandes tailles ont tendance à se déplacer dans la direction des couches étirées du bloc tandis que ceux de petite taille migrent dans la direction inverse. Il s'en suit l'apparition d'un gradient de concentration opposé au gradient de contrainte dans la solution solide où les composants de l'alliage étaient uniformément distribués avant la déformation. Ainsi, sous l'effet de ce gradient de concentration, les atomes peuvent se déplacer de plusieurs manières.

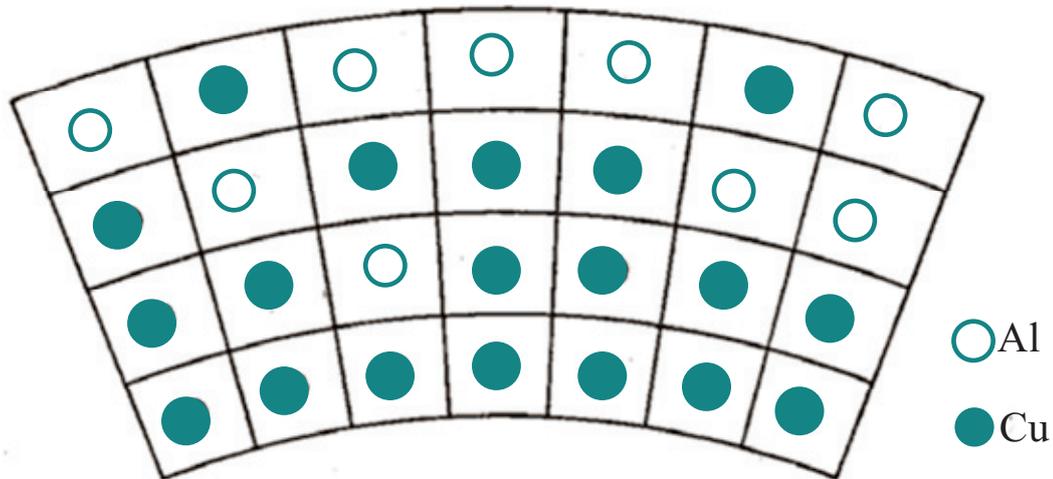


Figure 2.9 : Mécanisme de diffusion ascendante

## 2.2. Défauts cristallins et diffusion

Les notions de diffusion et de défauts dans les solides sont intimement liées. En effet, les défauts justifient une grande partie des phénomènes de diffusion et inversement, l'étude de la diffusion fournit des données précieuses sur les défauts. Par conséquent, après avoir introduit la notion de diffusion dans la partie précédente, nous allons dans cette partie d'abord nous pencher sur la notion de défauts cristallins, puis nous en dégagerons un lien avec les phénomènes de diffusion au travers des aspects thermodynamiques qui les gouvernent.

### 2.2.1. Généralités

Le cristal parfait est caractérisé par un empilement régulier et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Mais, dans la réalité, cela n'est pas toujours le cas. En effet, les solides contiennent toujours des défauts. Dans une mole de solide on en trouve environ  $10^8$ . Ils sont plus ou moins organisés. Cela s'explique soit par les lois de la thermodynamique (présence de l'agitation thermique aux températures supérieures au zéro absolu), soit parce que ces défauts ont été introduits par les différents traitements (trempe, écrouissage, irradiation) que subissent les solides afin d'améliorer leurs propriétés (conductivité électrique, couleur, résistance à la rupture, etc.)<sup>2,4,5</sup>. Les défauts peuvent être classés en deux grandes catégories, à savoir les défauts primaires et les défauts transitoires<sup>5</sup> (Tableau 2.1).

Type du défaut		Nom du défaut
<b>Défauts primaires</b>	Thermiques	<b>Phonons</b>
	Electroniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Electrons et trous</b></li> <li>• <b>Excitons</b></li> </ul>
	Atomiques ponctuels	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Lacunes et interstitiels</b></li> <li>• <b>Atomes étrangers (en insertion ou en substitution)</b></li> </ul>
	Linéaires	<b>Dislocations</b>
	Plans	<b>Défauts d'empilement</b>
<b>Défauts transitoires</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Radiations chargées</b></li> <li>• <b>Radiations non chargées</b></li> </ul>

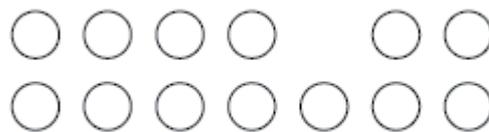
**Tableau 2.1** : Défauts cristallins élémentaires <sup>5</sup>

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous intéresser aux défauts ponctuels car ce sont les types de défauts qui prédominent dans les oxydes.

### 2.2.2. Les défauts ponctuels dans les solides

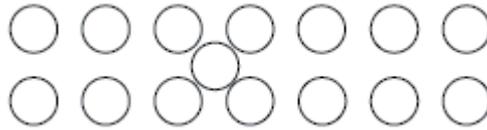
Ils correspondent à une perturbation du solide localisée sur un volume de l'ordre du volume atomique. Ces défauts peuvent être créés soit par irradiation, par écouissage, par agitation thermique ou alors par écart à la stœchiométrie. On distingue divers types de défauts ponctuels à savoir :

- Les lacunes ou vacances : absence d'un atome en un site normal du réseau cristallin<sup>11</sup> (Figure 2.10).



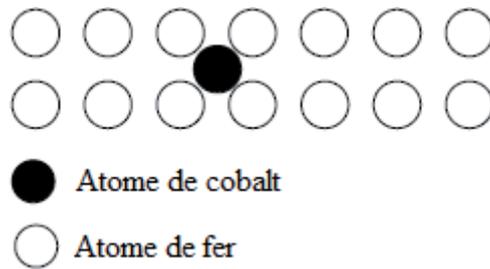
**Figure 2.10** : Schéma d'une lacune

- Les atomes autointerstitiels : un atome supplémentaire de même nature que les autres atomes du réseau occupe une position interstitielle dans le solide <sup>4, 9, 11</sup>(Figure 2.11).



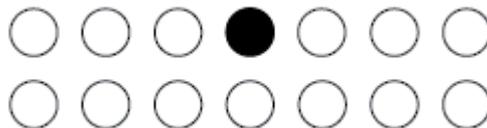
**Figure 2.11** : Schéma d'un défaut autointerstitiel

- Les défauts interstitiels étrangers : un atome de nature chimique différente est placé en site interstitiel dans le réseau.



**Figure 2.12** : Schéma d'un défaut interstitiel étranger dans un empilement compact de Fe

- Les défauts substitutionnels étrangers : un atome de nature chimique différente, de taille identique ou différente de celle des atomes du réseau est positionné à la place d'un atome du réseau.



**Figure 2.13** : Schéma de défaut interstitiel substitutionnel

Du fait de la tendance à la sous-stœchiométrie en oxygène de la plupart des oxydes, nous allons nous focaliser sur les défauts ponctuels de type lacune. Nous allons donc dans la suite donner les aspects thermodynamiques liés à leur formation et migration.

### 2.2.3. Thermodynamique des défauts ponctuels de type lacune et coefficient de diffusion

#### 2.2.3.a. Formation des lacunes

La présence et ou la création d'une lacune implique automatiquement l'augmentation de l'enthalpie libre du cristal d'une grandeur  $\Delta G_f$  appelée enthalpie libre de formation de la lacune. Celle-ci s'exprime selon :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (2.5)$$

avec,

$\Delta H_f$  = enthalpie de formation de la lacune (travail fourni dans le processus de création de la lacune)

$\Delta S$  = variation d'entropie associée à l'introduction de la lacune.

T = température absolue.

L'enthalpie de formation d'une lacune peut être évaluée en arrachant un atome sur un site du réseau et en le portant dans un décrochement à la surface du cristal, généralement à l'infini (principe de conservation de la matière) sans modification de l'énergie de surface<sup>4,5</sup>. Ceci conduit à une surestimation de l'enthalpie de formation de la lacune qui est considérée égale à l'enthalpie de sublimation. En effet, le nombre de liaisons pour arracher l'atome est deux fois plus grand que le nombre de liaisons formées lorsque l'atome est porté à la surface du cristal. En outre, avec cette méthode, le gain d'énergie de relaxation des atomes au voisinage de la lacune est négligé. Celle-ci peut-être évaluée soit en considérant la lacune comme une cavité dans un milieu élastique continu (modèle élastique), soit par un travail de force de liaison interatomique<sup>4,5</sup>. On peut ainsi déterminer le volume de formation de la lacune  $\Delta V_f$  qui est évidemment plus petit que le volume atomique  $\Omega$  et qui est fonction du volume de relaxation  $\Delta V_r$ .

$$\Delta V_f = \Omega - \Delta V_r \quad (2.6)$$

On en déduit l'expression de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  sous une pression p comme il suit :

$$\Delta H_f = \Delta E_f + p\Delta V_f \quad (2.7)$$

Avec  $\Delta E_f$  l'énergie de formation de la lacune.

La variation d'entropie du cristal durant la formation de la lacune se décompose en deux termes, à savoir l'entropie de formation de la lacune  $S_f$  et l'entropie de configuration  $S_c$ . L'entropie de formation de la lacune  $S_f$  est lié aux changements de modes de vibrations du cristal. Des travaux de Huntington *et al.*<sup>12</sup> ont permis d'évaluer avec précision sa valeur. En effet, d'après ces travaux, l'entropie de formation d'une lacune se divise en trois principales contributions à savoir : celle due aux atomes proches voisins de la lacune, celle due au continuum élastique (région jusqu'où se repercute la relaxation atomique due à la présence de la lacune) et celle des atomes de surface. Cette méthode de détermination de l'entropie de formation des lacunes reste toutefois assez fastidieuse et complexe du fait des différents modèles pris en compte. Mais, d'une manière générale, l'entropie de formation de la lacune est très faible (de l'ordre de quelques  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )<sup>7</sup>. Elle peut être obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta S_{fl} = x k_B \sum \log \frac{v_{n0}}{v_{nl}} \quad (2.8)$$

avec,

$x$  = nombre d'atomes entourant la lacune

$k_B$  = constante de Boltzmann

$v_{n0}$  = fréquence de vibration du cristal sans lacune

$v_{nl}$  = fréquence de vibration du cristal avec lacune.

L'entropie de configuration correspond à l'entropie de mélange suite à l'augmentation des degrés de liberté de désordre dans le système<sup>7</sup>. En d'autres termes, elle représente le nombre de façons de disposer des lacunes dans le réseau cristallin. Si dans un cristal on a  $N$  sites atomiques et  $n_l$  lacunes, la détermination de l'entropie de configuration du cristal revient à trouver le nombre total de façons  $W_l$  de distribuer les  $n_l$  lacunes et les  $(N-n_l)$  atomes sur les  $N$  sites atomiques.

$$W_l = \frac{N!}{(N - n_l)! n_l!} \quad (2.9)$$

L'entropie de configuration est alors donnée par la relation de Boltzmann ci-après :

$$\Delta S_c = k_B \log W_l \quad (2.10)$$

En faisant appel à la formule de Stirling ( $\log N! = N(\log N) - N$ ) car  $N \gg n$ , l'équation 2.10 devient :

$$\Delta S_c = -k_B N \{P_l \log P_l + (1 - P_l) \log(1 - P_l)\} \quad (2.11)$$

avec  $P_l$  représentant la concentration des lacunes ou la probabilité de trouver une lacune dans le plus proche voisinage de l'atome migrant.

$$P_l = \frac{n_l}{N + n_l} \cong \frac{n_l}{N}$$

On obtient donc:

$$\Rightarrow \Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f + k_B T N \{P_l \log P_l + (1 - P_l) \log(1 - P_l)\} \quad (2.12)$$

Sachant qu'à l'équilibre, l'enthalpie libre du système est minimale, c'est-à-dire que  $\partial \Delta G_f / \partial n_l = 0$ , et en supposant  $P_l \ll 1$  (ce qui est toujours vérifié), l'équation (2.12) conduit à l'expression de la probabilité de trouver une lacune :

$$P_l = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

### 2.2.3.b. Migration des lacunes

La migration permet de décrire les phénomènes de diffusion d'un point de vue microscopique dans les solides sur des échelles de l'ordre des distances interatomiques. Les atomes proches voisins d'une lacune possèdent une probabilité  $P_D$  de sauter dans le site vacant. Celle-ci est le produit de la probabilité  $P_l$  pour qu'il y ait une lacune dans le plus proche voisinage par la probabilité  $P_m$  pour qu'il saute dans cette lacune.

Si  $\Delta G_m$  est l'enthalpie libre de migration de l'atome vers la lacune, les probabilités de migration et de saut s'écrivent selon les équations :

$$P_m = \exp\left(\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

avec,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$\Delta H_m$  = enthalpie de migration de l'atome/défaut d'un site donné/lacune vers le site vacant/vers l'atome le plus proche.

$\Delta S_m$  = entropie de migration de la lacune/atome. Elle représente le désordre créé par l'atome qui migre durant son déplacement.

$T$  = température

$k_B$  = constante de Boltzmann

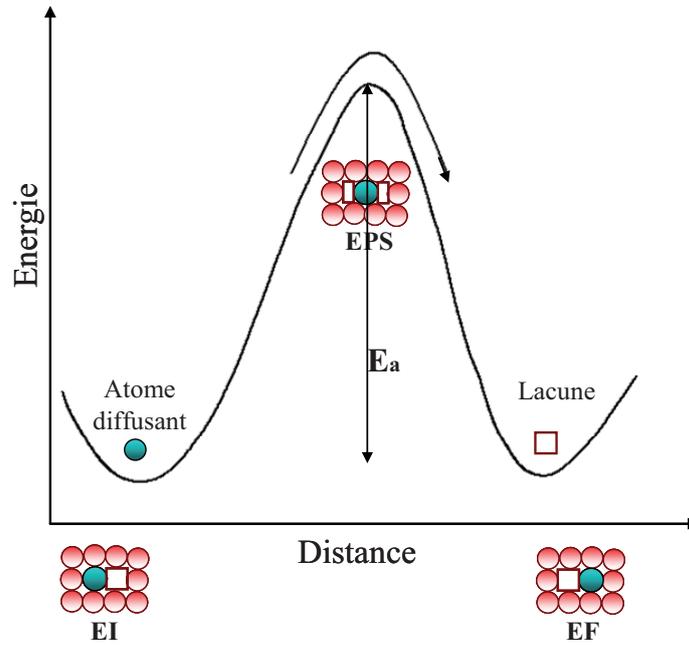
$$P_D = \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (2.15.a)$$

En général, plusieurs directions de saut, toutes équivalentes en énergie, sont envisageables<sup>11</sup>. Leur prise en compte revient à multiplier la probabilité de saut  $P_D$  par le nombre de possibilités de sauts ( $Z'$ ). Ce dernier correspond au nombre de coordinence dans le cas des structures de type cfc, cc et hc<sup>2, 11</sup>. La probabilité de saut s'écrit alors comme il suit :

$$P_D = Z' \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (2.15.b)$$

A l'équilibre thermodynamique, cette migration est limitée par les atomes premiers voisins des sites de la lacune et de l'atome migrant. L'atome migrant doit donc effectuer un certain travail afin de pouvoir passer d'un site cristallographique donné à un site voisin vacant. Ce travail est schématiquement représenté par la courbe hyperbolique de la Figure 2.14. Le maximum de cette courbe définit l'énergie dont à besoin l'atome migrant pour effectuer son saut. Cette énergie correspond à l'enthalpie de migration ( $\Delta H_m$ ).

Dans certains cas, lorsque la diffusion a lieu à des températures modérées ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) ou lorsque qu'elle se déroule à hautes températures et qu'elle n'est influencée que par la mobilité des lacunes et non leur création, l'enthalpie de migration correspond à l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la diffusion<sup>7</sup>. Elle représente la différence d'énergie entre les énergies  $E_i$  de la position initiale, lorsque l'atome migrant est en site normal et l'énergie de l'état de transition. Le chemin de diffusion est le parcours de plus faible énergie de l'état initial à l'état final.



**Figure 2.14 :** Variation d'énergie pour un atome migrant d'un site du réseau cristallin (EI) à un site vacant (EF) via l'état de point selle (EPS) (maximum de la courbe).

De façon générale, l'atome qui migre a le choix entre plusieurs chemins de diffusion. L'atome migrant, choisit le chemin énergétiquement le plus favorable, c'est-à-dire le chemin pour lequel il doit fournir une énergie moindre afin de passer d'un site à l'autre via le col.

Une première compréhension de la diffusion à l'échelle atomique a été apportée par les travaux de Eyring<sup>13, 14, 15</sup> avec l'étude des états de transition dans les réactions chimiques et son application à la diffusion atomique<sup>16</sup>. On peut ainsi déterminer la fréquence de saut  $\nu_s$  qui caractérise l'atome migrant. Elle représente la fraction de temps pendant laquelle l'atome possède l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel et donc effectuer le saut. Elle s'écrit comme le produit de la probabilité  $P_D$  qu'à un atome de faire un saut dans le site vacant par la fréquence de vibration  $\nu$  avec laquelle il migre vers la lacune.

$$\nu_s = \nu \cdot P_D \quad (2.16)$$

En remplaçant  $P_D$  par son expression dans l'équation (2.15.b), on obtient la relation ci-dessous représentant la fréquence de saut  $\nu_s$  :

$$\nu_s = Z' \nu \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}\right)$$

$$\nu_s = Z' \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

avec  $k_B$  qui est la constante de Boltzmann,

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m \text{ et } \Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$$

Dans la plupart des cas, la fréquence moyenne de vibration des atomes est prise égale à la fréquence de Debye ( $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Avec cette approximation, une erreur est introduite dans l'évaluation de la fréquence de sauts car l'emploi de la fréquence de Debye suppose un cristal parfait. Or, ceci n'est pas le cas du fait de la présence des défauts (dans notre cas la lacune) et donc des variations des modes de vibration pour les atomes voisins de la lacune.

Partant des travaux de Wert et Zener<sup>17</sup>, Vineyard<sup>18</sup> exprime la fréquence de saut comme le produit de la probabilité de franchir la barrière d'énergie  $\exp(-\Delta H/k_B T)$  par une fréquence effective  $\nu^*$  associée à la vibration de la lacune dans la direction du point selle :

$$\nu_s = \nu^* \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

où  $\nu^*$ , la fréquence effective s'exprime comme le rapport du produit des  $N$  fréquences normales du cristal lorsque l'atome qui diffuse est situé à l'état initial au produit des  $(N-1)$  fréquences normales du cristal lorsque l'atome migrant est à l'état de point selle.

$$\nu^* = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i'} \quad (2.19)$$

$$\Rightarrow \nu_s = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i'} \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

avec,

$N$  = nombre de modes de vibration (nombre d'atomes dans le solide)

$\nu_i$  = Fréquence propre de vibration lorsque l'atome migrant se trouve dans sa position initiale.

$\nu'_i$  = Fréquence propre de vibration lorsque l'atome migrant se trouve à l'état de point selle.

$\Delta H = \Delta H_m$  car, dans notre cas, la diffusion dépend uniquement de la mobilité de l'ion migrant.

### 2.2.3.c. Coefficient de diffusion

Dans la partie 2.1.1, une vue générale du phénomène de diffusion basée sur les lois de Fick et la loi d'Arrhenius a été présentée. Elle peut être reliée à la diffusion à l'échelle atomique qui vient d'être décrite. En effet, le coefficient de diffusion  $D$  est proportionnel à la fréquence de saut de l'atome et à la longueur du saut (distance interatomique)<sup>5</sup>. Dans le cas d'une structure cubique, il est donné par la relation ci-après :

$$D = \nu_s \cdot a^2 \quad (2.21)$$

En remplaçant  $\nu_s$  par son expression dans l'équation (2.21) on obtient l'expression ci-dessous pour le coefficient de diffusion.

$$D = a^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)$$

$$\text{soit } D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)$$

$$\text{avec, } D_0 = a^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i}$$

$D_0$  représente le préfacteur du coefficient de diffusion, usuellement appelé facteur de fréquence. Les techniques expérimentales permettant de le déterminer étant fastidieuses, il est généralement pris égal à  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ <sup>19</sup>. Mais, sur le plan théorique sa détermination peut être

faite par le calcul des fréquences propres en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité qui sera présentée dans le prochain chapitre.

### 2.3. Etat des connaissances sur la diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques

Les oxydes diélectriques considérés dans cette thèse sont des oxydes de type perovskite de formule générale  $AMO_3$ . Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps quelques aspects structuraux des perovskites de type  $AMO_3$ , puis nous traiterons de la non-stœchiométrie et enfin nous ferons un état de l'art de la diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques de structure perovskite. En effet, d'après l'ITRS07, certains oxydes de type structural perovskite tels que  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$  apparaissent comme des candidats potentiels au remplacement de la silice dans les générations futures de transistors CMOS.

#### 2.3.1. Oxydes à structure de type perovskite et non-stœchiométrie

La structure perovskite  $AMO_3$  idéale est constituée d'un réseau d'octaèdres de type  $[MO_6]$  reliés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. L'atome A, cation le plus volumineux de la structure<sup>20</sup>, situé en coordinence cubo - octaédrique<sup>20</sup>, est entouré par 12 atomes d'oxygène. Lorsque les octaèdres sont réguliers, la structure est de symétrie cubique (Figure 2.15).

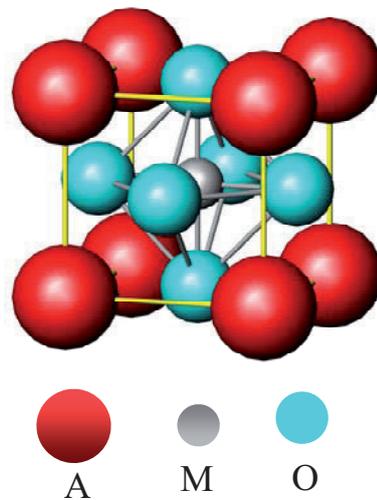


Figure 2.15 : Maille d'une perovskite cubique

La stabilité structurale des perovskites  $AMO_3$  dépend, entre autres, de la valeur relative des rayons ioniques des atomes A ( $r_A$ ) et M ( $r_M$ ). Pour évaluer ce critère géométrique on utilise le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) défini par <sup>20</sup>:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)} \quad (2.22)$$

où  $r_O$  est le rayon ionique de l'oxygène.

Une maille cubique idéale correspond à  $t = 1$ . Pour  $t < 1$  on a l'apparition de distorsions (rotations d'octaèdres).

Les oxydes de structure perovskite ont été parmi les premiers oxydes envisagés pour le remplacement de la silice comme oxyde de grille par dépôt épitaxial de couches monocristallines sur silicium. En effet, la perovskite idéale possède une maille cubique (Figure 2.15). Selon la composition chimique le paramètre de maille varie de 3.7 à 4 Å, ce qui correspond à la demi-diagonale de la maille du silicium <sup>21</sup>. La raison du choix vient aussi du fait que des oxydes comme les titanates d'alcalino-terreux tels que  $SrTiO_3$  (ou  $BaTiO_3$ ) sont bien connus pour leurs applications dans le domaine des matériaux diélectriques à forte permittivité et des ferroélectriques.

Un autre intérêt des oxydes de type perovskite est la très grande diversité des cations A et M. Il est ainsi possible d'ajuster les propriétés cristallographiques et électroniques des perovskites pour les adapter aux applications en effectuant des substitutions appropriées <sup>22</sup>.

Toutefois, il est bien connu que la plupart des oxydes perovskites présentent en général des écarts à la stœchiométrie en oxygène qui influent sur leurs propriétés (notamment les propriétés magnétiques, optiques, électriques, diélectriques) <sup>23</sup>.

