



**HAL**  
open science

# Etude théorique de la réactivité de la reconstruction (2x2) de l'AlN(0001)

Benoit Eydoux

► **To cite this version:**

Benoit Eydoux. Etude théorique de la réactivité de la reconstruction (2x2) de l'AlN(0001). Physique [physics]. Université Paul Sabatier Toulouse 3, 2017. Français. NNT : . tel-01736666

**HAL Id: tel-01736666**

**<https://hal.science/tel-01736666v1>**

Submitted on 18 Mar 2018

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

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

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Benoit Eydoux**

le lundi 18 septembre 2017

**Titre :**

Étude théorique de la réactivité de la reconstruction (2x2) de l'AIN(0001)

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unité de recherche :**

Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS, UPR 8011)

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Xavier Bouju, directeur de recherche CNRS

**Jury :**

Marie-Laure Bocquet, directrice de recherche CNRS, rapporteure

Jacek Goniakowski, directeur de recherche CNRS, rapporteur

Anne Hemeryck, chargée de recherche CNRS, examinatrice

Yvon Cordier, directeur de recherche CNRS, examinateur

Romuald Poteau, professeur des Universités, président



# Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES, Toulouse), au sein du groupe Nanosciences (GNS). Tout d'abord, je tiens à remercier l'ancien directeur, Alain Claverie, pour m'avoir accueilli au CEMES. Je tiens aussi à remercier André Gourdon, coordinateur du projet PAMS qui a financé cette thèse, pour avoir rendu possible ces travaux.

Je tiens à remercier les deux rapporteurs de mes travaux. Marie-Laure Bocquet pour ses remarques constructives concernant la partie chimie du manuscrit ainsi que du travail présenté en annexe. Jacek Goniakowski pour la discussion pertinente qui a eu lieu lors de la soutenance de mes travaux. De même, je tiens à remercier les autres membres du jury pour leur présence lors de ma soutenance de thèse. Yvon Cordier que j'ai eu l'occasion de rencontrer à la conférence internationale sur les nitrures semi-conducteurs (ICNS) et Anne Hemeryck pour l'intérêt porté à mon manuscrit. Et enfin, je remercie le président du jury, Romuald Poteau, pour ses questions sur les perspectives de mes travaux et pour avoir accepté ce rôle.

Durant cette thèse, j'ai choisi de m'auto-former à la dynamique moléculaire ainsi qu'à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ceci n'aurait pas été possible sans les discussions et conseils de chercheurs et post-docs que j'ai rencontré pendant ma thèse. Je tiens donc à remercier les développeurs que j'ai rencontré lors d'un workshop sur le programme DL POLY à Cork. Ilian Todorov et Chin Yong pour les discussions concernant les problèmes rencontrés en dynamique moléculaire, ainsi que Alin Marin Elena pour les discussions plus précises sur la dynamique moléculaire.

Je tiens aussi à remercier le professeur Adam Foster pour m'avoir accueilli pendant un mois au sein de l'équipe Surfaces and Interfaces at the Nanoscale (SIN) à l'université de Aalto, Helsinki. Je remercie de même Tiziana Musso, Hugo Pinto, Ville Haapasilta (Loukonen), Juha Ritala et Eero Holmström pour les discussions sur la DFT. De plus, je tiens à remercier Filippo Leonida Federici Canova pour nos discussions sur la dynamique

---

moléculaire et les algorithmes génétiques. Lors de ce séjour, j'ai rencontré le professeur Hannes Jonsson que je remercie pour nos discussions sur la méthode NEB ainsi que l'analyse de Bader dans VASP. Je dois remercier également Roberto Roblès et Nicolás Lorente pour les discussions sur les simulations de l'AIN, sans quoi il m'aurait été difficile d'initier mes travaux.

Je remercie les personnes qui ont fait parties de mon entourage au CEMES. Hao Tang, Mohamed Hliwa, Omid Faizy-Namarvar et Yann Claveau qui m'ont grandement aidé à maîtriser ces techniques. Je remercie les fondateurs du projet auquel j'ai contribué : David Martrou et Sébastien Gauthier pour avoir largement aiguillé mes travaux. Je remercie mon directeur de thèse, Xavier Bouju, pour sa confiance en moi, ainsi que Jacques Bonvoisin et Veronique Langlais pour leurs conseils et leur soutien. Je remercie également Bulent Baris pour les discussions concernant les expériences, pour m'avoir permis d'y participer et pour sa gentillesse.