En effet, à l'équilibre thermodynamique, la composition de la plupart d'oxydes et notamment les oxydes perovskites dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène <sup>24</sup>. Dans le cas des oxydes perovskites, on distingue divers types de non-stœchiométrie : celles caractérisées par la présence de lacunes dans les sous réseaux cationique (A ou M) et celles caractérisées par des lacunes dans le sous-réseau anionique qui sont assez courantes. Dans ce dernier cas, on passe alors à une formulation de type  $AMO_{3-\delta}$  ( $\delta$  représente le taux de lacunes d'oxygène). Ce déficit en atomes d'oxygène induit en général un déséquilibre de charges dans le sous-réseau concerné. Ainsi, il ne peut donc avoir lieu que si

plusieurs états d'oxydation existent pour le cation  $M^{25}$ , ou si une compensation par substitution est présente dans les sous-réseau A et/ou  $M^{23}$ .

Lorsque le déficit en oxygène est faible ( $\delta < 0.15$ ) les interactions entre les lacunes d'oxygène sont négligeables et la migration de l'oxygène peut engendrer une conductivité de type ionique au sein de ces composés.

### 2.3.2. Etat de l'art sur les études de la diffusion dans des oxydes diélectriques

La non-stœchiométrie des oxydes diélectriques et la diffusion de lacunes ou d'atomes d'oxygène interstitiels soulèvent de nouveaux et nombreux problèmes dans le monde de la microélectronique. D'une part, la diffusion de l'oxygène vers l'interface oxyde/Si peut conduire à l'oxydation du silicium et à la formation d'une couche de silice dont la capacité est en série avec celle de la couche d'oxyde high- $\kappa$ . D'autre part, la présence de défauts au sein de la couche entraîne une dégradation notable des propriétés électriques de la couche épitaxiée. Il est donc nécessaire de maîtriser la migration de l'oxygène, par la connaissance des paramètres contrôlant la génération des défauts et l'énergie d'activation pour leur diffusion au sein des différents oxydes sélectionnés. Plusieurs approches théoriques peuvent être envisagées, dans lesquelles on calcule par exemple l'énergie et la structure de l'état excité par lequel le système doit passer pour qu'un défaut migre d'une position cristallographique à une autre. Mais à ce jour, il existe très peu d'études sur l'analyse des mécanismes élémentaires (liaison chimique, transferts de charges, polarisabilité des ions) qui gouvernent la diffusion de l'oxygène dans des oxydes diélectriques. En effet, la plupart des études existantes dans ce domaine portent sur la détermination des facteurs macroscopiques. Presque toutes ces études fournissent uniquement des données sur l'énergie d'activation du phénomène de diffusion, l'énergie de formation des défauts, et l'interaction des différents types défauts dans les oxydes de type perovskite.

L'un des premiers travaux théorique date de 1995 : S. Islam *et al.*<sup>26</sup> ont pu déterminer les chemins de diffusion de l'oxygène, calculant l'énergie d'activation et de formation des défauts pour des perovskites de type  $LaBO_3$  ( $B=Cr, Mn, Fe, Co$ ). Pour ce faire, ils ont employé les méthodes de type atomistique (potentiels empiriques), de dynamique moléculaire et *ab initio*. Ils ont montré que la diffusion des lacunes d'oxygène se fait via un chemin curviligne, le long des bords de l'octaèdre  $BO_6$ . Une corrélation est proposée entre rapport des rayons ioniques des cations A et B et énergie d'activation de migration des défauts. En 2000

et en 2002<sup>27, 28</sup>, toujours avec les mêmes méthodes de calculs, ils étendent leurs études à d'autres composés de la famille  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Ga}, \text{Co}$ ) et de type  $\text{AZrO}_3$ . Le mécanisme de diffusion de proton dans  $\text{CaZrO}_3$  est élucidé, impliquant un transfert de proton d'un ion oxygène à un ion oxygène voisin, ce qui induit une contraction jusqu'à 2.5 Å de la distance O-O.

Dans la même période (2001-2002), R. M. Nieminen *et al.*<sup>29, 30, 31</sup> utilisent des méthodes de type ondes planes, dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) pour étudier les mécanismes de diffusion des défauts dans le dioxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) et la zirconite ( $\text{ZrO}_2$ ). Ils ont montré que, dans le cas de  $\text{HfO}_2$ , l'oxygène interstitiel est préférentiellement incorporé sous forme d'oxygène atomique et que la diffusion s'effectue via un échange de position avec un oxygène donné du matériau. Dans le cas de  $\text{ZrO}_2$ , ils ont démontré que les oxygènes interstitiels et les lacunes en oxygène positivement chargées peuvent piéger les électrons de la bande de conduction de  $\text{ZrO}_2$  et du Si, entraînant une forte dégradation des propriétés diélectriques.

Récemment, de nombreux travaux<sup>32, 33, 34, 35, 36, 37, 38</sup> ont eu pour objet le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ). Grâce à la DFT, les types de défauts énergétiquement favorables et l'influence de certains dopants au sein de  $\text{SrTiO}_3$  ont été déterminés. La structure électronique et l'énergie de formation des défauts ont été calculées. Ces travaux ont montré que :

- les dopages de types Nb :Ti et Na :Sr ont une grande influence sur la conductivité électrique de  $\text{SrTiO}_3$ ,
- les électrons laissés par les lacunes en oxygène sont localisés sur les orbitales 3d du titane transformant ainsi  $\text{SrTiO}_3$  en semi-conducteur de type n.

Bien que ces investigations fournissent à l'aide de données précises sur l'énergie d'activation et les défauts dans les oxydes de grille, aucune analyse ou étude n'a encore été réalisée sur les aspects microscopiques (liaison chimique, transferts de charge, polarisabilité des ions) qui gouvernent les phénomènes de diffusion d'oxygène.

Dans cette optique, une étude du mécanisme de diffusion de l'oxygène a été développée en 2004 à l'ICMCB (Thèse de Christine Frayret)<sup>39</sup>. Basée sur la DFT, elle a permis, dans le cas de quelques composés (cérine et conducteurs mixtes électronique/ionique  $\text{LaNiO}_{4+x}$ ), l'évaluation des énergies d'activation de diffusion et des processus impliqués à l'échelle de la liaison chimique (transferts de charge, déformabilité des ions et du réseau hôte, nature des mécanismes de diffusion).

C'est sur cette dernière approche que nous nous appuyerons afin d'analyser les paramètres qui contrôlent l'énergie d'activation pour la diffusion des lacunes en oxygène dans les oxydes diélectriques  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ .

## **CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons introduit les processus de diffusion dans les solides. Pour ce faire, nous avons, au-delà de la présentation des différents modes de diffusion et aspects macroscopiques (lois de Fick) proprement dits, fait un lien avec les phénomènes de diffusion à l'échelle atomique. Ainsi, la notion de défauts plus particulièrement celle des défauts ponctuels de type lacune a été développée en considérant les paramètres thermodynamiques qui les régissent. De plus, il ressort que, de part leur nature, les oxydes diélectriques de type perovskites sont sujets au phénomène de diffusion de l'oxygène. Mais ce phénomène reste encore peu compris aujourd'hui du moins en ce qui concerne les divers facteurs microscopiques qui l'influencent. En effet, les études existantes se limitent pour la plupart à l'évaluation de l'énergie d'activation de diffusion, la détermination de l'énergie de formation de défauts et les interactions entre les défauts. Les aspects tels que la nature de la liaison chimique, la polarisabilité des ions, la déformabilité des atomes, etc. n'ont jusqu'ici pas été abordés. Ainsi, nous allons dans ce travail nous intéresser à l'étude et l'analyse des aspects qui gouvernent la diffusion à l'échelle atomique des défauts de type lacune afin de pouvoir comprendre et contrôler la diffusion dans les oxydes diélectriques et ainsi garantir de bonnes propriétés électriques aux transistors CMOS. Pour ce faire, nous allons utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité, les méthodes quantitatives d'analyse de la densité électronique, et les cartes de densité d'énergie.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- <sup>1</sup> J. Philibert, *Atom movements diffusion and mass transport in solids*, Les éditions de Physique (1991).
- <sup>2</sup> P. Guiraldenq, *Diffusion dans les métaux*, Technique de l'ingénieur, M **55** (1994).
- <sup>3</sup> J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, New York (1999).
- <sup>4</sup> J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie Du minerai au matériau*, 2<sup>e</sup> édition, Dunod (2002).
- <sup>5</sup> Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Tome I, Institut National des sciences et techniques nucléaires, Presse Universitaires de France (1966).
- <sup>6</sup> P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 2nd edition, Ohio State University (1989).
- <sup>7</sup> S. Mrowec, *Defects and diffusion in solids: an introduction*, Elsevier, PWN (1980).
- <sup>8</sup> C. Zener *Acta Cryst.* **3**, 346 (1950).
- <sup>9</sup> Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Tome II, Institut National des sciences et techniques nucléaires, Presse Universitaires de France (1966).
- <sup>10</sup> L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Kilner, K. E. Sickafus, *J. Mater. Chem.* **10**, 2349 (2000).
- <sup>11</sup> Y. Quéré, *Défauts ponctuels dans les métaux*, Edition Masson et Cie (1967).
- <sup>12</sup> H. B. Huntington, G. A. Shirn, E. S. Wajda, *Phys. Rev.* **99**, 1085 (1955).
- <sup>13</sup> H. Eyring, *Chem. Rev.* **17**, 65 (1935).
- <sup>14</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- <sup>15</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
- <sup>16</sup> A. E. Stearn, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **44**, 955 (1940).
- <sup>17</sup> C. A. Wert, C. Zener, *Phys. Rev.* **76**, 1169 (1949).
- <sup>18</sup> G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- <sup>19</sup> L. T. Kong, L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **74**, 073412 (2006).
- <sup>20</sup> R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Thunder Bay, Ontario, Canada (2002).
- <sup>21</sup> J. -P. Doumerc, *Sélection d'oxydes à forte permittivité candidats à l'épitaxie sur le silicium*, Rapport "Projet Nano2008" (2005).
- <sup>22</sup> Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, R. A. Evarestov, D. E. Ellis, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2956 (2007).

- <sup>23</sup> M. Parras-Vasquez, Thesis, *Phénomènes de non-stœchiométrie dans les systèmes  $BaFeO_{3-y}$  et  $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$* , Université de Bordeaux 1, (1989).
- <sup>24</sup> C. Monty, *Journal de Physique Colloques* **39**, C2 74 (1978).
- <sup>25</sup> L. Mandelcorn, *Non-stoichiometric compounds*, Academic press New York and London, (1964).
- <sup>26</sup> M. Cherry, M. S. Islam, C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.* **118**, 125 (1995).
- <sup>27</sup> M. S. Islam, *J. Mater. Chem.* **10**, 1027 (2000).
- <sup>28</sup> M. S. Islam, *Solid State Ionics* **154**, 75 (2002).
- <sup>29</sup> A. S. Foster, F. L. Gejo, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **65**, 174117 (2002).
- <sup>30</sup> A. S. Foster, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 225901 (2002).
- <sup>31</sup> A. S. Foster, F. L. Gejo, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **64**, 224108 (2002).
- <sup>32</sup> R. Astala, P. D. Bristowe, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **9**, 415 (2001).
- <sup>33</sup> R. Astala, P. D. Bristowe, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12**, 79 (2004).
- <sup>34</sup> T. Tomohito, M. Katsuyuki, I. Yuichi, Y. Takahisa, *Phys. Rev. B* **68**, 205213 (2003).
- <sup>35</sup> J. Carrasco, F. Illas, N. Lopez, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii, S. Piskunov, J. Maier, K. Hermansson, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 153 (2005).
- <sup>36</sup> J. Carrasco, F. Illas, N. Lopez, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii, R. A. Evarestov, A. Mastrikov, S. Piskunov, J. Maier, *Phys. Rev. B* **73**, 064106 (2006).
- <sup>37</sup> J. Crawford, P. Jacobs, *J. Solid State Chem.* **144**, 423 (1999).
- <sup>38</sup> D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H. -S. Ahn, S. Han, J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 115503 (2007).
- <sup>39</sup> C. Frayret, Thesis, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, Université de Bordeaux 1, (2004).

---

**CHAPITRE 3 : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE  
LA DENSITE ET L'ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA  
DENSITE ELECTRONIQUE**



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>77</b>
<b>PARTIE A. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE</b>	<b>78</b>
3.A.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	78
3.A.1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	78
3.A.1.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	78
3.A.1.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	79
3.A.1.2. Les équations de Kohn et Sham	80
3.A.1.3. Le potentiel d'échange-corrélation	83
3.A.1.3.a. Approximation de la densité locale	84
3.A.1.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	85
3.A.1.3.c. Les fonctionnelles hybrides	86
3.A.2. La résolution des équations de Kohn-Sham : Le cycle auto-cohérent	87
3.A.3. Les différentes implémentations de la DFT	89
3.A.3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes	89
3.A.3.2. Les pseudopotentiels	91
3.A.3.3. La méthode de type ondes planes augmentées	93
3.A.3.3.a. La méthode APW	93
3.A.3.3.b. La méthode LAPW	96
3.A.3.3.c. La méthode LAPW+LO	97
3.A.3.4. La méthode APW+lo	98
3.A.3.5. Bilan	99
<b>PARTIE B. ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE : LA THEORIE « ATOMS IN MOLECULES »</b>	<b>100</b>
3.B.1. Généralités	100
3.B.2. La théorie « Atoms In Molecules »	101
<b>CONCLUSION</b>	<b>104</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 3</b>	<b>105</b>



## **INTRODUCTION**

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques<sup>7</sup>.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes implémentations possibles de la DFT seront décrites. Dans une deuxième partie, nous aborderons les concepts d'analyse topologique de la densité électronique, utilisés pour la caractérisation de la liaison chimique et de la nature des espèces atomiques.

## PARTIE A. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

### 3.A.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les  $N$  électrons, ( $3N$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

#### 3.A.1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn<sup>8</sup> établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT.

##### 3.A.1.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Il s'énonce comme suit : « *toute propriété physique d'un système à  $N$  électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur ( $V_{ext}$ ) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$*  ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (3.2)$$

Avec  $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ , qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

### 3.A.1.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « *L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel* »

Ce deuxième théorème découle du fait que, pour un nombre d'électrons  $N$  fixé, l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, pour la densité électronique correspondante. Soit :

$$E < E[\rho(r)] \quad (3.3)$$

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (Equation (3.4)). Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, pour une densité qui satisfait les conditions  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) dr = N$ , et qui est associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de l'énergie à l'état fondamental.

$$\frac{\delta}{\delta \rho} (E[\rho(r)] - \mu [\int \rho(r) dr - N]) = 0 \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int \rho(r) dr] = 0 \quad (3.5)$$

En remplaçant dans l'équation (3.5)  $E[\rho(r)]$  par l'expression (3.2), on obtient l'équation ci-après, de type Euler-Lagrange, et qui représente l'équation de base de la DFT.

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.6)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique, constant à travers tout l'espace pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle  $F_{HK}$  limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à

d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham,<sup>9</sup> qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### 3.A.1.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de considérer un système modèle de  $N$  particules sans interaction tel que, plongé dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ , sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel. Le système modèle est ainsi représenté par l'hamiltonien effectif et par la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi$  :

$$\begin{cases} \hat{H}_{eff} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(r_i) & \text{Avec } \hat{h}_{eff} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \\ \psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1, \dots, \phi_n] \end{cases} \quad (3.7)$$

Les fonctions d'onde  $\phi_i$  sont les  $N$  orbitales Kohn-Sham de plus basses énergie de l'hamiltonien monoélectronique :

$$\hat{h}_{eff}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (3.8)$$

Ce système possède la densité de charge du système réel :

$$\rho(r) = \sum |\phi_i|^2 \quad (3.9)$$

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que pour ce système modèle, l'énergie électronique peut se mettre sous la forme :

$$\hat{E}[\rho(r)] = \hat{T}[\rho(r)] + \int V_{eff}(r)\rho(r)dr \quad (3.10)$$

Avec  $\hat{T}[\rho(r)]$  l'énergie cinétique des particules sans interaction.

Selon le principe variationnel :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ \hat{E}[\rho(r)] - \mu[\int \rho(r)dr - N] \} = 0 \\ \frac{\delta\hat{T}}{\delta\rho(r)} + V_{eff} = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ \mu[\int \rho(r)dr - N] \} \end{array} \right. \quad (3.11)$$

L'énergie du système réel peut, d'après le premier théorème de Hohenberg-Kohn, se mettre sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{res\ tan t}[\rho(r)] \quad (3.12)$$

avec,

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

$$V_{ext}[\rho(r)] = -\sum_A \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \quad (\text{potentiel dû aux noyaux})$$

$E_{res\ tan t}[\rho(r)]$  = terme énergétique non explicite,

ici,  $T$  représente l'énergie des électrons : il est différent de  $\hat{T}$ .

En utilisant le principe variationnel, l'équation (3.12) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ E[\rho(r)] - \mu[\int \rho(r)dr - N] \} &= 0 \\ \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta E_{res\ tan t}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} &= \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ \mu[\int \rho(r)dr - N] \} \end{aligned} \quad (3.13)$$

La densité électronique est la même dans les équations (3.10) et (3.12). Par identification de ces deux équations, on obtient :

$$V_{eff} = \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} - \frac{\delta\hat{T}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta E_{res\ tan t}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (3.14)$$

En définissant,  $V_{xc}$ , le potentiel d'échange-corrélation, par la relation suivante :

$$V_{xc} = \frac{\delta(T - \hat{T} + E_{res\ tan t})}{\delta\rho}$$

$$\Rightarrow V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

$E_{xc}$  étant l'énergie d'échange-corrélation associée au potentiel  $V_{xc}$ .

Le potentiel effectif devient donc :

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{xc} \quad (3.15)$$

avec,

$$\frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

Le potentiel effectif étant déterminé, il est maintenant possible de résoudre les équations de Kohn-Sham (3.8 et 3.15).

Ainsi, l'énergie totale du système de particules sans interaction (Equation (3.10)) peut, en considérant le potentiel extérieur simplement dû aux noyaux, se mettre sous la forme :

$$\hat{E}[\rho(r)] = \hat{T}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.16)$$

avec,

$$\rho(r) = \sum |\phi_i(r)|^2$$

$$\hat{T}[\rho(r)] = \sum \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int V_{xc} \rho(r) dr$$

$$V_{ext}[\rho(r)] = \sum \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r-R_A|} dr = \int V_{ext} \rho(r) dr$$

La minimisation de  $E[\rho(r)]$  sous la contrainte d'orthogonalisation des fonctions  $\phi_i$  donne avec les multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_{ij}$ :

$$\delta [E(\rho) - \sum \sum \varepsilon_{ij} \int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx] = 0 \quad (3.17)$$

Cette condition, accompagnée d'une transformation unitaire des orbitales, donne la forme canonique des équations de Kohn-Sham :

$$\hat{h}_{eff}\phi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + V_{xc} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.18)$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, les valeurs propres  $\varepsilon^{HF}$  sont, d'après le théorème de Koopmans<sup>10, 11</sup> une approximation des énergies d'ionisation. En DFT, seule la valeur propre associée à l'orbitale de plus haute énergie occupée est une approximation de la première énergie d'ionisation<sup>12</sup>.

Ces équations doivent être résolues de manière itérative. Leurs solutions permettent de définir l'état fondamental du système et notamment son énergie (Equation (3.16)) qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\hat{E}[\rho(r)] = \sum \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right| \phi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] - \int V_{xc}\rho(r)dr - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$$

En remplaçant  $V_{eff}$  par son expression donnée par l'équation (3.14), on obtient :

$$\Rightarrow \hat{E}[\rho(r)] = \sum \varepsilon_i + E_{xc}[\rho(r)] - \int V_{xc}\rho(r)dr - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (3.19)$$

Les équations de Kohn-Sham ((3.8) et (3.15)) sont écrites jusqu'ici sans approximation. Malheureusement, le terme  $E_{xc}$  n'est pas connu de manière explicite. Par conséquent, la résolution des équations de Kohn-Sham, qui constitue la base des calculs DFT, nécessite d'effectuer une approximation sur le potentiel d'échange-corrélation

### 3.A.1.3. Le potentiel d'échange-corrélation

La première approximation est dite de densité locale<sup>13</sup> (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été

développées (approximation de type gradient généralisé (GGA))<sup>6, 14</sup>, améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales. Enfin, l'adaptation des fonctionnelles d'échange-corrélation dites hybrides, initialement développées dans le cadre des méthodes *ab initio* de chimie quantique, a permis d'améliorer l'accord quantitatif avec l'expérience.<sup>15</sup>

### 3.A.1.3.a. Approximation de la densité locale

Pour des systèmes ayant une densité variant lentement en un point, l'énergie locale  $\varepsilon_{xc}$  peut être considérée comme étant celle d'un gaz uniforme d'électrons<sup>16</sup> de même densité de charge, que l'on peut décomposer en un terme d'échange  $\varepsilon_x$  et un terme de corrélation  $\varepsilon_c$ . Par conséquent,  $E_{xc}$  peut se mettre sous la forme d'une somme de petits éléments de volume  $dr$  possédant un environnement constant : c'est l'approximation de densité locale encore appelée LDA.

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} \rho(r) dr = \int \varepsilon_x \rho(r) dr + \int \varepsilon_c \rho(r) dr \quad (3.20)$$

Dans les systèmes impliquant des électrons non appariés, il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation) ; le potentiel effectif devient alors dépendant du spin et les équations de Kohn-Sham se mettent sous leur forme polarisée, et on obtient alors :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma \quad (3.21)$$

Avec  $\sigma$  = spin up ou spin down.

L'approximation L(S)DA repose sur deux conditions qui doivent être remplies au préalable par le système :

- Les effets d'échanges et de corrélations proviennent principalement du voisinage immédiat d'un point  $r$ .
- Ils ne dépendent pas fortement des variations de la densité électronique autour de  $r$ .

L'approximation L(S)DA est en principe valide pour les systèmes dont la densité électronique varie peu, ce qui n'est jamais le cas dans les régions proches du noyau. Toutefois, la L(S)DA conduit à des résultats d'une bonne précision pour des systèmes

comportant des densités électroniques variant fortement (systèmes non-homogènes : molécules, solides). Compte tenu de la nature des approximations, les succès de la L(S)DA peuvent être attribués à des compensations d'erreurs, ainsi qu'au fait que la L(S)DA donne des règles de sommes correctes pour le trou d'échange-corrélation<sup>17, 18</sup>. Ces règles de sommes stipulent qu'il y a une charge exclue équivalente à un électron dans le voisinage proche d'un électron présent en un point donné  $r$  (on parle alors de trou d'échange) et que les répulsions coulombiennes redistribuent les électrons autour du point  $r$ . Les résultats relativement bons de la L(S)DA sont notamment dus à la bonne description implicite du trou d'échange-corrélation.

Bien que la LDA fournisse de bons résultats dans de nombreux cas, elle reste inadaptée pour le traitement des états de transition et pour le calcul des énergies de liaison. Les énergies de liaisons et les fréquences harmoniques sont généralement surestimées. Dans les solides et les molécules, la L(S)DA donne de bons résultats pour les propriétés géométriques des systèmes ; par contre, elle surestime les énergies de cohésion. Les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants sont aussi largement sous-estimées. Ceci s'explique par le fait que la DFT est une théorie de l'état fondamental du système. Les états excités ne sont donc pas décrits avec la même précision.

Afin de prendre en compte en partie les effets d'inhomogénéité de la densité électronique, les approximations de type gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) ont été proposées.