Enfin, je remercie Caroline, Marion, Mohanad, Hassan, Victor, Delphine, Marie, Marc, Audrey, David, Thibaut, Amine, Armelle, Olivier G., Upkar, Guillaume, Élodie, Marzia et tous ceux que j'ai oublié pour leur présence, leurs encouragements et leur soutien. Je remercie mes parents sans qui rien n'aurait été possible et Cyndia Fernandez pour sa grande patience.

*"Que l'on me donne six heures pour couper un arbre,  
j'en passerai quatre à préparer ma hache."*

Abraham Lincoln.

Benoit Eydoux

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I Aspects théoriques</b>	<b>15</b>
I.1 Propriétés des nitrures . . . . .	15
I.1.1 Structure cristalline . . . . .	16
I.1.2 Ionicté des liaisons . . . . .	21
I.2 Polarité dans les matériaux . . . . .	23
I.2.1 Instabilité des matériaux polaires . . . . .	23
I.3 Modèles de structure électronique dans les films minces polaires . . . . .	31
I.3.1 Matériaux non-polaires . . . . .	33
I.3.2 Films polaires . . . . .	36
I.3.3 Travail de sortie dans un matériau polaire . . . . .	42
I.4 Métaux sur isolant . . . . .	44
I.4.1 Croissance . . . . .	44
I.4.2 Adhésion . . . . .	46
<b>II Méthodes numériques</b>	<b>55</b>
II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	55
II.1.1 Généralités . . . . .	55
II.1.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation . . . . .	59
II.1.3 Formalisme des ondes planes . . . . .	61
II.2 Calcul des charges . . . . .	64
II.2.1 Méthodes des fonctions de base . . . . .	64
II.2.2 Méthodes de la densité électronique . . . . .	65
II.2.3 Corrections dipolaires . . . . .	66
<b>III Reconstruction (<math>2 \times 2</math>) de l'AlN(0001)</b>	<b>73</b>
III.1 AlN . . . . .	73

TABLE DES MATIÈRES

---

III.1.1	AlN(0001) . . . . .	74
III.2	Calculs préliminaires . . . . .	76
III.2.1	AlN en volume . . . . .	77
III.2.2	Surfaces $\langle 0001 \rangle$ d'AlN . . . . .	80
III.3	Reconstructions de surfaces polaires . . . . .	83
III.3.1	Règle du comptage des électrons . . . . .	83
III.3.2	Optimisation des reconstructions de l'AlN(0001) . . . . .	85
III.3.3	Critère de stabilité électrostatique . . . . .	87
III.3.4	Structure électronique des reconstructions . . . . .	91
III.3.5	Stabilité des reconstructions . . . . .	95
<b>IV</b>	<b>Dépôt de métaux sur la reconstruction <math>(2 \times 2)</math>-<math>N_{ad}</math></b>	<b>107</b>
IV.1	Dépôt de magnésium . . . . .	107
IV.1.1	Observations expérimentales . . . . .	107
IV.1.2	Structures atomiques . . . . .	108
IV.2	Dépôt d'argent . . . . .	111
IV.3	Dépôt d'or . . . . .	112
IV.3.1	Observations expérimentales . . . . .	113
IV.3.2	Structure atomique de Au/AlN(0001) . . . . .	116
IV.3.3	Adhésion de Au/AlN(0001) . . . . .	121
IV.3.4	Structure électronique . . . . .	124
IV.4	Liens avec l'expérience . . . . .	126
IV.4.1	Travail de sortie . . . . .	127
IV.5	Conclusion . . . . .	129
<b>Conclusion</b>		<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Calcul de la constante de Madelung</b>	<b>139</b>
<b>B</b>	<b>Étude d'un complexe de Ru(dbm)<sub>2</sub> sur Au(111)</b>	<b>147</b>
B.1	Introduction . . . . .	147
B.2	Étude préliminaire : Ru(dbm) <sub>3</sub> . . . . .	148
B.2.1	PDOS . . . . .	150
B.3	Ru(dbm) <sub>2</sub> sur Au(111) . . . . .	152
B.3.1	Interprétation des images . . . . .	153
B.3.2	Calculs sur surface . . . . .	155
B.3.3	Effet des atomes de bromes . . . . .	158
B.3.4	Conclusion . . . . .	161

---

# Introduction

Depuis plus de quarante ans, la miniaturisation des composants électroniques est un fait incontestable, portée par une industrie toujours plus encline à proposer des nouveaux produits, plus puissants, plus nombreux, avec plus de fonctionnalités, pour répondre à une offre populaire souvent peu soucieuse des impacts écologiques et énergétiques inhérents à de telles évolutions. Cette tendance de type *top-down* était soulignée par les fameuses lois de Moore, qui n'avaient de lois que le nom puisqu'elles étaient auto-prédicatives au service d'industriels peu regardants sur la nature des termes employés. Évidemment, cette course effrénée à la miniaturisation a rencontré, rencontre et va rencontrer de sévères limitations.

Sans rentrer dans les détails, il convient de mentionner les coûts pharaoniques de construction de toute nouvelle fonderie de composants à chaque génération de nœuds technologiques qui nécessitent salles blanches, machines et process de plus en plus onéreux. La rentabilité, dit-on, est alors assurée avec des valeurs de quelques nano-dollars pour une brique de base qu'est un transistor à effet de champ (MOSFET). Par ailleurs, les procédés de fabrication deviennent de plus en plus complexes ce qui engendre une augmentation du coût écologique.

Des solutions alternatives sont bien entendu recherchées pour suppléer à l'usage du silicium, que ce soit pour réaliser des circuits, des composants, des portes logiques ou de nouvelles unités de mémoire par exemple. On peut citer pêle-mêle les recherches qui concernent les nanotubes de carbone [1], le graphène [2, 3, 4], les matériaux bi-dimensionnels [5, 6], la spintronique et les skyrmions [7, 8], les centres NV dans le carbure de silicium ou le diamant [9, 10, 11, 12, 13, 14], l'électronique moléculaire [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]... qui ne représentent que quelques branches de la ramification foisonnante de la nano-électronique. Ces développements passent non seulement par des sauts conceptuels et théoriques, par des changements paradigmatiques dans la façon d'aborder le calcul au sens large (approche neuromorphique, quantum computing, nouvelles technologies quantiques...), mais aussi par la recherche de nouveaux matériaux qui permettent de supporter ces nouvelles approches ou d'optimiser l'existant à travers des solutions alternatives. C'est dans ce contexte général que se situe ce travail de thèse.