### 3.A.1.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation dite GGA, développée notamment par Perdew *et al.*<sup>19</sup>, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (3.22)$$

Le potentiel  $\varepsilon_{xc}$  peut s'écrire en fonction des énergies d'échange ( $\varepsilon_x^{unif}$ ) et de corrélation ( $\varepsilon_c^{unif}$ ) d'un gaz d'électron uniforme auxquels sont ajoutés les termes correctifs.

$$\Rightarrow E_{xc} = \int \left\{ \varepsilon_x^{unif} + \varepsilon_x[\rho(r), \nabla \rho(r)] \right\} dr + \int \left\{ \varepsilon_c^{unif} + \varepsilon_c[\rho(r), \nabla \rho(r)] \right\} dr \quad (3.23)$$

Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à améliorer les énergies totales et les barrières énergétiques.

La fonctionnelle de Perdew-Wang 1991 (PW91) a longtemps été considérée comme la fonctionnelle de référence<sup>20, 21, 22</sup>. Cependant, elle est complexe et fortement paramétrée. Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) ont donc développé une nouvelle fonctionnelle plus transparente et transférable. La fonctionnelle dite PBE possède une expression simple, dans laquelle tous les paramètres sont des constantes fondamentales exceptées celles utilisées pour décrire les composantes uniformes  $\varepsilon_x^{unif}$  et  $\varepsilon_c^{unif}$ .

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Selon les types d'applications, de nombreux potentiels de type GGA ont été développés. Pour des systèmes possédant des liaisons multiples, les limites de la GGA ont été atteintes<sup>23</sup>. Pour y remédier, des fonctionnelles GGA hybrides comportant un terme d'échange exact ont été proposées dans le but de permettre un traitement plus fin de la corrélation.

### 3.A.1.3.c. Les fonctionnelles hybrides

Becke a montré que le point de départ de la création d'une fonctionnelle hybride reposait sur la formule de connexion adiabatique<sup>24</sup>. La connexion adiabatique permet de faire le lien entre le système modèle de Kohn-Sham (particules sans interactions) et le système physique d'électrons en interaction. La décomposition adiabatique d'un système électronique est a priori simple. Le potentiel de répulsion coulombien électron-électron est multiplié par une constante de couplage  $\lambda$ , telle que, pour  $\lambda$  variant de 0 à 1, la densité électronique reste fixée à  $\rho$ . Il est alors possible, grâce au théorème de Hellmann-Feynman, de définir l'énergie d'échange-corrélation comme suit :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(r) \rho(r) dr = \int_0^1 E_{xc,\lambda} d\lambda \quad (3.24)$$

avec,

$$E_{xc,\lambda} = \langle \psi_\lambda | V_{ee} | \psi_\lambda \rangle - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.25)$$

Le premier terme  $V_{ee}$  est le véritable potentiel d'interaction coulombien électron-électron, le second terme est le potentiel de Hartree. La fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_\lambda$  est reliée à la constante de couplage  $\lambda$ . Pour  $\lambda=1$ , le potentiel extérieur est celui du système physique réel d'électrons en interaction. Lorsque  $\lambda$  tend vers zéro à densité fixée, les électrons

deviennent des particules du système de Kohn-Sham et le potentiel extérieur se transforme progressivement en potentiel de Kohn-Sham.

Ainsi Becke a proposé d'écrire le résultat de l'équation (3.24) sous forme d'une combinaison linéaire de différentes fonctionnelles d'échange et corrélation. La fonction la plus répandue est la fonctionnelle dite B3LYP qui a été proposée en 1994 par Stephens.<sup>25</sup> L'énergie d'échange-corrélation s'exprime :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{exacte} + (1-a)E_x^S + bE_x^B + (1-c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP} \quad (3.26)$$

avec,

$$E_x^{exacte} = \langle \psi_0 | V_{ee} | \psi_0 \rangle - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

$E_x^S$  = énergie d'échange de Slater,

$E_x^B$  = énergie d'échange définie en 1988 par Becke<sup>26, 27</sup>

$E_c^{VWN}$  = énergie de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair ,

$E_c^{LYP}$  = énergie de corrélation de Lee-Yang-Parr<sup>28</sup> ,

a = 0,20 ; b = 0,72 et c = 0,81.

Avec la fonctionnelle B3LYP, l'erreur moyenne sur l'énergie d'atomisation est réduite et un accord quantitatif avec les constantes d'échange magnétiques déterminées expérimentalement peut être atteint. D'autres fonctionnelles d'échange-corrélation existent. On peut citer entre autres les fonctionnelles LDA+U<sup>29</sup>, l'approximation de la densité moyenne (ADA)<sup>30</sup>, l'approximation de la densité pondérée (WDA), etc.

### 3.A.2. La résolution des équations de Kohn-Sham : Le cycle auto-cohérent

La résolution des équations de Kohn-Sham implique généralement l'utilisation d'une base pour représenter la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel  $V(r)$  et les orbitales de Kohn et Sham  $\varphi_i(r)$ .

La densité de charge initiale  $\rho^{\text{in}}$  correspond à la superposition des densités atomiques du système ( $\rho^{\text{in}} = \rho^{\text{système}} = \sum_{\text{atome}} \rho^{\text{atome}}$ ). Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire :  $(H - \epsilon_i S) = 0$  (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice des

recouvrements), la nouvelle densité de charge  $\rho^{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Les deux densités de charge  $\rho^{in}$  et  $\rho^{out}$  sont combinées selon :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho^{in} + \alpha\rho^{out} \quad (3.27)$$

où  $i$  représente la  $i^{eme}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système ; si une optimisation de géométrie est à accomplir, les forces sont aussi minimisées via un second cycle auto-cohérent. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la Figure 3.1.

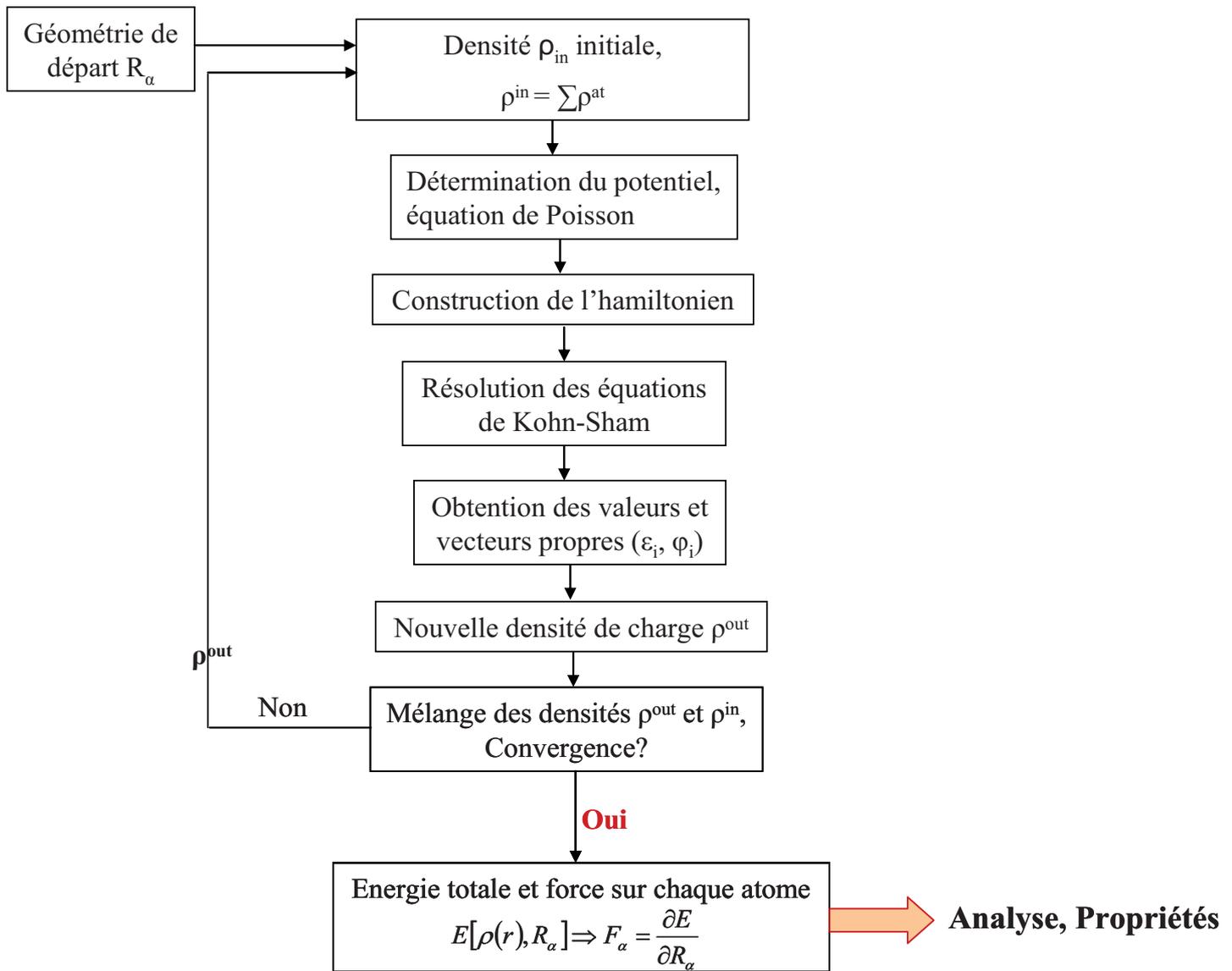


Figure 3.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

### 3.A.3. Les différentes implémentations de la DFT

#### 3.A.3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être

décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si  $L$  désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel  $V_{eff}(r)$ , la densité électronique  $\rho(r)$  et les fonctions d'ondes  $\phi(r)$  obéissent à :

$$V_{eff}(r + L) = V_{eff}(r) \quad (3.28)$$

$$\rho(r + L) = \rho(r) \quad (3.29)$$

$$\phi(r + L) = \phi(r) \quad (3.30)$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes  $\phi_i$  sous forme de fonctions de Bloch : <sup>31, 32</sup>

$$\phi_i(r) = f(r)\exp(ik.r) \quad (3.31)$$

avec,

$k$  = vecteur appartenant à l'espace réciproque, et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première zone de Brillouin sont pris en compte.

$f(r)$  = fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes  $G$  sont ceux du réseau réciproque:

$$f_i(r) = \sum_G C_{i,G} \exp(iG.r) \quad (3.32)$$

On peut alors écrire la fonction d'onde  $\phi_i$  comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(r) = \sum_G C_{i,k+G} \exp\{i(k + G).r\} \quad (3.33)$$

A ce stade, les seules inconnues sont les coefficients  $C_{i,k+G}$ . En principe, l'expression d'une fonction périodique en une série de Fourier requiert un nombre infini de termes. Cependant, on peut ici opérer une troncature définie par une énergie cinétique de coupure. L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{cin}(k + G) = \frac{\hbar^2}{2m}(k + G)^2 \quad (3.34)$$

où  $m$  est la masse de l'électron.

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point  $k$ , la somme sera tronquée à partir d'une certaine énergie cinétique  $E_{\text{cut-off}}$ .

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k + G)^2 < E_{\text{cut-off}} \quad (3.35)$$

Cette troncature apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale ; mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de  $E_{\text{cut-off}}$ . Plus la fonction d'onde  $\phi_i$  sera oscillante, plus l'énergie de troncature et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Ainsi, le théorème de Bloch permet de passer de  $N$  équations de Kohn-Sham, où  $N$  est le nombre infini d'électrons, à  $N_{\text{cell}} * N_k$  équations ( $N_{\text{cell}}$  étant le nombre d'électrons dans la cellule et  $N_k$  le nombre de vecteurs de l'espace réciproque choisis pour échantillonner la première zone de Brillouin, selon par exemple la méthode de Monkhorst et Pack <sup>33</sup>).

### 3.A.3.2. Les pseudopotentiels

Les fonctions d'ondes électroniques peuvent être décrites seulement à l'aide d'ondes planes, mais pour pouvoir décrire les électrons de cœur (fortement liés au noyau) et suivre les fortes oscillations de leurs fonctions d'ondes, une base très étendue d'ondes planes est requise. On peut aussi utiliser des pseudopotentiels. Les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules dépendant principalement des électrons de valence des atomes qui les constituent, l'idée est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. L'approximation par pseudopotentiels consiste donc à remplacer les électrons de cœur et le potentiel coulombien du noyau par un potentiel effectif, qui agit sur des pseudo-fonctions d'ondes plutôt que sur les véritables fonctions d'ondes de valence. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région de cœur à cause du fort potentiel ionique dans cette région. Ces oscillations permettent de maintenir l'orthogonalité entre les fonctions d'ondes de cœur et les fonctions d'ondes de valence. Le pseudopotentiel est donc construit (en théorie) de façon à ce que ses propriétés de diffusion et les déphasages qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'ondes soient identiques à celles de l'ion (noyau et électrons de cœur) qu'il remplace, en s'arrangeant pour que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœud dans la région de cœur. Le déphasage produit par l'ion étant différent

pour chaque composante du moment angulaire, le pseudopotentiel doit dépendre du moment angulaire et sa forme la plus générale est :

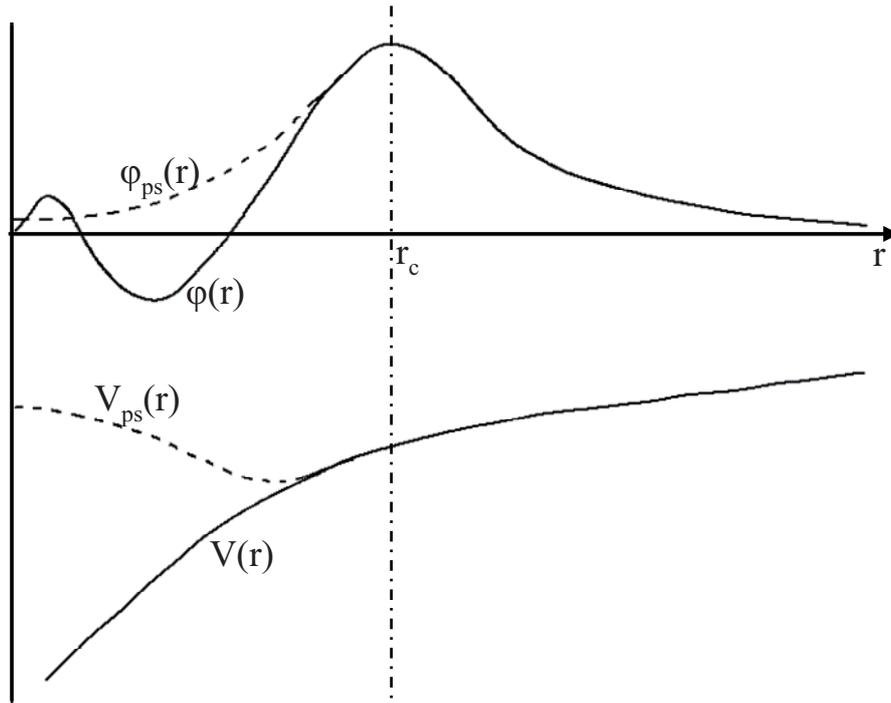
$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.36)$$

Où  $|lm\rangle$  sont les harmoniques sphériques et  $V_l$  est la composante  $l$  du pseudopotentiel.

En DFT, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. Pour obtenir des valeurs précises de cette énergie, il est donc impératif qu'en dehors des régions de cœur, les pseudo-fonctions d'onde soient identiques aux vraies fonctions d'ondes. Si on arrive à ajuster le pseudopotentiel de telle façon que la charge intégrée dans la région de cœur soit la même pour la pseudo-fonction d'onde et la vraie fonction d'onde, alors on peut dire que les deux fonctions sont identiques en dehors de cette région. Ce type de pseudopotentiel est dit à normes conservées. Pratiquement, la région de cœur est définie par un rayon de coupure  $r_c$ . En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 3.2).

Il existe une autre grande classe de pseudopotentiels, dits ultra-doux. Ils se différencient par la suppression de la contrainte de conservation de la norme. Ils ont été proposés pour la première fois par Vanderbilt<sup>34,35</sup>. Leur principal intérêt réside dans la réduction du nombre d'ondes planes de la base de calcul.

Une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultra-doux est la méthode PAW (Projector Augmented Wave) initiée par Blöchl<sup>36</sup>. Ces pseudopotentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques<sup>37</sup>. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour de faibles rayons de coupure. Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand et plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application.



**Figure 3.2 :** Représentation du remplacement d'une fonction d'ondes  $\varphi(r)$  tous électrons et du potentiel associé  $V(r)$  par une pseudo-fonction d'onde  $\varphi_{ps}(r)$  et un pseudopotentiel  $V_{ps}(r)$

Toutefois, malgré la simplification apportée par l'utilisation des pseudopotentiels (réduction considérable du nombre d'ondes planes nécessaire dans le traitement des systèmes périodiques), il faudra traiter explicitement tous les électrons pour les propriétés mettant en jeu, par exemple, l'excitation d'électrons de cœur. Pour ce faire, on a recouru à d'autres méthodes telles que la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) dont une des variantes est la méthode APW+lo (Augmented Plane Wave plus local orbitals).

### 3.A.3.3. La méthode de type ondes planes augmentées

Développée par Andersen<sup>38</sup>, la méthode LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater<sup>39, 40, 41</sup>. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW.

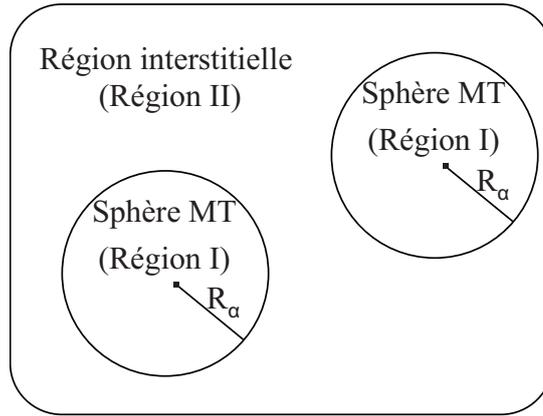
#### 3.A.3.3.a. La méthode APW

Introduite par Slater<sup>39, 40, 41</sup>, la méthode APW repose sur les principes suivants :

- Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « muffin-tin » (MT) : ils présentent une symétrie sphérique.

- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

Pour un système donné, la maille unitaire est donc divisée en deux régions bien distinctes (Figure 3.3) : une région caractérisée par les sphères « muffin-tin » (non interpénétrantes) entourant les atomes et centrées sur ceux-ci (région I) et une région interstitielle délimitant l'espace restant non occupé par les sphères (région II).



**Figure 3.3** : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieur de la sphère de rayon  $R_\alpha$ , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r, E)$  multipliées par des harmoniques sphériques  $Y_{lm}(r)$ .
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

La fonction d'onde globale  $\phi(r)$  est donc de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\cdot r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.37)$$

où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques et  $U_l(r)$  la fonction radiale.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{en unités Rydberg}) \quad (3.38)$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (3.38) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère. Ceci est montré par l'équation :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (3.39)$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a justifié le choix de ces fonctions en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont quant à elles des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre.

Afin d'assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  sont développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. On obtient donc la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (3.40)$$

Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la

bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.40). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U(R)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, proposées notamment par Koelling<sup>42</sup> et Andersen. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U'_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### 3.A.3.3.b. La méthode LAPW

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $U'_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (Equation (3.38)) et la fonction  $U'_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (3.41)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $U'_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.42)$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U'_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes

uniquement dans les zones interstitielles. Dans les sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.43)$$

où  $O((E - E_l)^2)$  est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais la méthode LAPW entraîne une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes. Malgré cet inconvénient, les fonctions LAPW forment une base qui permet, avec une seule valeur d'énergie  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler<sup>43</sup> ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_{li}$ , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation est mieux traitée (dès  $N > 2$ ). Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh<sup>44</sup> a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales (LO) à la base sans augmenter l'énergie de troncature ( $E_{\text{cut-off}}$ ) des ondes planes : c'est la méthode LAPW+LO.

### 3.A.3.3.c. La méthode LAPW+LO

Les fonctions  $U_l$  et  $U_l'$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  (nombre quantique secondaire), et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité avec la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la

méthode LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour  $7 \leq R_\alpha G_{\max} \leq 9$ ).

Notons que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe de fonctions de base, les orbitales locales (LO).

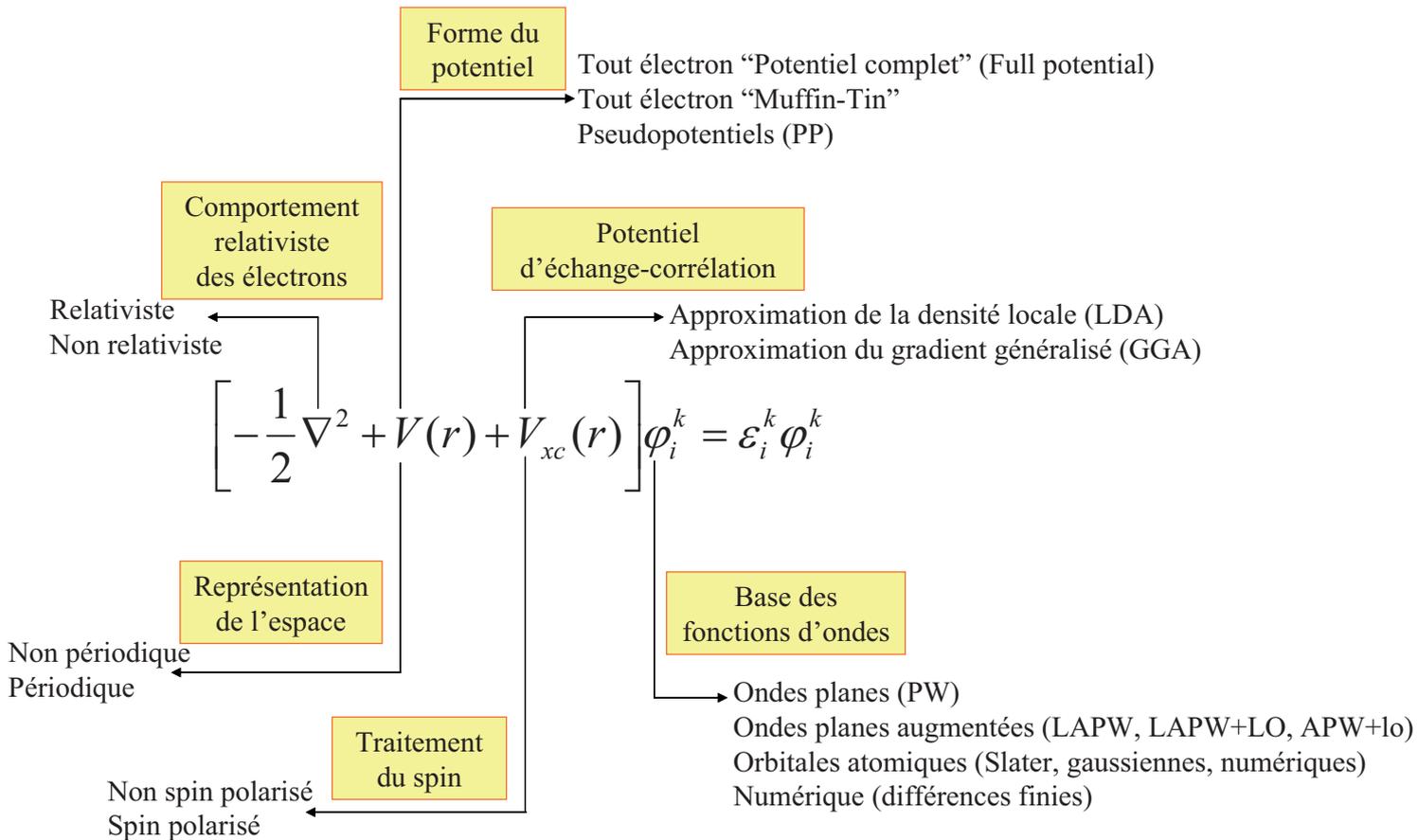
Cette méthode permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Outre le traitement des états de semi-cœur, les orbitales locales (LO) peuvent être aussi utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

#### 3.A.3.4. La méthode APW+lo

Avec la méthode APW, la difficulté était la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette difficulté est partiellement supprimée avec la méthode LAPW+LO dans la mesure où une base de plus grande taille est utilisée, au prix d'un temps de calcul plus long. Selon la méthode APW+lo développée par Sjöstedt *et al.*,<sup>45</sup> la base utilisée devient indépendante de l'énergie. Une base APW standard est utilisée, mais en considérant maintenant  $U_l$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description adéquate des fonctions propres. Ainsi, afin de s'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, on ajoute des orbitales locales notées ici « lo » (et non plus « LO » comme dans la méthode LAPW+LO). La différence entre ces deux types d'orbitales réside dans le fait que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  ne dépendent plus de  $k$ , et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « lo » sont normalisées et nulles en limite de sphère. Ainsi, tout comme les orbitales APW, les orbitales «lo» sont continues en limite de sphère et leurs dérivées premières sont discontinues. Avec cette nouvelle méthode, la taille de la base est considérablement réduite (environ 50%) conduisant à un gain spectaculaire en temps de calcul.

### 3.A.3.5. Bilan

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma ci-après :



**Figure 3.4 :** Représentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité <sup>46</sup>.

## PARTIE B. ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE : LA THEORIE « ATOMS IN MOLECULES »

### 3.B.1. Généralités

Dans la recherche d'un outil quantitatif de partition de la densité électronique et de caractérisation de la liaison chimique, l'analyse topologique décrite ci-après consiste à partitionner un espace sur la base des critères mathématiques. Cette approche a pour origine la théorie de valence de Lewis<sup>47</sup> qui stipule que le principal acteur de la liaison chimique est la paire d'électron.

La théorie de la liaison chimique repose essentiellement sur une représentation locale de la matière en atomes liés les uns aux autres par des paires d'électrons afin de former des molécules. L'analyse topologique apporte des informations sur la cohésion des systèmes étudiés. Elle propose une cartographie des effets de liaison chimique à travers la distribution de la densité électronique en volume dans l'espace physique. Les premières tentatives de partition de l'espace en volumes ont été initiées avec la « théorie des loges » de Daudel<sup>48, 49</sup>. Les régions chimiquement importantes d'un système y sont décrites comme maximisant la probabilité d'y trouver un nombre donné d'électrons. La principale difficulté est de délimiter les frontières des volumes atomiques. Cette difficulté a été surmontée notamment par les travaux de Bader (méthode « Atoms In Molecules » ou AIM)<sup>50</sup> et de Silvi *et al.*<sup>51</sup> (« Electron Localization Function » ou ELF).

Dans la méthode AIM, des surfaces appelées surfaces de flux nuls (divisant l'espace en bassins atomiques) sont construites à partir de l'identification des régions de gradient de densité électronique nul ( $\nabla\rho(r)=0$ ), c'est-à-dire de minimum de densité. Le laplacien de la densité électronique,  $\nabla^2\rho(r)$ , qui traduit l'accumulation ou la déplétion de densité de charge locale, permet d'extraire des informations importantes concernant la liaison chimique.

La deuxième méthode permet, d'un point de vue physique, une mesure locale du principe d'exclusion de Pauli. En d'autres termes, la fonction ELF détermine le degré d'appariement des électrons et permet ainsi d'identifier les régions de l'espace dominées par un comportement de paires électroniques. Elle prend sa source avec les travaux de Becke et Edgecombe<sup>52</sup>.

Dans la suite de ce travail, seule la méthode AIM sera utilisée et présentée.

### 3.B.2. La théorie « Atoms In Molecules »

Toute fonction représentée par un champ scalaire et dérivable peut être étudiée par une analyse topologique. Dans le cas de la méthode « AIM », cette fonction correspond à la densité de charge  $\rho(r)$ .

L'analyse topologique de la densité électronique dans l'espace à trois dimensions fait appel au vecteur gradient du champ scalaire  $\nabla \rho(\vec{r})$ . Ce champ est caractérisé par des points critiques (norme du gradient nulle), représentant les maxima et minima locaux et les points selles de la densité électronique. Tout point critique est défini au moyen d'un couple  $(\omega, \sigma)$  où :

- $\omega$  est le rang du point critique et correspond au nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne de  $\rho(\vec{r}_c)$  ( $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ ), (nombres de courbures non nulles de la densité électronique au point critique),
- et  $\sigma$  est la signature du point critique; elle correspond à la somme algébrique des signes des valeurs propres (signes des courbures de  $\rho(r)$  au point critique).

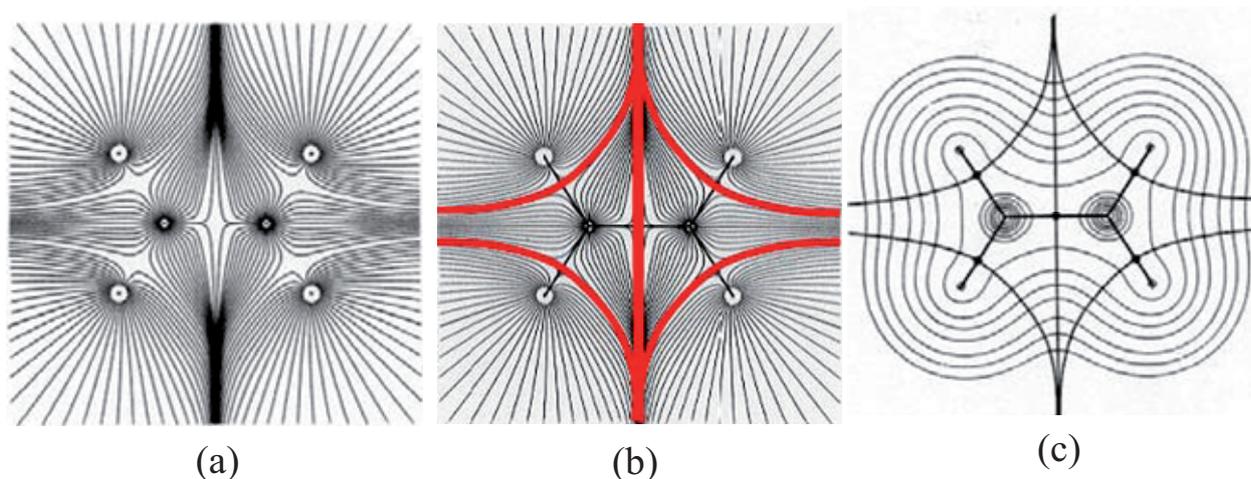
Notons que les courbures sont caractérisées par les trois valeurs propres principales de la matrice Hessienne le long des directions orthogonales mutuelles au niveau du point critique. Il existe quatre types de points critiques :

- les attracteurs du champ  $(\omega, \sigma) = (3, -3)$  : ici, toutes les courbures sont négatives et le point critique correspond à un maximum local de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$ .
- les repousseurs du champ  $(\omega, \sigma) = (3, 3)$  : ici, toutes les courbures sont positives et le point critique correspond à un minimum local de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$ .
- les points selles de type  $(\omega, \sigma) = (3, -1)$  : dans ce cas, deux courbures sont négatives et  $\rho(\vec{r})$  est un maximum local en  $\vec{r}_c$ , dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures. La densité électronique est un minimum en  $\vec{r}_c$  suivant le troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan; le point critique est ici une première catégorie de point selle de la densité électronique.
- les points selles de type  $(\omega, \sigma) = (3, 1)$  : ici, deux courbures sont positives et  $\rho(\vec{r})$  est un minimum local en  $\vec{r}_c$  dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures. La densité électronique est un maximum en  $\vec{r}_c$  suivant le troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan ; le point critique est une deuxième catégorie de point selle de la densité électronique.

Le lieu géométrique de tous les points où se terminent les trajectoires de gradient du champ est appelé bassin d'attraction. En général, les attracteurs de la densité électronique (point critique (3, -3)) sont sur des positions nucléaires et leurs bassins sont appelés bassins atomiques notés  $\Omega$  (Figure 3.5.(a)).

Deux bassins atomiques proches voisins  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  sont toujours séparés par une surface de flux nul du vecteur gradient de densité, c'est-à-dire une surface où la composante du gradient perpendiculaire à la surface est nulle. On appelle ces surfaces « séparatrices », car elles délimitent les bassins et constitue ainsi la frontière entre les atomes dans un système donné. Ces surfaces séparatrices sont encore appelées enveloppes atomiques. L'intégration de la densité électronique à l'intérieur d'une enveloppe atomique permet d'accéder à la valeur de la charge atomique.

Un point selle de type (3, -1) signale la présence de liaison chimique entre les deux bassins. Ces points critiques sont alors appelés points critiques de liaison (Figure 5(b)). Ils sont le lieu où débutent deux lignes de gradient de champs qui se terminent sur les noyaux (Figure 5(b)). L'union de ces deux lignes est appelée chemin de liaison.



**Figure 3.5:** Cartes du vecteur gradient de la densité électronique pour la molécule d'éthylène. (Chaque ligne représente une trajectoire de  $\nabla \rho(\vec{r})$ ) : (a) Représentation des trajectoires qui se terminent en un noyau (cercles blancs) et qui définissent les attracteurs de la densité électronique. (b) Représentation des points critiques (points noirs) de liaison et des chemins de liaison (lignes rectilignes et noires foncées). Les chemins de liaison qui correspondent aux chemins de gradient et qui débutent sur les points critiques de liaison sont représentés par des lignes rouges et larges. (c) Carte de contours de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison ; ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques.

La valeur du laplacien aux points critiques de liaison permet de déterminer la nature de la liaison chimique. Un laplacien positif avec une faible densité de charge caractérise une liaison ionique ou hydrogène ou de van der Waals, un laplacien négatif plus une grande densité de charge une liaison covalente et un laplacien positif mais avec une densité de charge relativement faible définit une liaison métallique<sup>53</sup>.

## **CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons d'une part présenté les principes fondamentaux de la DFT, utilisée tout au long de cette thèse. Ses différentes possibilités d'implémentations ont été décrites. Dans ce manuscrit, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudopotentiels (logiciel VASP)<sup>54</sup> et à l'aide d'une approche tous électrons (méthode APW+lo, logiciel Wien2k)<sup>55</sup>. D'autre part, la méthode d'analyse topologique de la densité électronique dite « AIM », utilisée dans ce travail, a été exposée. Elle permet, pour les différents oxydes étudiés, d'accéder à la répartition des charges atomiques (analyse des phénomènes de transfert de charges) et aux variations morphologiques des enveloppes atomiques durant la diffusion (déformations dues aux contraintes stériques induites par la migration de l'oxygène).

### Références bibliographiques du chapitre 3

---

- <sup>1</sup> L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- <sup>2</sup> E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- <sup>3</sup> E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- <sup>4</sup> E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **7**, 342 (1928).
- <sup>5</sup> C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- <sup>6</sup> R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and Molecules*, Oxford University press (1989).
- <sup>7</sup> G. Boucekkine, *Méthodes de la chimie quantique*, Technique de l'ingénieur **AF6050**.
- <sup>8</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- <sup>9</sup> W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- <sup>10</sup> A. Szabó, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover publications (1996).
- <sup>11</sup> T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- <sup>12</sup> J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. B*, **56**, 16021 (1997).
- <sup>13</sup> S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- <sup>14</sup> J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- <sup>15</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>16</sup> E. Schrödinger, *Ann. Physik.* **79**, 361 (1926).
- <sup>17</sup> O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- <sup>18</sup> J. P. Perdew, K. Burke, Yue Wang, *Phys. Rev. B* **23**, 16533 (1996).
- <sup>19</sup> J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- <sup>20</sup> J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *Phys. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>21</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** 13244 (1992).
- <sup>22</sup> J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992).
- <sup>23</sup> J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **22**, 9982 (1996).
- <sup>24</sup> D. Frydel, W. M. Terilla, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **12**, 5292 (2000).
- <sup>25</sup> P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- <sup>26</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- <sup>27</sup> G. I. Csonka, N. A. Nguyen, I. Kolossvary, *J. Comp. Chem.* **18**, 1534 (1997).
- <sup>28</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

- <sup>29</sup> V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Cond. Mat.* **9**, 767 (1997).
- <sup>30</sup> O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **20**, 3136 (1979).
- <sup>31</sup> Y. Quéré, *Physique des matériaux*, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- <sup>32</sup> F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- <sup>33</sup> H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>34</sup> D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- <sup>35</sup> D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- <sup>36</sup> P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- <sup>37</sup> G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- <sup>38</sup> O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- <sup>39</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- <sup>40</sup> J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- <sup>41</sup> J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids-Volume 2-Symmetry and energy bands in crystals*, McGraw-Hill (1965).
- <sup>42</sup> D. D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 2041 (1975).
- <sup>43</sup> T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 661 (1979).
- <sup>44</sup> D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- <sup>45</sup> E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- <sup>46</sup> E. Wimmer, *J. Computer-Aided Materials Design*, **1**, 215 (1993).
- <sup>47</sup> F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Molecular Structure* **555**, 75 (2000).
- <sup>48</sup> R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique : Mécanique ondulatoire appliquée à l'étude des atomes et des molécules*, Gauthier-Villars, Paris (1956).
- <sup>49</sup> R. F. W. Bader, M. E. Stephens, D. S. Borrett, *J. Can. Chem.* **52**, 1310 (1974).
- <sup>50</sup> R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- <sup>51</sup> B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
- <sup>52</sup> A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- <sup>53</sup> R. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* **80**, 1943 (1984).
- <sup>54</sup> G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993); G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169. (1996).
- <sup>55</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, University of Technology, Vienna, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2 <http://www.wien2k.at>.

---

**CHAPITRE 4 : APPLICATION DE LA DFT A L'ETUDE DE LA  
DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$**



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>111</b>
<b>PARTIE A. DETERMINATION DES FACTEURS MICROSCOPIQUES GOUVERNANT LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS <math>\text{LaAlO}_3</math> ET <math>\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>112</b>
4.A.1. Approche du problème	112
4.A.2. Structures étudiées et paramètres de calculs	117
4.A.3. Résultats et discussion	119
4.A.3.1. Test: optimisation du paramètre de maille	119
4.A.3.2. Détermination du point selle et de l'énergie d'activation	120
4.A.3.2.a. Etude de $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ ( $\delta = 1/8$ )	121
4.A.3.2.b. Etude de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	124
4.A.3.2.c. Bilan	127
4.A.3.3. Analyse topologique de la densité électronique	127
4.A.3.4. Cartes de variation de densité d'énergie (2D et 1D)	134
4.A.3.4.a. Cartes de variation de densité d'énergie potentielle	135
4.A.3.4.b. Cartes de variation de densité d'énergie totale	137
<b>PARTIE B. CALCUL PAR DFT DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS <math>\text{LaAlO}_3</math> ET <math>\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>140</b>
4.B.1. Généralités : procédure de calcul et paramètres utilisés	140
4.B.2. Résultats et discussion	141
4.B.2.1. Fréquences de vibration et de saut	141
4.B.2.2. Coefficient de diffusion	142
<b>CONCLUSION</b>	<b>144</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 4</b>	<b>145</b>



## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous appliquerons la DFT à l'étude du phénomène de diffusion de l'oxygène dans les oxydes diélectriques  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Le but est d'une part d'identifier et d'analyser les facteurs microscopiques qui gouvernent la diffusion de l'oxygène au sein de ces matériaux, en vue de leur optimisation pour une utilisation dans les structures CMOS.

Jusqu'alors, aucune étude n'a eu pour objet l'analyse de ce problème. Nous allons utiliser l'approche développée en 2004 à l'ICMCB dans le cas des conducteurs ioniques de l'oxygène<sup>1</sup>. La particularité de cette approche est d'apporter, outre les données énergétiques obtenues via la DFT, un éclairage sur les aspects microscopiques de la diffusion par l'analyse topologique de la densité électronique et les cartes de densité d'énergie.

D'autre part, dans ce chapitre, le coefficient de diffusion de l'oxygène sera calculé pour  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Le calcul des coefficients de diffusion par DFT est une alternative aux déterminations expérimentales complexes.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des facteurs microscopiques (effets stériques, polarisabilités, transferts de charge, ...) influençant la diffusion de l'oxygène au sein de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . La stratégie de travail adoptée sera détaillée, puis nous présenterons les paramètres de calcul utilisés, les structures employées et les résultats obtenus seront présentés et discutés.

La deuxième partie, traitera du calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . La méthode de calcul sera décrite dans un premier temps, puis dans un second temps, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

## **PARTIE A. DETERMINATION DES FACTEURS MICROSCOPIQUES GOUVERNANT LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LAAL<sub>3</sub>O ET SRTIO<sub>3</sub>**

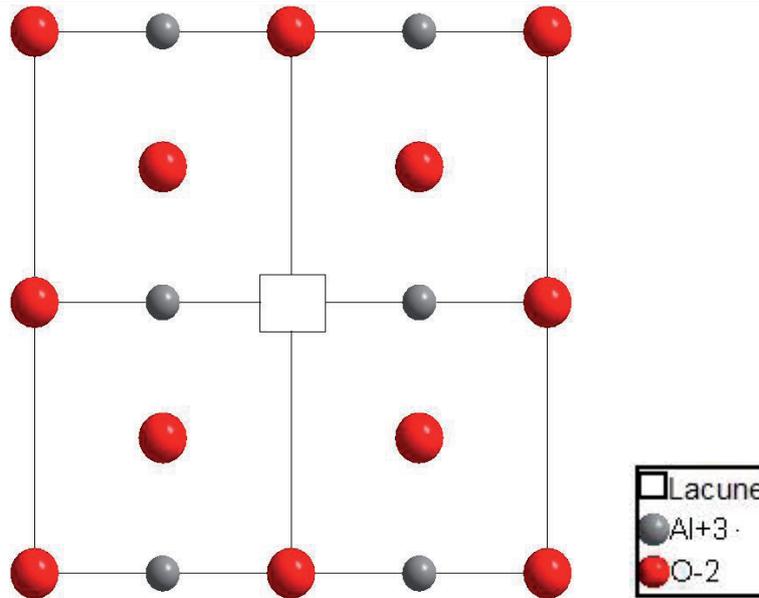
### **4.A.1. Approche du problème**

La stratégie de calcul se divise en deux étapes principales, pour lesquelles deux codes de calcul ont été utilisés : VASP<sup>2</sup> (code de type pseudopotentiels où seuls les électrons de valence sont traités explicitement) et Wien2k<sup>3</sup> (code tous électrons).

Dans la première étape, nous avons fait appel au code VASP pour la relaxation des positions atomiques des différentes structures cristallines, la détermination de l'état de transition (point selle) et l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène. Pour ce faire, nous avons tout d'abord effectué les calculs d'optimisation de structures cristallines sur une cellule primitive cubique comportant un motif ABO<sub>3</sub>. Ceci nous a permis de valider les paramètres de simulation choisis, en ce qu'ils permettent de reproduire avec une bonne précision le paramètre de maille expérimental.

Ensuite, par duplication de la maille primitive dans les trois directions de l'espace, nous avons construit une super-maille cubique de 40 atomes. Dans cette super-maille, nous avons créé un défaut, c'est-à-dire une lacune, en retirant un atome d'oxygène. Nous sommes donc passés d'une formulation (ABO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> à une formulation (ABO<sub>3- $\delta$</sub> )<sub>8</sub>, avec  $\delta = 1/8$ . Le nombre d'électrons de valence du système a été ajusté de manière à conserver le niveau de Fermi en haut des bandes de l'oxygène (caractère isolant) ; la relaxation des paramètres structuraux a été effectuée sans contrainte.

La Figure 4.1 montre la position de la lacune au centre de la super-maille de type perovskite.

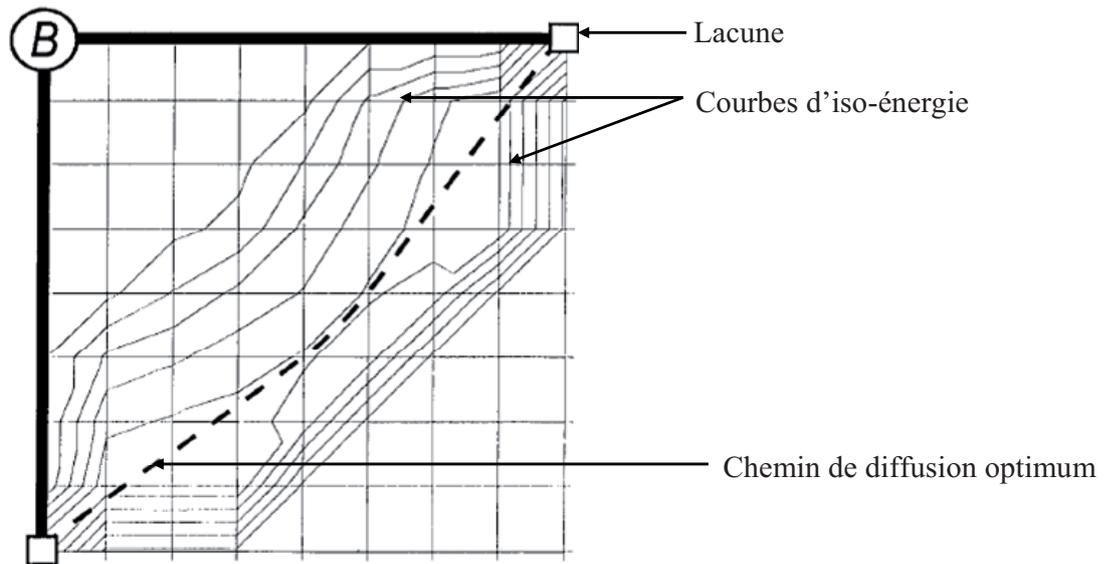


**Figure 4.1 :**  $\text{LaAlO}_3$  : représentation schématique d'un plan de la super-maille comportant une lacune d'oxygène.

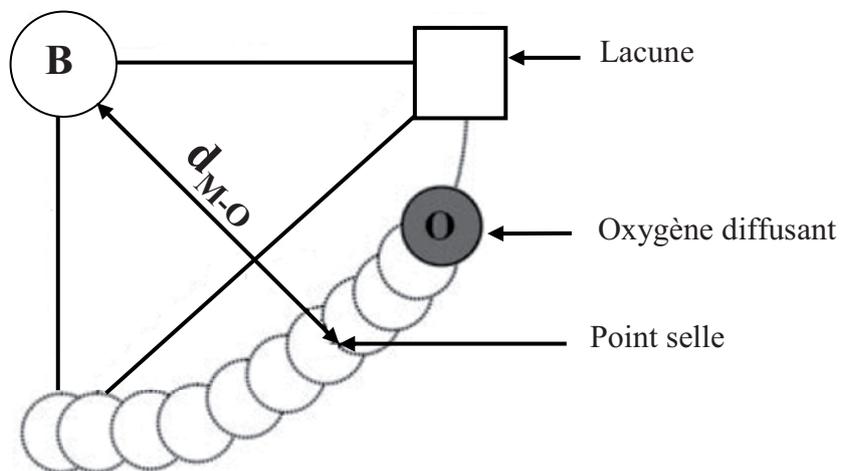
La relaxation des positions atomiques a été faite sur différents systèmes ayant en commun les conditions définies précédemment (pas de contrainte de symétrie, positionnement de la lacune). La spécificité de chacun de ces systèmes réside dans la position imposée à l'oxygène diffusant, visant à identifier le chemin de diffusion et le point selle associé.

Lors du calcul des positions relaxées, pour une position hors équilibre de l'oxygène diffusant, les coordonnées  $(x, y)$  de  $\text{O}_{\text{diff}}$  et d'un atome dans la maille (pour un mouvement dans le plan  $(001)$ ) ont été bloquées afin d'éviter une translation vers l'état initial.

Le **point selle** (PS) correspond au col dans la surface d'énergie totale en fonction du déplacement de l'oxygène. Dans le cas de la structure perovskite régulière, il se trouve à mi-parcours, à une distance caractéristique métal-oxygène à déterminer (Figures 4.2 et 4.3).



**Figure 4.2 :** Représentation schématique de la surface d'énergie totale pour la migration d'un oxygène (ou de la lacune) dans un oxyde<sup>4,5</sup>.



**Figure 4.3 :** Représentation schématique du chemin optimum de diffusion et du point selle caractérisé à mi-parcours par la distance métal-oxygène ( $d_{M-O}$ ).

La barrière énergétique (**énergie d'activation** du processus de diffusion) est alors la différence d'énergie entre l'état initial et l'état de point selle (cf. Chapitre 2).

Dans la deuxième étape, les aspects microscopiques du processus de diffusion de l'oxygène ont été évalués en prenant en compte l'évolution de certains facteurs :

- les facteurs stériques (volumes atomiques, paramètres de maille, nature de la liaison chimique, déplacements atomiques),
- la polarisabilité ou déformabilité des ions,
- les transferts de charge,
- les facteurs dynamiques (phonons) seront abordés du seul point de vue du calcul des coefficients de diffusion.

Afin d'accéder à la densité électronique totale et d'effectuer son analyse topologique, les structures relaxées obtenues sous VASP ont été introduites sous le code tous électrons Wien2k.

L'analyse topologique implémentée dans le code Wien2k est basée sur la théorie « Atoms in Molecules » qui a été présentée dans le chapitre précédent. Elle permet d'accéder, à l'échelle de la liaison chimique, aux informations suivantes :

- les enveloppes (bassins) atomiques et leur évolution, via la partition de la densité électronique (sonde des contraintes stériques),
- les charges atomiques : l'intégration de la densité électronique dans chaque volume atomique permet d'obtenir la charge de l'atome associé, permettant ainsi d'évaluer les phénomènes de transferts de charge,
- la nature de liaison chimique, obtenue à partir de l'analyse de la distribution de densité électronique et des points critiques de liaison.

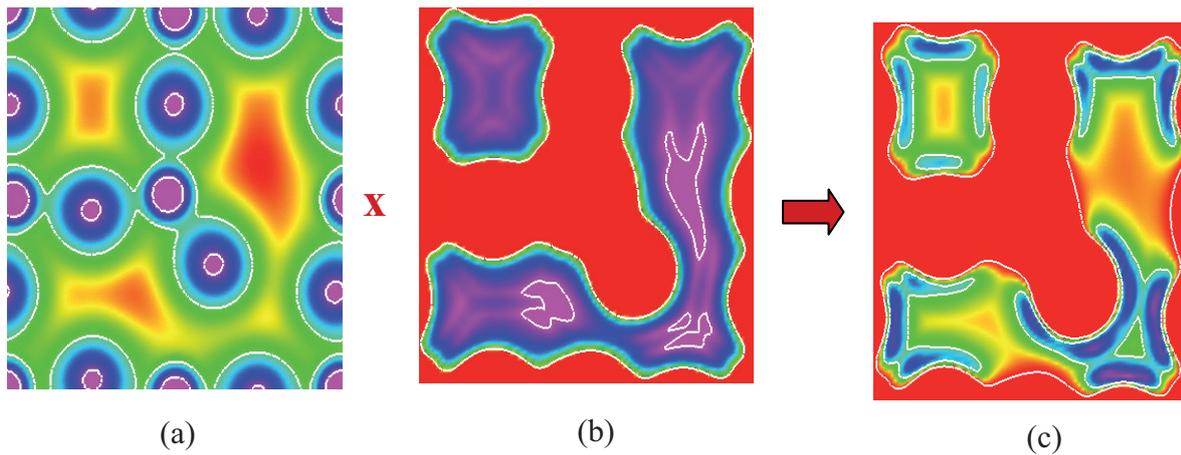
Le changement de la morphologie des enveloppes atomiques entre les états initial et de point selle permet de caractériser l'aptitude à la déformation du nuage électronique de l'atome d'oxygène durant sa migration. A l'état de point selle, la forme de l'atome d'oxygène diffusant caractérise un état de contrainte maximale. En outre, les modifications de volume entre ces deux états principaux du chemin de diffusion doivent être considérées avec les variations des distances interatomiques. Ceci permet une évaluation de la gêne stérique associée localement à l'état de point selle durant le processus de diffusion.

L'originalité de notre stratégie réside aussi dans le développement d'un nouvel outil : les cartes de variation de densité d'énergie. Dans un premier temps, les cartes de densité électronique et de potentiel permettent d'obtenir des cartes de densité d'énergie potentielle (Figure 4.4). Le produit de la densité par le potentiel est homogène à une densité d'énergie.

Dans un deuxième temps, à l'aide du théorème du viriel local (cf. 4.3.4.b), les cartes de densité d'énergie cinétique et d'énergie totale sont dérivées.

La différence de deux cartes de densité d'énergie, correspondant chacune respectivement à deux positions distinctes de l'oxygène diffusant, conduisent à des cartes de variation de densité d'énergie, et permettent d'identifier les régions actives de la densité électronique vis-à-vis du phénomène de diffusion.

Par l'identification des différentes régions de la densité électronique contribuant à la barrière énergétique du phénomène de diffusion, on accède à une meilleure connaissance du rôle de la composition chimique et de la structure cristalline sur le phénomène de diffusion. L'apport majeur de ces cartes réside dans le fait qu'elles nous indiquent où agir à l'échelle de la liaison chimique (et en-dessous) pour modifier la barrière de diffusion et ainsi donc optimiser ou inhiber la conduction ionique dans les matériaux.



**Figure 4.4 :** Exemple de carte de densité d'énergie potentielle (c) obtenue par multiplication de la carte de densité électronique (a) par celle du potentiel total (b).

La figure ci-après donne une vision globale de la procédure de calcul utilisée.

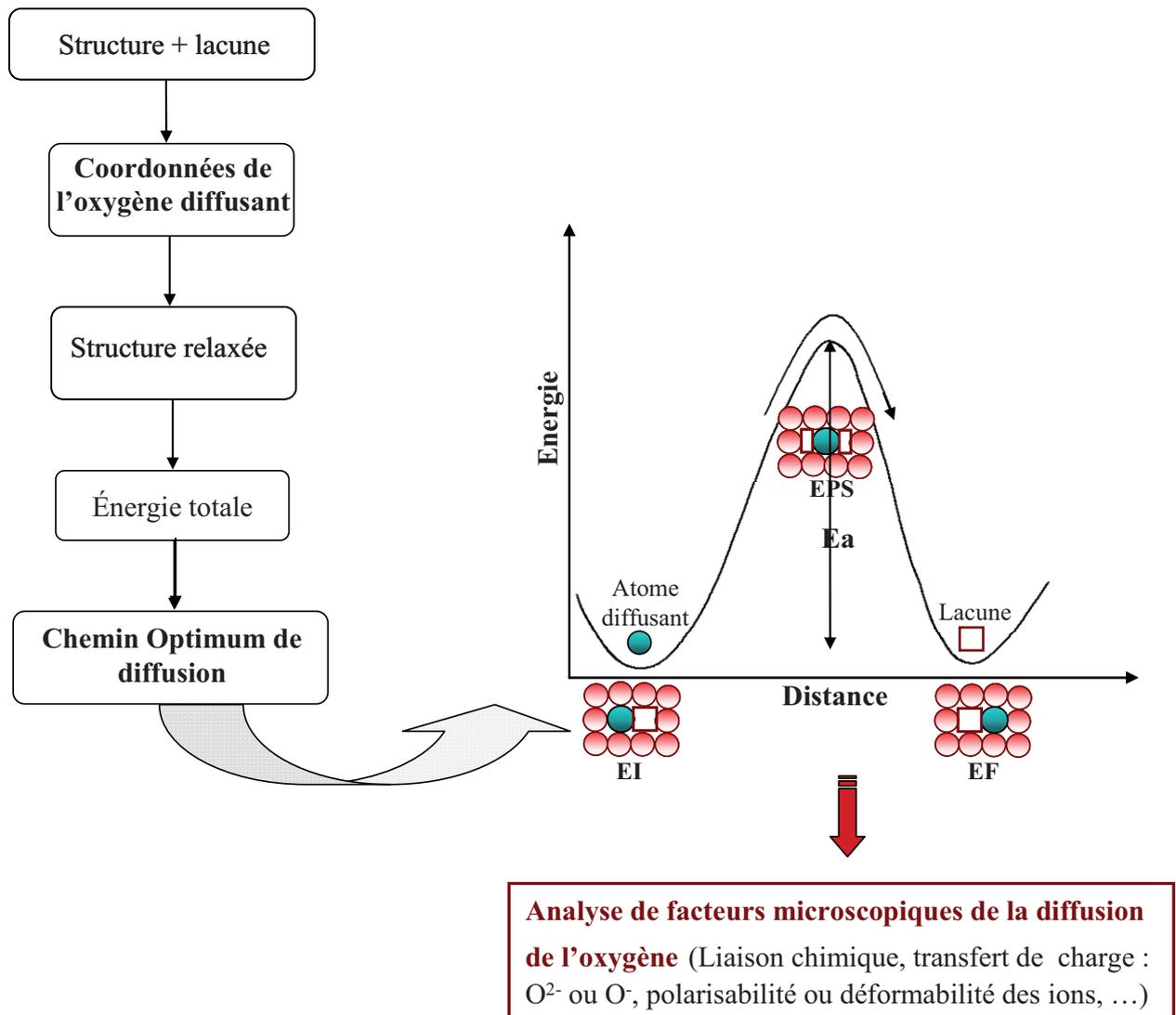
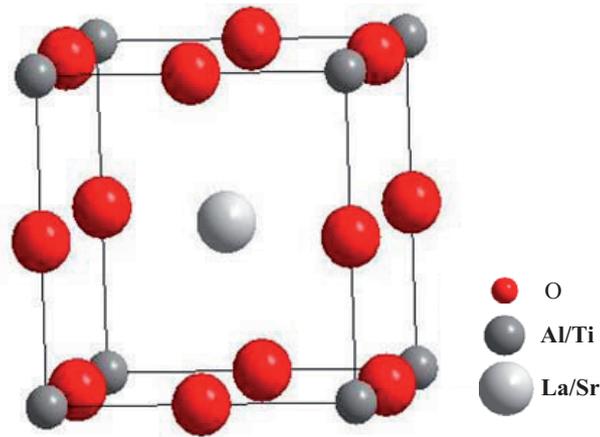


Figure 4.5 : Représentation de la procédure générale de calcul.

#### 4.A.2. Structures étudiées et paramètres de calculs

L'aluminate de lanthane ( $LaAlO_3$ ) et le titanate de strontium ( $SrTiO_3$ ) ont été choisis notamment pour leur compatibilité structurale avec le silicium, en vue d'une croissance épitaxiale (cf. Chapitre 1). Les paramètres de maille cubique sont  $3.8106 \text{ \AA}$  <sup>6</sup> et  $3.899 \text{ \AA}$  <sup>7</sup> pour  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$ , respectivement (structures de type perovskite).

Les mailles cristallines de ces oxydes sont représentées sur la Figure 4.6.



**Figure 4.6 :** Maille élémentaire de  $\text{LaAlO}_3$  et de  $\text{SrTiO}_3$

Sous le code VASP, la relaxation des positions atomiques a été faite en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour le potentiel d'échange-corrélation, selon la formulation de Perdew et Wang (PW91)<sup>8</sup>. Les interactions électrons-ions sont décrites par des pseudopotentiels de type « Projector Augmented Wave »<sup>9</sup>, avec une énergie de coupure de 400 eV. Ces pseudopotentiels correspondent aux séparations {cœur}/valence suivantes :

La : {[Kr] 4d} 5s 5p 6s 5d

Al : {[He] 2s 2p} 3s 3p

Sr : {[Ar] 3d} 4s 4p 5s

Ti : {[Ne] 3s} 3p 4s 3d

O : {[He]} 2s 2p

La première zone de Brillouin a été représentée par un maillage de type  $2 \times 2 \times 2$ . Les calculs de relaxation structurale ont été réalisés avec un critère de convergence de 1 meV/maille, associé à un critère de convergence de 0.1 meV/maille pour les cycles auto-cohérents électroniques. Les calculs ont été effectués sans contrainte de symétrie pour les positions atomiques. Seule la symétrie cubique de la maille et son volume ont été maintenus.

Les calculs tous électrons (code Wien2k) ont été réalisés à l'aide de la méthode L/APW+lo (linearized augmented plane-wave plus local orbitals) telle qu'implémentée sous le code Wien2k. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est de type GGA selon la

formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96)<sup>10</sup>. Les valeurs des rayons des sphères atomiques sont données ci-après :

Sr	La	Ti	Al	O <sub>SrTiO3-δ</sub>	O <sub>LaAlO3-δ</sub>
2.16	2.18	1.67	1.52	1.61	1.52

**Tableau 4.1** : Valeurs de rayons des sphères atomiques (Bohr) utilisés sous le code Wien2k.

Ces calculs ont été effectués avec un paramètre de coupure  $R_{MT}^{\min} K_{\max} = 7$  et 48 points pour le maillage de la première zone de Brillouin. Le critère de convergence du cycle auto-cohérent a été fixé à  $10^{-4}$  Ryd/maille.

### 4.A.3. Résultats et discussion

#### 4.A.3.1. Test: optimisation du paramètre de maille

Afin de s'assurer du bon choix des paramètres de simulation (énergie de coupure de la base d'ondes planes, nombre de points  $k, \dots$ ), nous avons commencé notre étude en effectuant une optimisation structurale sur les structures primitives et super-maillages sans lacune de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ .

Les résultats répertoriés dans le Tableau 4.2 montrent que les paramètres de maille obtenus après optimisation structurale sont identiques à 0.02% près aux paramètres de maille expérimentaux. Ceci nous permet de valider notre choix des paramètres numériques dans notre étude. En outre, les énergies totales obtenues pour les super-maillages (8 motifs  $\text{ABO}_3$ ), après relaxation, et ramenées à un motif, montrent une faible différence avec les résultats sur une maille primitive. La dimension de la base, le maillage de la zone de Brillouin, et le choix des pseudopotentiels sont de ce fait validés.

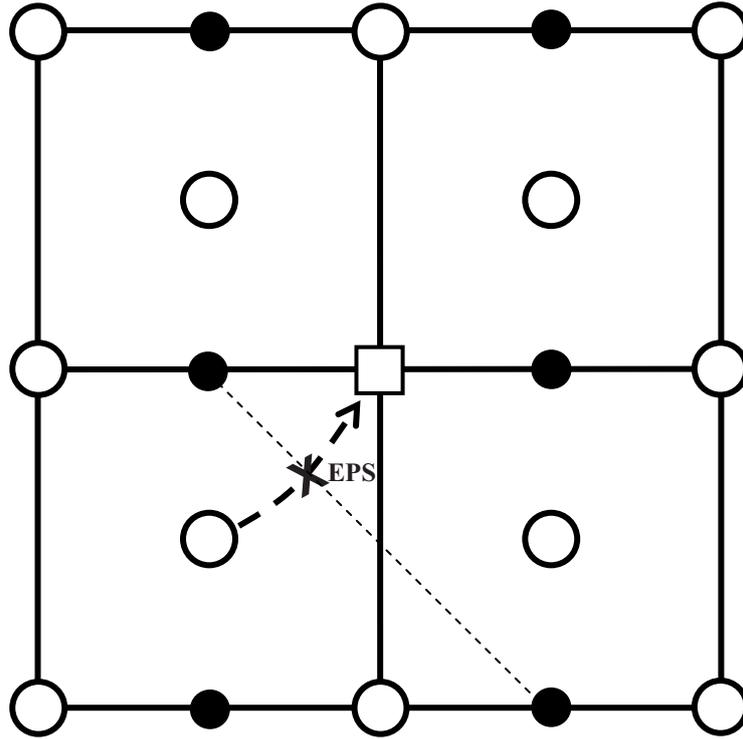
	LAO avant optimisation	LAO après optimisation	STO avant optimisation	STO après optimisation
a (Å)	3.8106	3.8100	3.8996	3.89900
Energie totale (eV) pour 1 motif de LAO/STO	—	-40.2280	—	-39.6028
Energie totale (eV) pour 8 motifs de LAO/STO	—	-323.6856	—	-322.8841
% de différence des énergies totales	—	0.578	—	1.913

**Tableau 4.2 :** Optimisation du paramètre de maille a pour  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  et résultats sur les super-mailles.

#### 4.A.3.2. Détermination du point selle et de l'énergie d'activation

Après vérification du bon choix des paramètres de simulation, nous avons procédé à l'étude du processus de diffusion de l'oxygène (ou des lacunes) au sein des différents oxydes. Comme le montre les travaux antérieurs sur l'étude de la diffusion dans les matériaux de type perovskite, le chemin de diffusion de l'oxygène y est trivial du fait de la régularité et de la compacité de la structure. Ceci confère donc un seul site cristallographique pour l'oxygène diffusant (8 sites équivalents par lacune). Autrement dit, dans les structures perovskites, le processus de diffusion élémentaire des lacunes d'oxygène est unique pour de faible taux de défauts.

La configuration de l'état de point selle (EPS) correspond ainsi à l'état de contrainte maximale le long du chemin de diffusion (Figure 4.7). Géométriquement, il se situe à mi-parcours du chemin de diffusion. Il est caractérisé par la distance entre le cation B (Al, Ti) et l'oxygène diffusant ( $\text{O}_{\text{diff}}$ ) dans le plan (100). Le point selle est déterminé en recherchant le minimum d'énergie le long de la direction [110] en fonction de la position de l'oxygène diffusant (angle métal- $\text{O}_{\text{diff}}$ -lacune =  $45^\circ$ ).

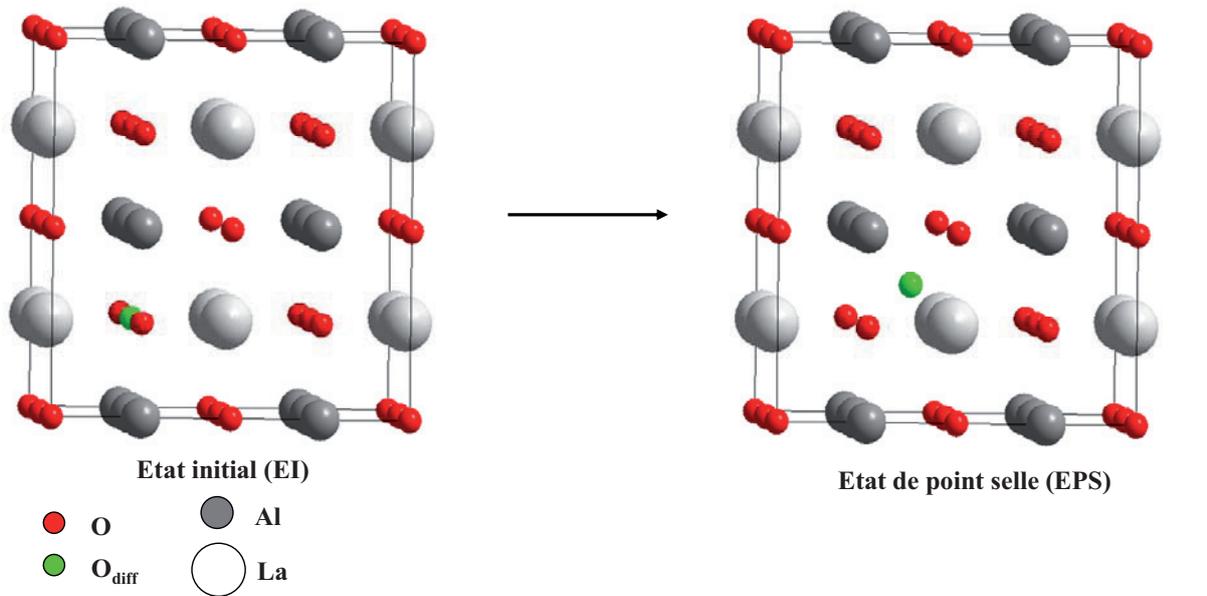


**Figure 4.7 :** Représentation schématique du chemin de diffusion de l'oxygène dans le plan (001) d'une structure perovskite (les cercles pleins représentent le cation B, les cercles vides les atomes d'oxygène et le carré vide la lacune sur le site oxygéné).

#### 4.A.3.2.a. Etude de $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ ( $\delta = 1/8$ )

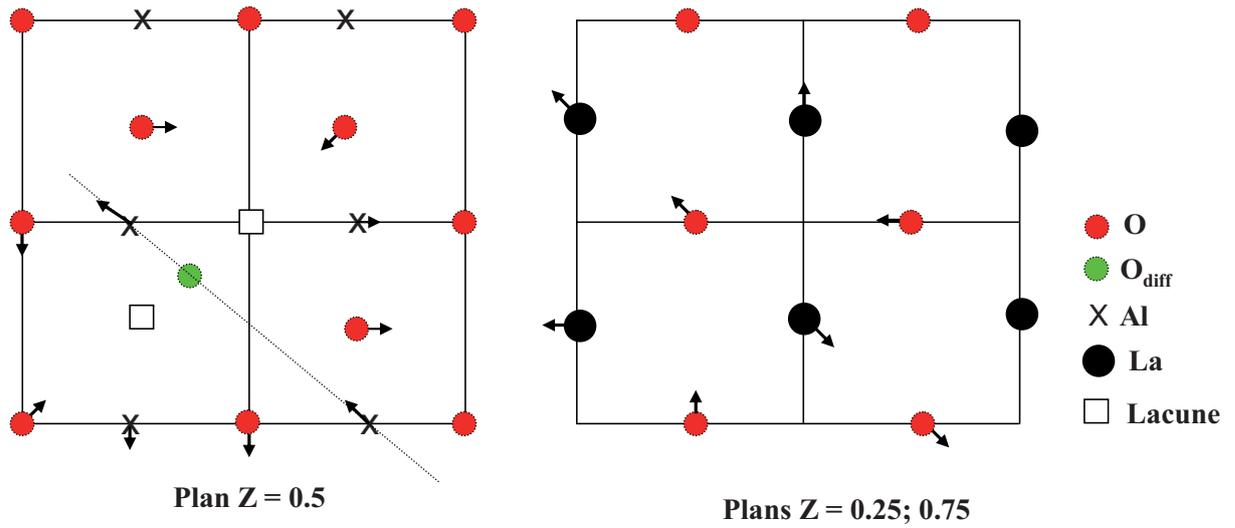
Ici, l'oxygène diffusant ( $\text{O}_{\text{diff}}$ ) est situé arbitrairement à la position (0.25 0.25 0.5) et la lacune, à la position (0.5 0.5 0.5). Sept autres chemins de diffusion sont également possibles pour la même lacune. Mais, du fait de leur équivalence par symétrie, seul ce premier chemin a été étudié.

Le passage de l'oxygène diffusant de sa position initiale à la position de point selle est représenté sur la Figure 4.8 :

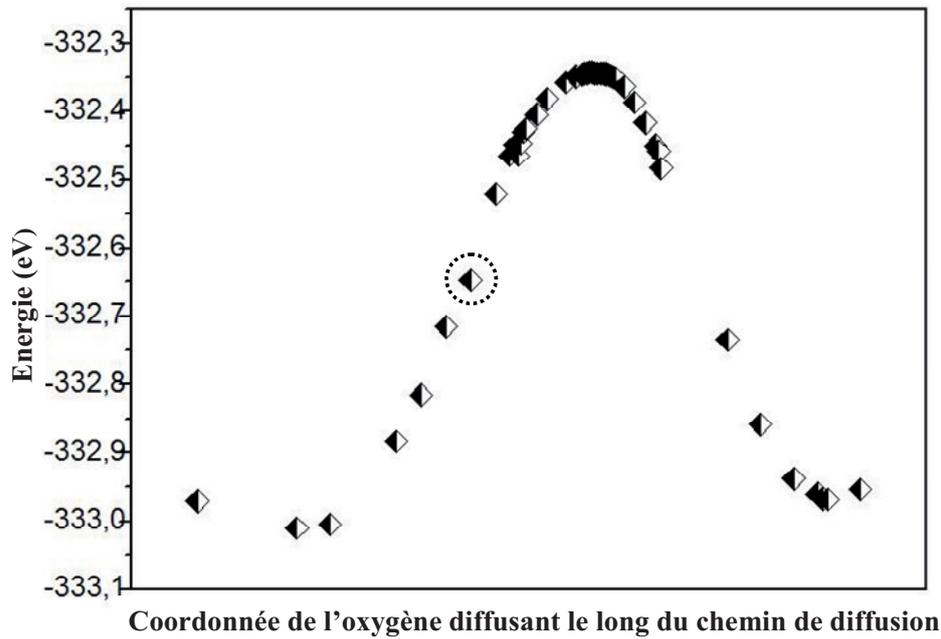


**Figure 4.8** : Représentation de la migration de l'oxygène diffusant ( $O_{diff}$ ) de la position initiale à la position de point selle.

La relaxation ionique pour  $LaAlO_{3-\delta}$  à l'état de point selle montre que les atomes de lanthane premiers voisins de l'oxygène diffusant (atomes contenus dans les plans  $z = 0.25$  et  $z = 0.75$ ) ont tendance à se déplacer au sein de la super-maille simultanément dans les directions  $[1-11]$  et  $[1-1-1]$ . L'atome d'aluminium premier voisin se déplace dans la direction  $[-110]$  tandis que les autres atomes d'aluminium proches voisins se déplacent dans les directions  $[0-10]$  et  $[100]$  (Figure 4.9). Les valeurs maximales des déplacements atomiques, principalement générés par les répulsions à courte distance (de type Born), et décrivant la gêne stérique, sont de  $0.08 \text{ \AA}$  pour le lanthane et de  $0.17 \text{ \AA}$  pour l'aluminium.



**Figure 4.9 :** Représentation schématique des déplacements principaux des atomes d'aluminium et de lanthane voisins de l'oxygène diffusant suite à la relaxation ionique à l'état de point selle.



**Figure 4.10 :** Energie électronique de valence calculée (par super-maille) pour  $LaAlO_{3-\delta}$  en fonction du déplacement de l'oxygène diffusant (calculs menés avec VASP). Le cercle en pointillés indique la région où les cartes de variation de densité d'énergie ont été calculées.

La Figure 4.10 représente l'énergie de valence en fonction de la position de l'oxygène sur le chemin de diffusion dans  $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ . La valeur maximale d'énergie (point selle) correspond à une distance aluminium/oxygène diffusant ( $d_{\text{Al-O}}$ ) de **1.62 Å** (**1.82 Å** à l'état initial, Tableau 4.4). Ainsi, la distance  $\text{Al-O}_{\text{diff}}$  décroît de 14% par rapport à sa valeur initiale calculée, indiquant que le point selle est un état de forte contrainte.

L'énergie d'activation nécessaire au saut de l'oxygène dans la lacune est de l'ordre de **0,63 eV** (calcul sous VASP) et de **0.67 eV** (calcul sous Wien2k). Ces résultats mettent en évidence le bon accord entre les différents codes utilisés sur le plan de l'énergie d'activation. De plus, les valeurs obtenues sont comparables aux résultats des travaux antérieurs<sup>5, 11, 12, 13, 14</sup> sur des conducteurs ioniques de l'oxygène, tels que  $\text{LaGaO}_3$ , pour lequel des valeurs expérimentales et théoriques d'énergie d'activation sont comprises entre 0.66 eV et 0.73 eV.

Du fait de cette faible valeur d'énergie d'activation,  $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  peut être considéré comme conducteur ionique potentiel. A température ambiante, sur des temps longs, la diffusion de l'oxygène ne peut y être considérée comme négligeable, conduisant, à terme, à la formation de couches interfaciales de silice préjudiciables au bon fonctionnement des structures CMOS. **Seul un taux de lacune suffisamment faible peut permettre de s'affranchir de ces processus de diffusion.**

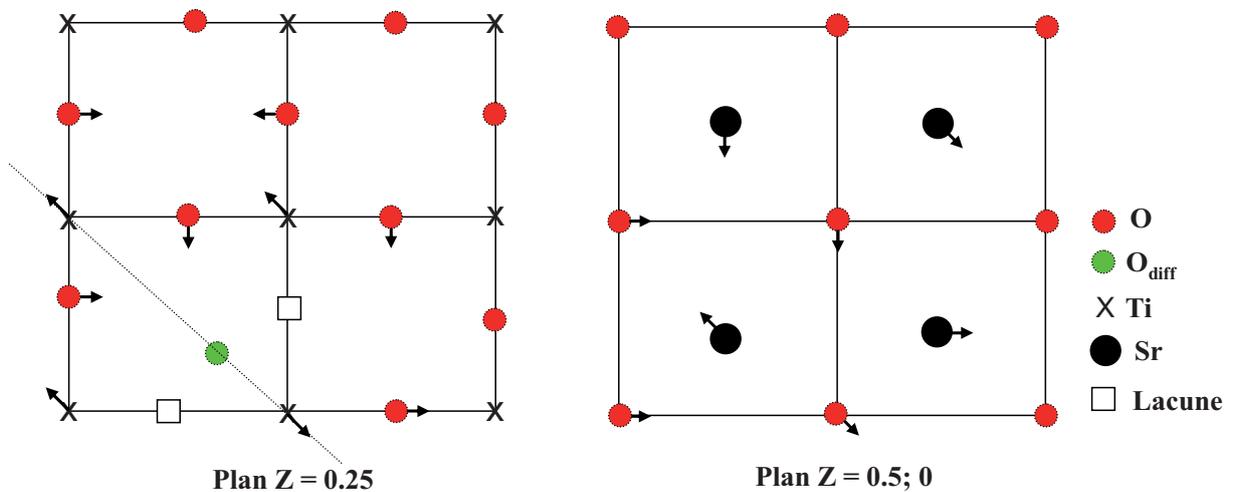
#### 4.A.3.2.b. Etude de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$

Pour le titanate de strontium, l'oxygène diffusant a été situé arbitrairement à la position (0.25 0 0.25) et la lacune à la position (0.5 0.25 0.25).

A l'état de point selle, la relaxation ionique pour  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  montre que l'atome de titane premier voisin de l'oxygène diffusant se déplace dans la direction [1-10] tandis que les autres atomes de titane proches voisins (uniquement les atomes de titane premiers voisins contenus dans le plan  $z = 0.25$ ) ont tendance à se déplacer au sein de la super-maille suivant la direction [-110] (Figure 4.11). Les atomes de strontium ont un comportement similaire à celui des atomes de lanthane dans  $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  dans la mesure où ils s'écartent afin de laisser passer l'atome d'oxygène diffusant. Là aussi, les répulsions à courte distance (gène stérique) sont à l'origine de ces déplacements. Le déplacement maximal pour les atomes de strontium est de 0.09 Å tandis que celui des atomes de titane est de 0.21 Å (Tableau 4.3).

A l'état initial, au sein des différents matériaux, on a une relaxation autour de la lacune qui a pour objectif de minimiser les interactions électrostatiques effectives : les cations s'éloignent de la lacune et les anions s'en rapprochent.

A l'état de point selle, la relaxation ionique autour de  $O_{diff}$  montre que les plus grands déplacements atomiques sont obtenus avec les ions métalliques (Al et Ti) ; le déplacement le plus important étant toutefois obtenu dans le cas du titanate de strontium. Ceci est dû au fait que cette structure possède un paramètre de maille (3.89 Å) supérieur à celui de l'aluminate de lanthane (3.81 Å).



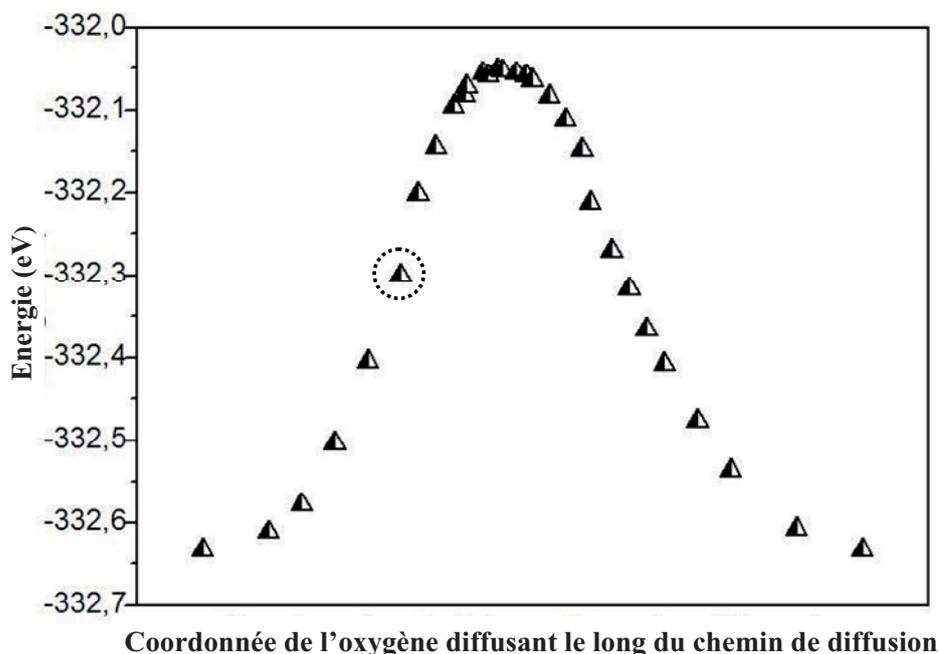
**Figure 4.11** : Représentation schématique des déplacements des atomes voisins de l'oxygène diffusant suite à la relaxation ionique à l'état de point selle pour  $SrTiO_{3-\delta}$ .

	$LaAlO_{3-\delta}$		$SrTiO_{3-\delta}$	
	EI	EPS	EI	EPS
$\Delta u_{max}$ La/Sr (Å)	0.10	0.08	0.10	0.09
$\Delta u_{max}$ Al/Ti (Å)	0.16	0.17	0.14	0.21

**Tableau 4.3** : Déplacements maximum ( $\Delta u_{max}$ ) à l'état initial (EI) et à l'état de point selle (EPS) des atomes premiers voisins de l'oxygène diffusant pour  $LaAlO_{3-\delta}$  et  $SrTiO_{3-\delta}$

Pour  $\text{SrTiO}_3$ , les calculs conduisent à une énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène de l'ordre de **0,58 eV** aussi bien avec le code VASP qu'avec le code Wien2k. Cette barrière énergétique est plus faible que celle obtenue pour  $\text{LaAlO}_3$ . Ceci suggère que l'oxygène diffuserait plus facilement dans  $\text{SrTiO}_3$  que dans  $\text{LaAlO}_3$ . Ce résultat est en accord avec les valeurs antérieures expérimentales de 0.67 – 0.69 eV<sup>15, 16</sup> obtenues par diffusion isotopique de  $^{18}\text{O}$  et les valeurs antérieures théoriques de 0.6 – 0.76 eV<sup>17, 18, 19</sup> obtenues par les méthodes de DFT et atomistiques.

Le chemin de diffusion (Figure 4.12), correspond à une distance titane/oxygène diffusant ( $d_{\text{Ti-O}}$ ) passant de **1.95 Å** pour l'EI à **1.52 Å** pour l'EPS (Tableau 4.4). Cela correspond à une diminution de 22% de la liaison métal- $\text{O}_{\text{diff}}$ , et illustre les fortes contraintes au point selle particulièrement dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$ . On serait amené à attendre l'effet inverse (plus petite longueur de liaison M- $\text{O}_{\text{diff}}$  pour  $\text{LaAlO}_3$ ) puisque  $\text{SrTiO}_3$  possède un paramètre de maille plus grand et une énergie d'activation plus faible. La nature très différente de la liaison chimique pour les liaisons Ti-O et Al-O peut être à l'origine de cet effet, la covalence plus marquée (bien que limitée) de la liaison Ti-O conduisant à un réseau plus souple.



**Figure 4.12 :** Énergie électronique de valence calculée (par super-maille) pour  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  en fonction du déplacement de l'oxygène diffusant (calculs menés avec VASP). Le cercle en pointillés indique la région où les cartes de variation de densité d'énergie ont été calculées.

Le tableau 4.4 récapitule les énergies d'activation ( $E_a$ ), les distances Al-O et Ti-O au point selle et le gain énergétique dû à la relaxation ionique.

	$a(\text{Å})$	$E_a$ (eV)	$d_{\text{Al-O/Ti-O}} \text{ EPS} (\text{Å})$		$\Delta E_{\text{relax}} (10^{-3} \text{ eV/cell})$	
			EI	EPS	EI	EPS
<b>LaAlO<sub>3-δ</sub></b>	3.81	0.63 <sup>a</sup> 0.67 <sup>b</sup>	1.82 <sup>a</sup>	1.62 <sup>a</sup>	-0.31 <sup>a</sup>	-0.41 <sup>a</sup>
<b>SrTiO<sub>3-δ</sub></b>	3.89	0.58 <sup>a</sup> 0.58 <sup>b</sup>	1.95 <sup>a</sup>	1.52 <sup>a</sup>	-0.31 <sup>a</sup>	-0.36 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Calcul avec le code VASP

<sup>b</sup> Calcul avec le code Wien2K

**Tableau 4.4 :** Energies d'activation ( $E_a$ ), distances Al-O ( $d_{\text{Al-O}}$ ) et Ti-O ( $d_{\text{Ti-O}}$ ) pour  $O_{\text{diff}}$  et gain énergétique par super-maille de LaAlO<sub>3-δ</sub> et SrTiO<sub>3-δ</sub> dû à la relaxation ionique ( $\Delta E_{\text{relax}}$ ).

#### 4.A.3.2.c. Bilan

Les résultats obtenus indiquent que la diffusion de l'oxygène pourrait être significative dans LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> à des températures élevées durant les procédés de recuit, et à température ambiante sur des temps longs. Ceci conduirait donc à la formation de couches interfaciales (silice) préjudiciables au bon fonctionnement (stabilité chimique et performances diélectriques) des structures CMOS. Seul un aluminat de lanthane ou un titanate de strontium exempt de lacunes semble donc approprié pour ce type d'application.

#### 4.A.3.3. Analyse topologique de la densité électronique

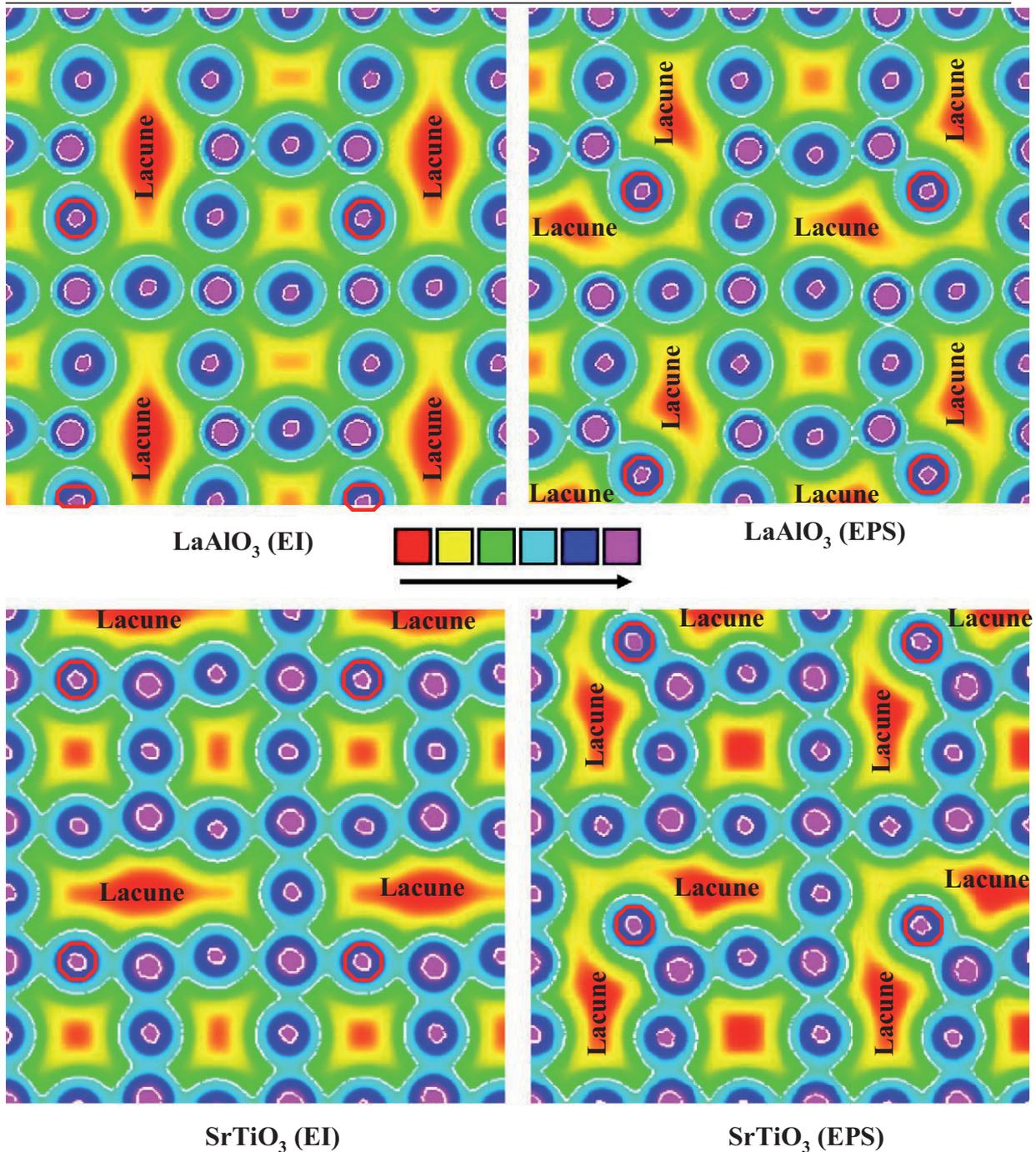
La détermination des paramètres physico-chimiques directement impliqués dans le phénomène de diffusion de l'oxygène repose sur l'analyse topologique de la densité électronique et des cartes de variation de densité d'énergie.

Les cartes de densité électronique de l'aluminat de lanthane et du titanate de strontium obtenues à l'aide du code Wien2k sont représentées sur la Figure 4.13.

La forte déplétion de densité électronique au niveau de la lacune apparaît clairement. Lors de la migration de l'oxygène, plusieurs facteurs peuvent être reliés à la barrière énergétique de diffusion :

- la rupture d'une liaison métal-O<sub>diff</sub>
- la répulsion de type Born entre l'oxygène diffusant et les ions lanthane/strontium, aluminium/titane.

Selon la Figure 4.13, la densité électronique est plus continue dans le cas de la liaison Ti-O<sub>diff</sub> que dans le cas de Al-O<sub>diff</sub>. Ceci s'explique par l'hybridation significative entre les orbitales 3d de Ti et 2p de O. Ce caractère covalent prononcé est préservé à l'état de point selle pour la liaison Ti-O<sub>diff</sub>, ce qui justifie le fait d'y obtenir une aussi courte longueur de liaison (diminution 22% de la liaison Ti-O<sub>diff</sub> par rapport à l'EI, vs. 14% pour la liaison Al-O<sub>diff</sub> qui a un caractère beaucoup plus ionique).

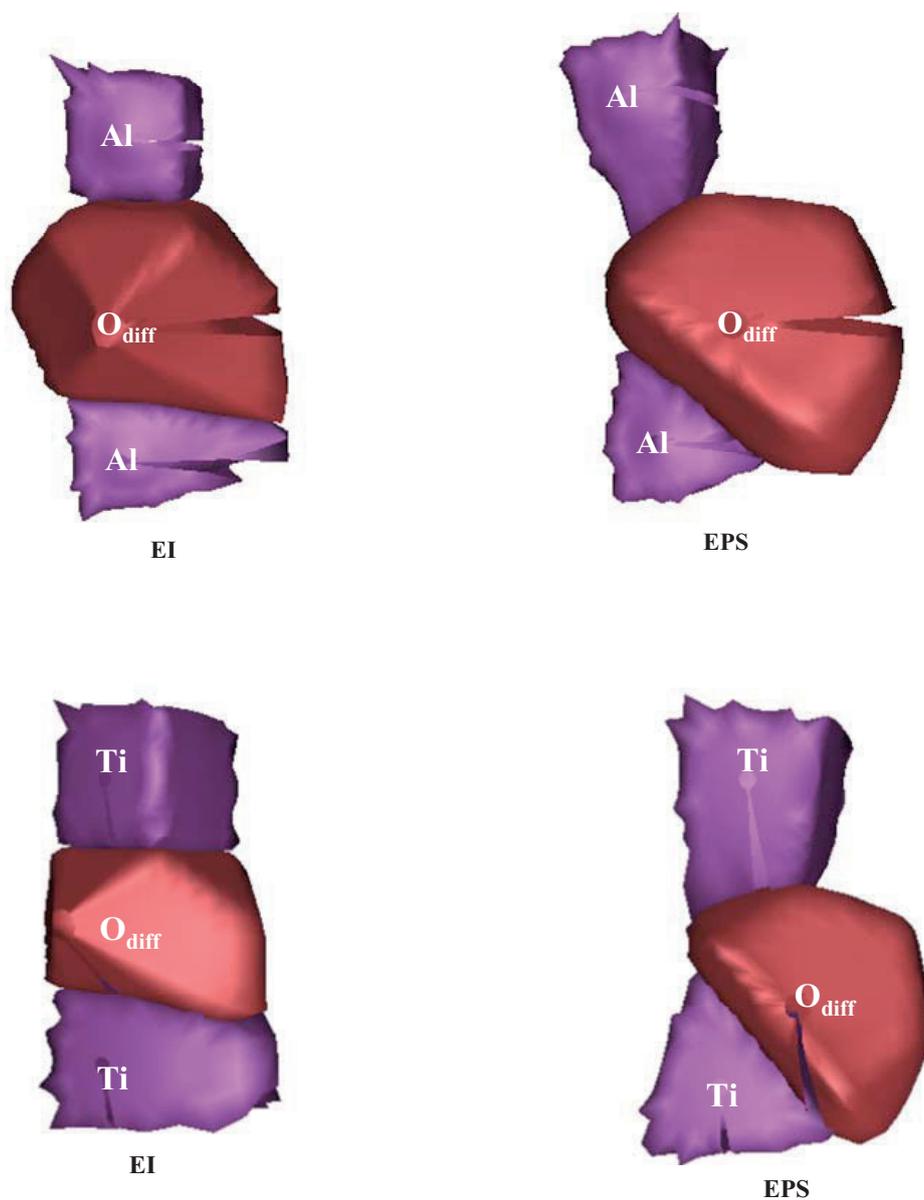


**Figure 4.13** : Cartes de densité électronique dans le plan (0 0 1) de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  avec une lacune d'oxygène, à l'état initial (EI) et à l'état de point selle (EPS), calculées par la méthode APW + lo (code Wien2k).

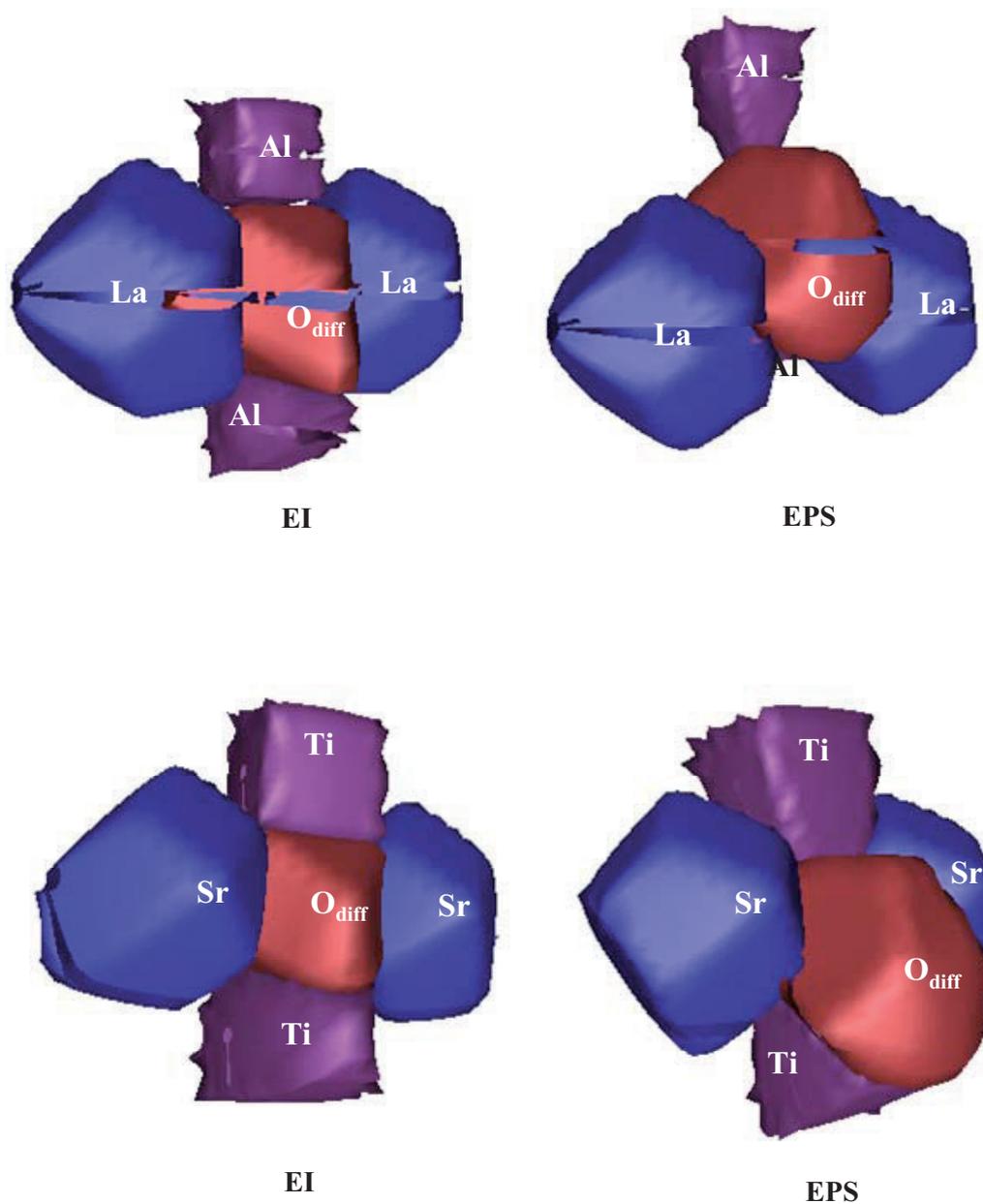
La densité électronique calculée a été partitionnée selon l'approche AIM. Les résultats obtenus mettent en évidence l'aptitude de l'atome d'oxygène à subir une forte déformation de son nuage électronique durant sa migration (Figure 4.14 et 4.15). A l'état de point selle, l'atome d'oxygène diffusant possède d'une part, une forme relativement allongée suivant la

direction perpendiculaire à l'axe aluminium - aluminium (vs. titane – titane), avec une tendance à occuper l'espace lacunaire. Ceci est associé à une augmentation de volume du bassin atomique de  $O_{\text{diff}}$  de 18.1% et 13.7% dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , respectivement. En outre, les atomes d'aluminium et de titane premiers voisins subissent une diminution de volume entre l'état initial et l'état de point selle de  $\Delta V = 11.9$  et 8.8 %, respectivement (Tableau 4.5). Les atomes d'aluminium et de titane seconds voisins de  $O_{\text{diff}}$  subissent une augmentation de leur volume entre l'EI et l'EPS ( $\Delta V = 11.1$  et 13.1 %, respectivement) du fait de l'occupation de l'espace lacunaire laissé par l'oxygène diffusant. Les atomes de lanthane et de strontium plus proches voisins de  $O_{\text{diff}}$  subissent chacun une variation de volume de -3.2% de EI à EPS.

Dans l'ensemble, la diminution des volumes atomiques des premiers voisins de l'oxygène diffusant sont légèrement plus élevées dans le cas de  $\text{LaAlO}_3$  que dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  ( $\Delta V^* = \Delta V_{\text{Al/Ti}} + \Delta V_{\text{La/Sr}} = -3.1$  et -2.1 % respectivement). Ceci peut s'expliquer par le paramètre de maille significativement plus élevé pour  $\text{SrTiO}_3$ .



**Figure 4.14** : Enveloppes atomiques obtenues selon l'approche "AIM" de Bader implémentée sous le code Wien2k, pour LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> à l'état initial (EI) et à l'état de point selle (EPS) : Représentation de O<sub>diff</sub> avec ses premiers voisins de type Al/Ti.



**Figure 4.15** : Enveloppes atomiques obtenues selon l'approche "AIM" de Bader implémentée sous le code Wien2k, pour LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> à l'état initial (EI) et à l'état de point selle (EPS) : Représentation de O<sub>diff</sub> avec ses premiers voisins.

	$V_{EI}$ (Volume atomique en $\text{\AA}^3$ à l'état initial)	$V_{EPS}$ (Volume atomique en $\text{\AA}^3$ à l'état de point selle)	$\Delta V(\%)$ (Variation des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS)
$O_{diff\ LAO}$	11.90	14.05	18.1
$O_{diff\ STO}$	13.30	15.12	13.7
$Al^*$	3.06	3.40	11.1
Al	3.44	3.03	-11.9
La	17.25	16.70	-3.2
La	17.25	17.41	0.9
$Ti^*$	6.96	7.87	13.1
Ti	8.16	7.44	-8.8
Sr/Sr	15.70	15.20	-3.2

$Al^*/Ti^* = 2^{nd}$  voisins

$$\Delta V\% = \{(V_{EPS}-V_{EI})/V_{EI}\} * 100$$

**Tableau 4.5 :** Volumes atomiques ( $\text{\AA}^3$ ) de l'oxygène diffusant ( $O_{diff}$ ) et de ses proches voisins ( $1^{er}$  et  $2^{nd}$ ) à l'état initial et de point selle, pour  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$ , calculées selon l'approche AIM implémentée sous le code Wien2k.

L'analyse topologique permet également d'accéder aux populations électroniques totales associées aux différentes espèces atomiques. Les résultats obtenus pour l'oxygène diffusant ainsi que ses proches voisins sont consignés dans le tableau 4.6.

Il ressort de ces résultats que, pratiquement aucun transfert de charge ne se produit durant la migration entre l'EI et l'EPS. En effet, l'atome d'oxygène diffusant perd moins de 0.1 électron durant son passage entre l'état initial et l'état de point selle (Tableau 4.6).

	$N_{EI}$ (Population électronique de l'état initial)	$N_{EPS}$ (Population électronique de l'état de point selle)	$\Delta N$ (Variation de la population électronique entre l'état initial et l'état de point selle)
$O_{diff\ LAO}$	9.56	9.47	-0.09
$O_{diff\ STO}$	9.25	9.19	-0.06
$Al^*$	10.39	10.42	0.03
$Al$	10.42	10.41	-0.01
$La/La$	54.89	54.89	< 0.01
$Ti^*$	19.75	19.82	0.07
$Ti$	19.83	19.83	< 0.01
$Sr/Sr$	36.40	36.40	< 0.01

$$\Delta N = N_{EPS} - N_{EI}$$

$$Al^*/Ti^* = 2^{nd} \text{ voisins}$$

**Tableau 4.6 :** Population électronique totale de l'oxygène diffusant ( $O_{diff}$ ) et de ses proches voisins (1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup>) à l'état initial et de point selle, pour  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$ , calculées par intégration de la densité électronique dans les bassins atomiques.

Il ressort de cette analyse topologique que les **effets stériques** et de **polarisabilité** jouent un rôle prépondérant. Les phénomènes de transferts de charge apparaissent négligeables et le caractère plus fortement ionique de la liaison Al-O confère à  $LaAlO_3$  une plus forte résistance à la diffusion de l'oxygène.

#### 4.A.3.4. Cartes de variation de densité d'énergie (2D et 1D)

La variation de densité d'énergie potentielle est obtenue d'une part en multipliant la densité électronique ( $\rho(\vec{r})$ ) par le potentiel ( $V(\vec{r})$ ) et d'autre part en faisant la différence de deux cartes de densité d'énergie potentielle correspondantes à deux positions distinctes et très proches de  $O_{diff}$ . Dans le cadre de ce travail, la distance entre le déplacement de  $O_{diff}$  pour les deux positions choisies est inférieure à 0.1 Å.

La densité d'énergie cinétique n'est pas définie de façon unique, mais elle peut être obtenue via le théorème du viriel local (Voir 4.3.4.b).

La variation de densité d'énergie totale quant à elle est obtenue en combinant les cartes de densité d'énergie cinétique avec les cartes de densité d'énergie potentielle et en faisant ensuite la différence pour deux positions données de  $O_{\text{diff}}$ .

#### 4.A.3.4.a. Cartes de variation de densité d'énergie potentielle

Afin d'analyser plus finement la variation de densité d'énergie potentielle avec le déplacement de l'oxygène, nous avons calculé des cartes de variation à potentiel variable et à potentiel gelé. Le premier type est obtenu en faisant, pour deux positions distinctes (A et B) de  $O_{\text{diff}}$ , le produit de la densité électronique avec le potentiel obtenu pour cette position (Figure 4.16) et le deuxième type en utilisant le même potentiel pour les deux positions de  $O_{\text{diff}}$  (Figure 4.17).

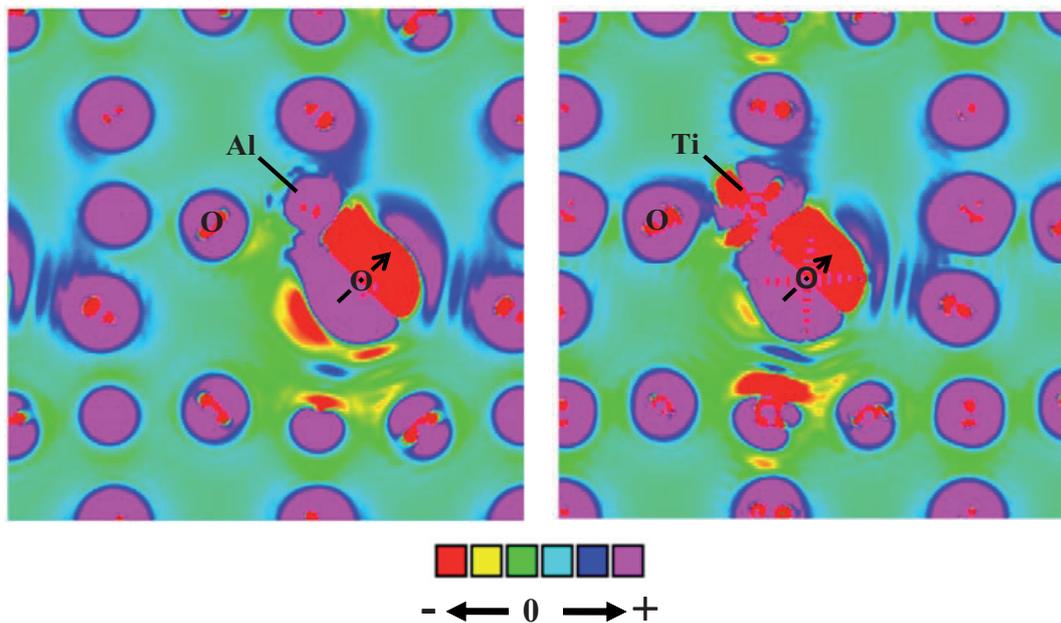
D'une façon générale, on remarque que les variations de la densité d'énergie au voisinage du noyau de l'oxygène sont dominées par la grande variation du potentiel (infini au noyau). Cette divergence au noyau n'a pas de véritable signification physique, puisqu'elle est compensée exactement par la divergence de densité d'énergie cinétique<sup>20</sup>. Afin de mettre en évidence les contributions clés dans les régions interatomiques, tous les atomes excepté  $O_{\text{diff}}$  ont été maintenus fixes aux valeurs moyennes relaxées. Ainsi, les seules contributions divergentes de la variation de la densité d'énergie sont restreintes à la région de cœur de  $O_{\text{diff}}$ .

La résolution de ces cartes est encourageante hormis dans la région du noyau.

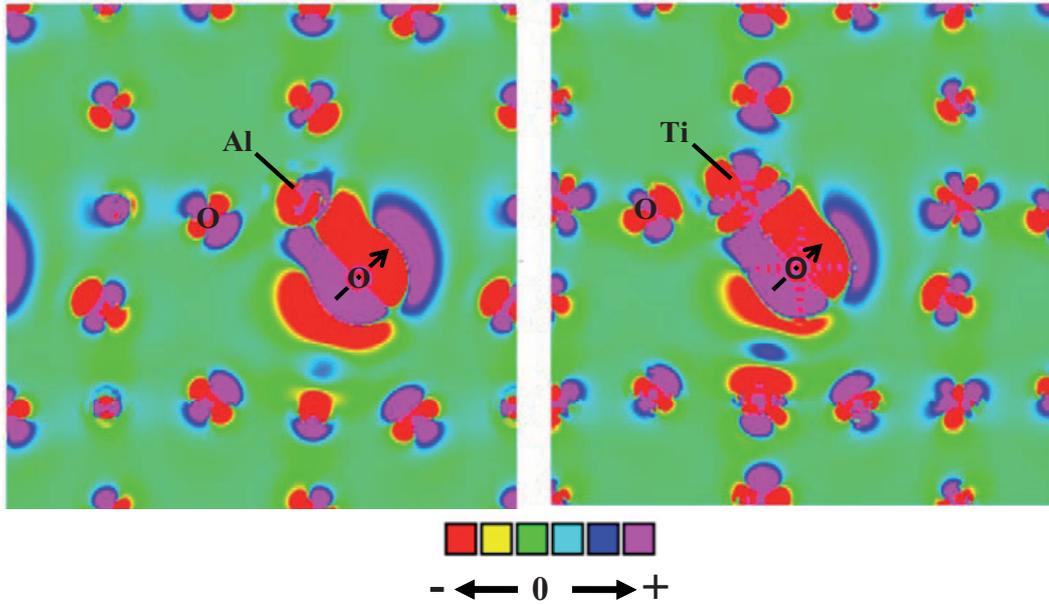
Trois régions principales se dégagent de ces cartes:

- une région inactive (zone verte) qui montre qu'une partie de la densité électronique ne participe pas à la barrière de diffusion.
- les régions en avant et en arrière de  $O_{\text{diff}}$ , plus prononcées dans le cas de  $\text{LaAlO}_3$  que de  $\text{SrTiO}_3$ , avec des parties augmentant (zone en rose) ou diminuant (zone en rouge) la barrière d'énergie sous de faibles déplacements de l'oxygène. Ces régions correspondent à des zones où la variation de la densité d'énergie est gouvernée par la façon dont s'accordent les variations de la densité électronique et du potentiel. Il s'agit là d'une contribution significative de l'espace inter-atomique (c'est-à-dire hors de la région de la liaison chimique).

- une région caractérisée par la forme des orbitales atomiques. Les contributions des atomes voisins de  $O_{diff}$  (à savoir Al et Ti, maintenus fixes sur ces figures) sont visibles. La signature des différents types d'orbitales apparaît nettement surtout sur les cartes de variation à potentiel fixé (Figure 4.17) avec des formes typiques des orbitales s et d pour Al et Ti respectivement. De plus, les contributions des orbitales 2p des atomes d'oxygène voisins apparaissent de manière évidente sur ces cartes (Figure 4.17). Pour ces atomes, il n'y a pas de contributions infinies du potentiel au noyau puisque leurs positions sont maintenues fixes. Néanmoins, la Figure 4.17 met en exergue le rôle de la nature des orbitales atomiques sur les variations de la densité d'énergie potentielle lors de la diffusion de l'oxygène. En effet, tous les atomes dans la région du chemin de diffusion contribuent de façon non négligeable, aussi bien de façon négatives et positives selon les orbitales atomiques. Le rôle de la liaison chimique sur la partie potentielle de la barrière énergétique apparaît comme n'étant pas restreint à la liaison métal- $O_{diff}$ . Ceci met aussi en évidence la nature des ions et des orbitales atomiques dans une région étendue autour du chemin de diffusion.



**Figure 4.16 :** Variation de la densité d'énergie potentielle (potentiel variable) dans le plan (001) de  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$  pour les positions de l'oxygène diffusant indiquées sur les Figures 4.10 et 4.12 ; les positions des autres atomes ayant été figées (les flèches indiquent le déplacement de l'oxygène).



**Figure 4.17 :** Variation de la densité d'énergie potentielle (potentiel gelé) dans le plan (001) de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  pour les positions de l'oxygène diffusant indiquées sur les Figures 4.10 et 4.12; les positions des autres atomes ayant été figées (les flèches indiquent le déplacement de l'oxygène).

#### 4.A.3.4.b. Cartes de variation de densité d'énergie totale

Les cartes de densité d'énergie totale ont été établies (Figure 4.18) en s'appuyant sur le théorème du viriel local<sup>21</sup>. Ce théorème s'écrit (en u. a.):

$$2g(r) + v(r) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) \quad (4.1)$$

Où

$g(r)$  = densité d'énergie cinétique

$v(r)$  = densité d'énergie potentielle

$\nabla^2\rho(r)$  = laplacien de la densité électronique

On en déduit :

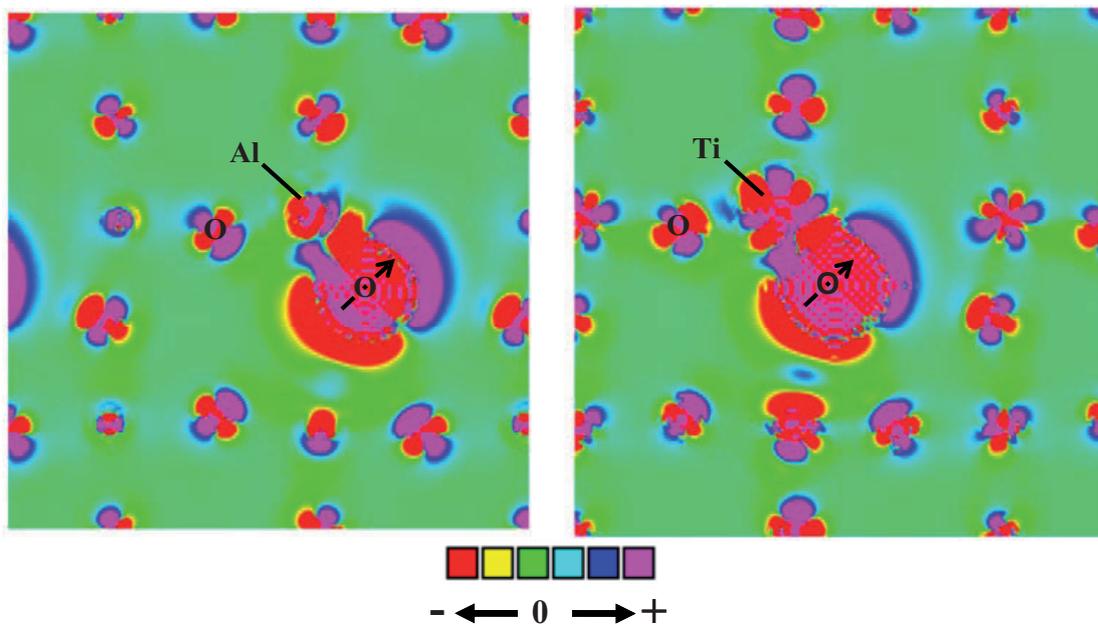
$$g(r) = \frac{1}{8}\nabla^2\rho(r) - \frac{1}{2}v(r)$$

$$h(r) = \frac{1}{8} \nabla^2 \rho(r) + \frac{1}{2} v(r)$$

avec,

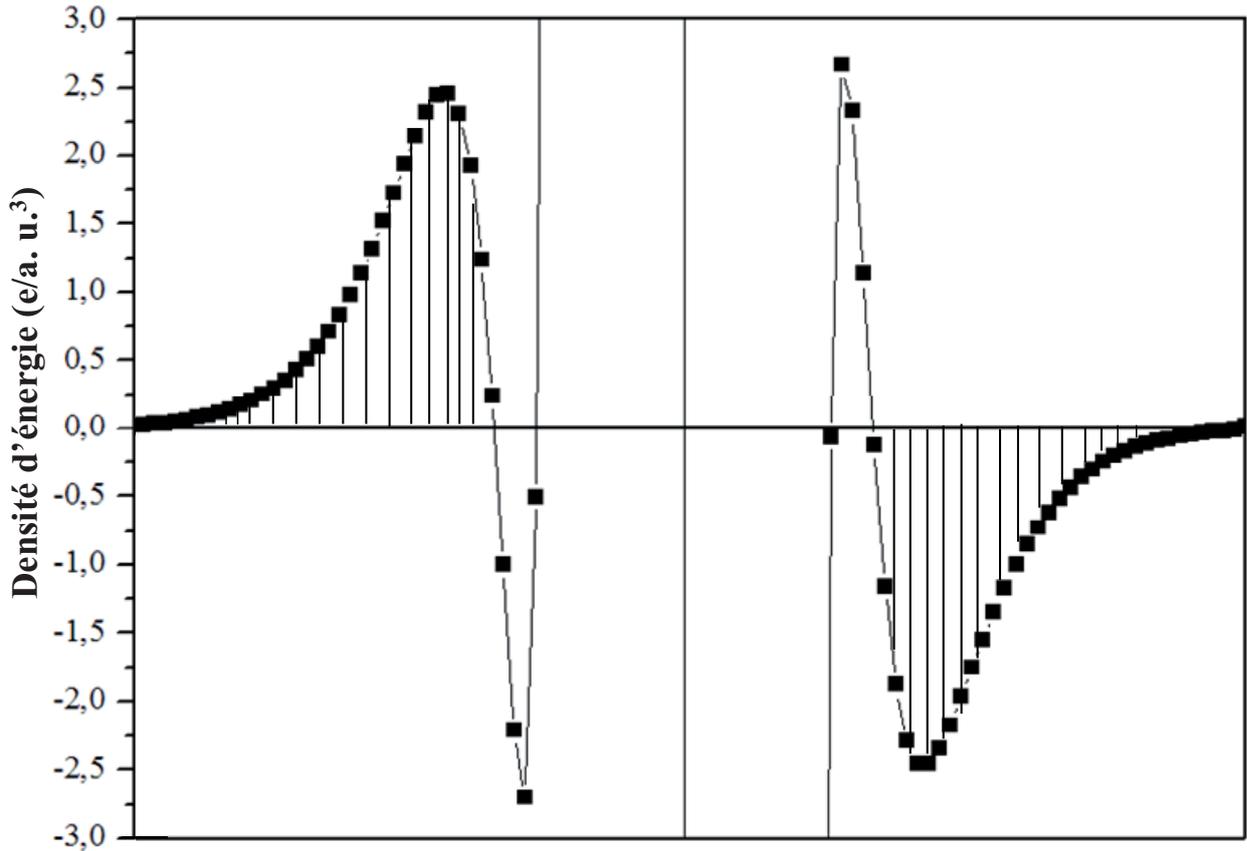
$h(r)$  = densité d'énergie totale

En plus des différentes informations obtenues avec les cartes de densité d'énergie potentielle (forme des orbitales, régions en avant et en arrière de  $O_{\text{diff}}$ , contributions des atomes voisins, etc.), les cartes de densité d'énergie totale (Figure 4.18) apportent un gain en résolution surtout dans les régions de cœur de  $O_{\text{diff}}$  et dans l'espace interatomique au niveau des régions situées en avant et en arrière de  $O_{\text{diff}}$ .



**Figure 4.18** : Variation de la densité d'énergie totale dans le plan (001) de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  pour les positions de l'oxygène diffusant indiquées sur les Figures 4.10 et 4.12 ; les positions des autres atomes ayant été figées (les flèches indiquent le déplacement de l'oxygène).

Les variations de densité d'énergie peuvent aussi être représentées en une dimension (coupe des figures 2D) afin de mieux appréhender l'amplitude des variations calculées.



**Figure 4.19** : Carte 1D de la variation de la densité d'énergie totale de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  pour les positions de l'oxygène diffusant indiquées sur les figures 10 et 13.

La représentation de la variation de la densité d'énergie totale en 1D (Figure 4.19) retrace bien les variations infinies du potentiel au noyau de  $\text{O}_{\text{diff}}$  (partie centrale de la courbe) ainsi que les parties en avant et en arrière de  $\text{O}_{\text{diff}}$  qui augmente et abaisse respectivement la barrière énergétique de diffusion sous de faibles déplacements de l'oxygène. L'intégration de ces régions montre que, pour les deux oxydes, les parts de la densité d'énergie qui contribuent à augmenter et ou à diminuer la barrière de diffusion sont globalement égales.

## PARTIE B. CALCUL PAR DFT DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS $\text{LaAlO}_3$ ET $\text{SrTiO}_3$

### 4.B.1. Généralités : procédure de calcul et paramètres utilisés

Les calculs de coefficient de diffusion de défauts dans les solides sont le plus souvent effectués avec la théorie de l'état de transition (TST) de Vineyard<sup>22</sup>. Dans ce cas la fréquence de saut  $\nu_s$  est donnée par l'équation (2.20). Dans une première approximation, seuls les modes de vibration de l'atome qui diffuse sont pris en compte. Cela permet de réduire la matrice  $3N \times 3N$  en une matrice  $3 \times 3$ . Ainsi, on a :

$$\nu^* = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i} = \frac{\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3}{\nu'_1 \cdot \nu'_2} = \frac{\nu_x \cdot \nu_y \cdot \nu_z}{\nu'_x \cdot \nu'_y} \quad (4.2)$$

$\nu'_i$  : fréquences de vibration de la configuration de point selle selon des axes perpendiculaires au chemin de diffusion

$\nu_i$  : fréquences de vibration de la configuration initiale selon des axes perpendiculaires au chemin de diffusion

Autrement dit, l'on suppose que  $\nu_i = \nu'_i$  pour tous les atomes autres que l'atome qui diffuse, c'est-à-dire que les autres atomes ne sont pas perturbés par la diffusion de l'atome considéré.

A partir des structures optimisées (voir paragraphe 4.A.1.) obtenues avec VASP, nous avons calculé les fréquences de vibration de l'atome d'oxygène diffusant en centre de zone de Brillouin. Pour ce faire, il a fallu déterminer les valeurs propres de la matrice hessienne (dérivées secondes partielles de l'énergie par rapport aux positions atomiques) en utilisant la méthode des différences finies. Pour un matériau donné, toutes les positions atomiques ont été gelées exceptées celle de l'atome d'oxygène diffusant, pour lequel des déplacements ont été permis dans les trois directions de l'espace à l'état initial et, au point selle, dans les deux directions perpendiculaires au chemin de diffusion. Pour chacune des directions, l'oxygène

diffusant a été déplacé dans le sens positif, puis dans le sens négatif avec un pas maximal de 0.5 Å.

Une fois la fréquence effective calculée, nous avons déterminé le pré-facteur du coefficient de diffusion de l'atome d'oxygène et en avons déduit le coefficient de diffusion. Le terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion, noté  $D_0$ , a été déterminé à partir de l'équation ci-après<sup>22, 23, 24</sup>:

$$D_0 = \frac{n_p v^* l^2}{2d} \quad (4.3)$$

avec,

$n_p$  = le nombre de chemins de diffusion équivalents (8 pour une lacune isolée dans la structure perovskite),

$v^*$  = la fréquence de vibration effective de l'atome diffusant

$l$  = la longueur de saut. Ici  $l = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ,  $a$  étant le paramètre de maille

$d$  = la dimensionnalité du réseau (ici  $d = 3$ )

## 4.B.2. Résultats et discussion

### 4.B.2.1. Fréquences de vibration et de saut

Dans le cas de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , les fréquences effectives  $v^*$  calculées sont respectivement de  $7.15 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  et  $6.34 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Ces valeurs sont comparables aux données expérimentales de fréquences de vibration de phonons dans les solides (fréquence de Debye).

A 300 K, la fréquence de saut  $\left( v_s = v^* \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \right)$  d'un site à l'autre vaut  $186 \text{ s}^{-1}$  pour  $\text{LaAlO}_3$

et  $1150 \text{ s}^{-1}$  pour  $\text{SrTiO}_3$ .

En outre, cette fréquence de saut est dépendante de la température. Ainsi, à 1023 K (750°C), température généralement utilisée durant la mise en forme des structures CMOS, la fréquence de saut de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  est environ  $10^6$  fois plus grande qu'à température ambiante. Le phénomène de diffusion est alors accentué considérablement.

#### 4.B.2.2. Coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion s'expriment donc selon les équations (4.4) et (4.5), et leur dépendance en température est représentée sur la Figure 4.20.

$$D_{LaAlO_3} = 6.92 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-0.63eV}{k_B T}\right) cm^2 / s \quad (4.4)$$

$$D_{SrTiO_3} = 6.40 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-0.58eV}{k_B T}\right) cm^2 / s \quad (4.5)$$

$k_B$  et  $T$  étant respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue.

En comparant les résultats obtenus avec ceux des travaux expérimentaux antérieurs<sup>25</sup> ayant porté sur  $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$  qui est un bon conducteur ionique de l'oxygène (Figure 4.20), il ressort que, la diffusivité de l'oxygène évolue similairement dans les matériaux de notre étude et dans  $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ . De plus, les taux de diffusion de l'oxygène que nous obtenons sont comparables à celui obtenu par Mauvy *et al.*. Ceux-ci ont utilisés la méthode de relaxation de conductivité, sur un échantillon de  $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$  de densité égale à 94%.

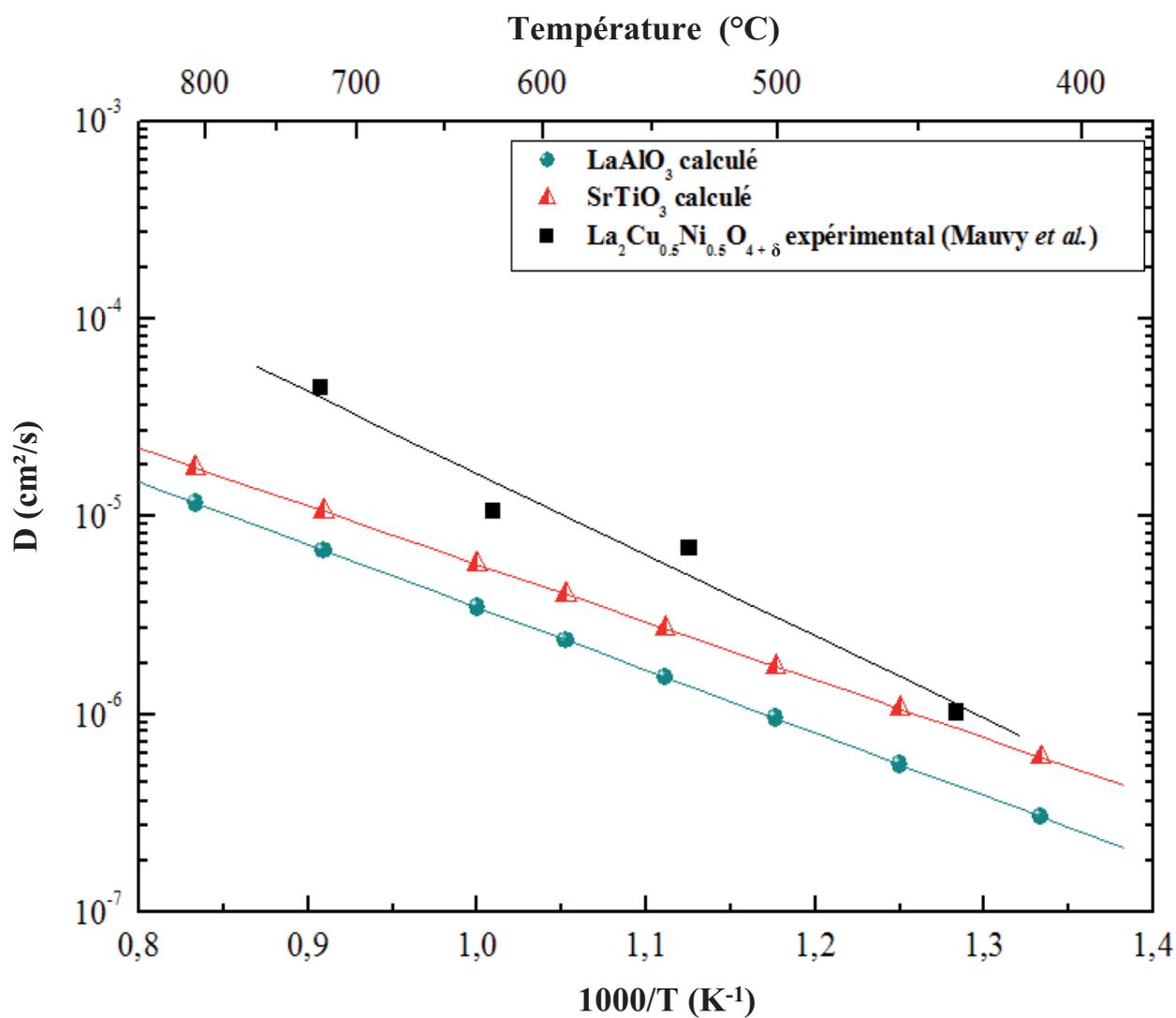


Figure 4.20 : Evolution thermique du coefficient de diffusion de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ .

## CONCLUSION

L'étude par DFT de la diffusion de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_{3-\delta}$  et  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  a permis d'identifier les points selle des chemins de diffusion optimum et d'accéder aux énergies d'activation associées, de valeurs respectives 0.63 eV et 0.58 eV. Ces valeurs sont suffisamment faibles pour que la diffusion de l'oxygène dans ces composés ne puisse être rigoureusement exclue, favorisant la formation de couches interfaciales de silice. Seul un taux de lacunes suffisamment faible peut permettre de s'affranchir de façon certaine de ce phénomène. Ces valeurs d'énergies d'activation calculées sont comparables aux valeurs expérimentales et théoriques des travaux antérieurs.

L'analyse des cartes de densité électronique a mis en évidence le caractère ionique et sensiblement covalent des liaisons  $\text{Al-O}_{\text{diff}}$  et  $\text{Ti-O}_{\text{diff}}$  respectivement. L'analyse topologique de la densité électronique révèle que les facteurs stériques et de polarisabilité sont prédominants devant les transferts de charge. Ainsi, la diffusion de l'oxygène dans ces matériaux est associée en premier lieu à la forte déformabilité de l'ion oxygène, puis dans une moindre mesure dans l'aptitude de la structure à répondre aux fortes contraintes stériques au point selle.

Les cartes de gradient de densité d'énergie sont d'une résolution satisfaisante et permettent d'accéder à une information riche. Deux types de régions de la densité électronique sont considérées comme actives vis-à-vis du phénomène de diffusion, par leurs contributions significatives (positives et négatives) à la variation de l'énergie totale lors de la diffusion: une région portant la signature des orbitales atomiques, et donc sensible à la nature de la liaison chimique, ouvrant des perspectives de design des propriétés. La seconde région, localisée en avant et en arrière de l'espèce diffusante, révèle plutôt la contribution de l'espace interstitiel. C'est en agissant sur ces différentes régions que l'on peut améliorer les propriétés de ces oxydes sur le plan de la conduction en inhibant ou facilitant le phénomène de diffusion.

En outre, les fréquences de vibration, de saut ainsi que le coefficient de diffusion de l'oxygène ont été calculés. Les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur satisfaisant ; la méthode de l'état de transition, malgré son degré d'approximation élevé, constitue par conséquent une alternative intéressante aux méthodes expérimentales de détermination du coefficient de diffusion, difficiles à mettre en œuvre.

## Références bibliographiques du chapitre 4

---

- <sup>1</sup> C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, S. Matar, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 826 (2005); C. Frayret, Thesis, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, Université de Bordeaux 1, (2004).
- <sup>2</sup> G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993); G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- <sup>3</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, University of Technology, Vienna, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2 <http://www.wien2k.at>.
- <sup>4</sup> M. Cherry, M. S. Islam, C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.* **118**, 125 (1995).
- <sup>5</sup> M. S. Islam, *J. Mater. Chem.* **10**, 1027 (2000).
- <sup>6</sup> C. J. Howard, B. J. Kennedy, B.C. Chakoumakos, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 349 (2000).
- <sup>7</sup> Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S.A. Ivanov, I. D. Brown, *Acta Cryst. B* **51**, 942 (1995).
- <sup>8</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- <sup>9</sup> G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999); P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- <sup>10</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>11</sup> M. S. Islam, *Solid State Ionics* **154–155**, 75 (2002).
- <sup>12</sup> T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2747 (1997).
- <sup>13</sup> J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay, F. T. Ciacchi, S. Rajendran, S. P. Badwal, *J. Mater. Chem.* **7**, 79 (1997).
- <sup>14</sup> H. Ullmann, N. Trofimenko, *Solid State Ionics* **119**, 1 (1999).
- <sup>15</sup> A. E. Paladino, L. G. Rubin, J. S. Waugh, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 391 (1965).
- <sup>16</sup> A. Yamaji, *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 152 (1975).
- <sup>17</sup> D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H. -S. Ahn, S. Han, J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 115503 (2007).
- <sup>18</sup> M. Akhtar, Z. Akhtar, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 421 (1995).
- <sup>19</sup> J. Crawford, P. Jacobs, *J. Solid State Chem.* **144**, 423 (1999).
- <sup>20</sup> M. Weinert, E. Wimmer, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- <sup>21</sup> A. I. Stash, V. G. Tsirelson, *Cristallography Reports* **50**, 177 (2005).

<sup>22</sup> G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).

<sup>23</sup> T. Kong, L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **74**, 073412 (2006).

<sup>24</sup> V. Milman, M. C. Payne, V. Heine, R. J. Needs, J. S. Lin, M. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2928 (1993).

<sup>25</sup> F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. P. Loup, *Solid State Ionics* **158**, 395 (2003).

---

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



La miniaturisation continue des dispositifs CMOS implique à brève échéance l'utilisation d'un oxyde de grille alternatif à la silice. En effet, la perspective des filières allant de 45 à 22 nm impose des épaisseurs de silice de plus en plus faibles afin de conserver une capacité constante du diélectrique de grille. Compte tenu de la faible valeur de la permittivité diélectrique de  $\text{SiO}_2$  ( $\kappa = 4$ ), des phénomènes quantiques tels que l'effet tunnel se manifestent pour les faibles épaisseurs et engendrent des courants de fuite excessifs. Le remplacement de la silice par un oxyde à permittivité plus forte ou oxyde high- $\kappa$  devient inéluctable, permettant ainsi d'obtenir une épaisseur physique plus importante. Parmi les matériaux candidats, les plus prometteurs sont à moyen et à long terme  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Ce type d'application requiert des matériaux de grande qualité, notamment exempts de lacunes en oxygène, dont la diffusion pendant les procédés de fabrication peut dégrader à la fois les propriétés électriques et l'interface avec le silicium par la formation d'une couche interfaciale de silice.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail a été de fournir une meilleure compréhension, au moyen des concepts de la liaison chimique, des corrélations physico-chimiques entre structure cristalline, composition chimique, structure électronique et grandeurs physiques caractérisant la diffusion de l'oxygène au sein de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ .

Dans un premier temps, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été employée pour calculer les positions atomiques, l'énergie totale et la densité électronique durant la migration de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Les chemins de diffusion de l'oxygène ont été identifiés et des énergies d'activation faibles ont été obtenues (0.63 eV pour  $\text{LaAlO}_3$  et 0.58 eV pour  $\text{SrTiO}_3$ ). Ces faibles valeurs d'énergie d'activation sont comparables à celles de bons conducteurs ioniques de l'oxygène, tels que le gallate de lanthane. Même à température ambiante, la diffusion de l'oxygène ne saurait donc être négligée dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , conduisant à terme à la formation de couches interfaciales de silice préjudiciables au bon fonctionnement des dispositifs CMOS. Ceci indique que leur emploi en tant qu'oxyde de grille dans les dispositifs CMOS est soumis à un taux suffisamment faible de lacunes, inhibant de fait la migration des ions oxygène.

L'analyse des cartes de densité électronique a montré que ces valeurs basses d'énergies d'activation étaient liées à :

- La ductilité des liaisons métal-oxygène et des structures, avec en particulier le rôle de l'hybridation significative entre orbitales 3d du titane et 2p de l'oxygène, comme illustré par la variation significative des longueurs de liaison métal-oxygène diffusant à l'état de point selle (1.52 Å vs. 1.95 Å à l'état initial pour  $\text{SrTiO}_3$ , et 1.62 Å vs. 1.82 Å à l'état initial pour  $\text{LaAlO}_3$ ).

- La forte déformation de l'atome d'oxygène diffusant à l'état de point selle, liée à sa polarisabilité, et jouant un rôle dans le phénomène de diffusion.

L'analyse topologique de la densité électronique a permis d'établir que, même à l'état de transition fortement contraint, les transferts de charge oxygène-métal sont ici négligeables.

Dans ce travail, nous avons poursuivi le développement d'un outil original pour l'étude du phénomène de diffusion : les cartes de densité d'énergie. En suivant leur variation pour de faibles déplacements de l'oxygène le long du chemin de diffusion, ces cartes ont révélé que la densité électronique ne contribue pas de façon homogène à la barrière de diffusion. Différentes régions de la densité électronique dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , contribuant favorablement ou défavorablement à la barrière énergétique du phénomène de diffusion, ont pu être identifiées: une première région est caractérisée par la signature des orbitales atomiques, mettant en évidence le rôle de la liaison chimique ; la seconde région est localisée en avant et en arrière du déplacement de l'oxygène diffusant, révélant plutôt la contribution de l'espace interstitiel. L'apport majeur de ces cartes réside dans le fait qu'elles nous indiquent où agir chimiquement pour modifier la barrière de diffusion, et ainsi adapter les propriétés des matériaux à leur future utilisation.

Afin de compléter cette étude, la méthode de l'état de transition a été utilisée pour le calcul des fréquences de vibration et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur satisfaisant. Cette méthode représente une alternative intéressante aux méthodes expérimentales de détermination des coefficients de diffusion, parfois difficiles à mettre en œuvre.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Par exemple:

- Procéder à des caractérisations expérimentales de la diffusion dans  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  sous-stœchiométriques en oxygène,
- Améliorer la dérivation et la représentation des variations de densité d'énergie, notamment dans la région intraatomique,
- Approfondir l'interprétation des cartes de densité d'énergie, en termes d'origine des contributions et de leur poids respectifs, de rôle des distributions de potentiel et de densité électronique et de leur accord dans les zones pertinentes,
- Exploiter cette approche pour proposer des compositions nouvelles et optimisées,
- Tester d'autres types d'approximations pour les modèles structuraux (super-mailles), la fonctionnelle d'échange-corrélation, la dérivation de la densité d'énergie cinétique, le calcul des coefficients de diffusion.

Titre : Etude théorique de la diffusion de l'oxygène dans des oxydes diélectriques

Résumé: La miniaturisation des composants CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) impose l'emploi de matériaux diélectriques de permittivité élevée.  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  sont aujourd'hui parmi les meilleurs candidats ; toutefois, la diffusion de l'oxygène dans ces matériaux conduit à la dégradation des propriétés électriques et de l'interface avec le silicium. Ce travail théorique a pour but d'étudier les facteurs gouvernant, à l'échelle de la liaison chimique, la diffusion de l'ion oxygène. L'approche choisie repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), couplée à des méthodes d'analyse de la densité électronique, et sur le développement d'un outil original : les cartes de densité d'énergie. Les régions de la densité électronique contribuant à la barrière de diffusion ont ainsi pu être identifiées; une optimisation de ces matériaux à l'échelle de la liaison chimique peut alors être envisagée.

Mots clés :

- Oxydes « high- $\kappa$  »
  - Diffusion de l'ion oxygène
  - Défauts: lacunes
  - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Electronique
  - Analyse topologique de la densité électronique
  - Cartes de densité d'énergie
- 

Title: Theoretical study of oxygen diffusion in gate oxides

Abstract: The miniaturization of CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) components requires the use of high dielectric permittivity materials as gate oxide.  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  are among the best candidates, but the oxygen diffusion in these materials leads to the degradation of both the electrical properties and the interface with silicon.

In this context, the aim of this theoretical work is to study the factors governing the oxygen ion diffusion at the chemical bonding scale. This approach is based on Density Functional Theory (DFT), coupled with electron density analysis methods, and the pioneering development of energy density cards. The regions of the electron density contributing to the diffusion barrier have been identified allowing new routes of optimization of these materials across the chemical bonding.

Keywords:

- « High- $\kappa$  » oxides
- Oxygen ion diffusion
- Defects: vacancies
- Electron Density Functional Theory
- Topological analysis of electron density
- Energy density cards