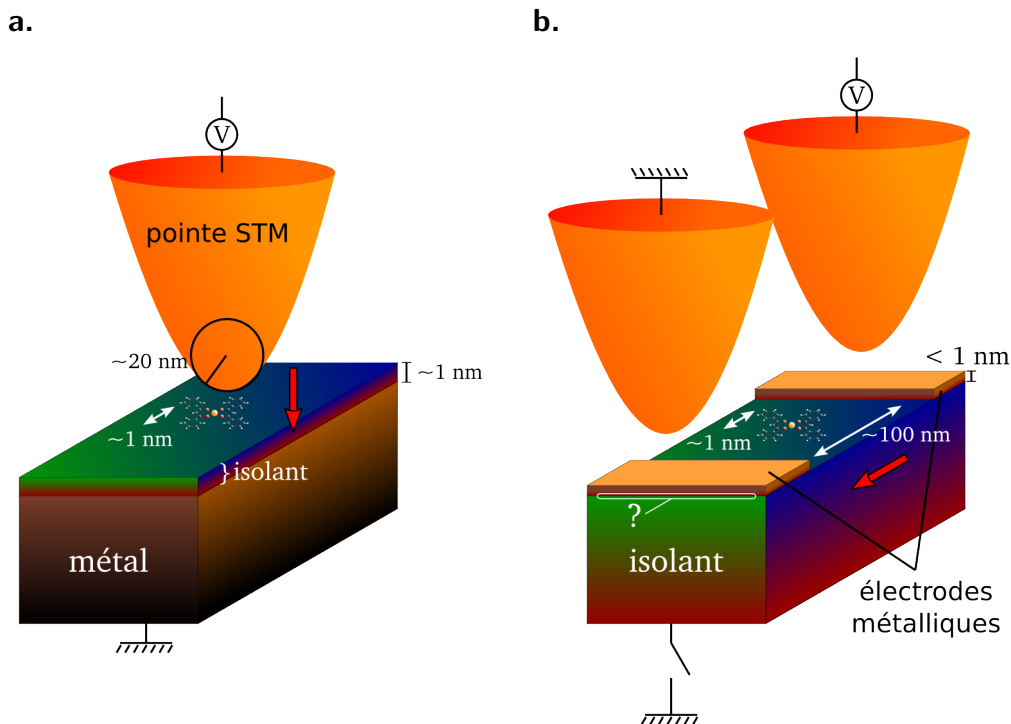
Il n'est pas usurpé de dire que les avancées en nanoélectronique sont fondées en grande partie par la découverte de nouveaux matériaux ou tout du moins de nouvelles propriétés de matériaux existants. Ceci donne naissance à de formidables engouements dans la communauté scientifique : le graphène est probablement l'archétype le plus récent pour l'électronique comme les pérovskites pour le photovoltaïque [22, 23, 24]. Dans ce dernier cas, le renouveau s'est produit récemment lorsqu'une équipe a découvert que des rendements de conversion photovoltaïque augmentaient avec des couches de quelques microns d'épaisseurs [25]. Une classe de matériaux connaît également une forte croissance, à savoir les III-nitrures, c'est à dire issus de la colonne III du tableau périodique. Parmi ceux-ci, le nitrure de gallium (GaN) [26, 27] est le fer de lance magnifié par l'attribution du Prix Nobel de physique en 2014 à I. Akasaki, H. Amano et S. Nakamura pour leurs travaux pionniers sur la diode électroluminescente bleue à base de GaN [28, 29, 30]. Outre ces propriétés opto-électroniques, le nitrure de gallium possède aussi de remarquables propriétés pour le domaine de l'électronique de puissance largement comparables à celle du carbure de silicium [31, 32]. Outre le GaN, le nitrure d'aluminium (AlN) peut s'avérer un bon candidat et nous reviendrons sur ses caractéristiques très intéressantes dans le chapitre III puisque de ce matériau constitue la base même de cette thèse. D'ores et déjà, la propriété la plus importante pour nous est la présence d'un gap de grande taille qui rend ce matériau isolant. En effet, des efforts sont réalisés dans le but de miniaturiser au maximum des objets servant au calcul tels que des portes logiques à l'échelle atomique [?]. L'assemblage de plusieurs de ces composants permettrait de miniaturiser des calculateurs entiers qui, de nos jours, consomment une trop grande quantité d'énergie. Dans la perspective de réalisation de ces composants, de nouvelles générations de surfaces ayant un caractère isolant doivent être utilisées. Ces dernières ont l'avantage d'éviter les courants de fuite dans les connexions entre les différents systèmes et d'éviter les perturbations liées à la délocalisation des électrons.

Par ailleurs, la surface d'un échantillon d'AlN peut être utilisé pour y déposer des molécules afin d'être manipulées de façon contrôlée par la pointe d'un microscope à sonde locale.

Les premières expérimentations de manipulation de molécules uniques ont pu être conduites grâce à l'apparition du microscope à effet tunnel (STM) sous ultra-vide, la molécule étant localisée entre une surface métallique et la pointe du STM jouant toutes deux le rôle d'électrode. De remarquables expériences comme le contrôle de l'état de charge de la molécule furent alors conduites [33]. Jusqu'à présent, les mesures furent verticales comme illustré sur la figure .A.a. L'inconvénient de ce dispositif est que les électrons traversent le film mince d'isolant par effet tunnel et les fuites ne peuvent pas

---

être contrôlées. En revanche, il est utile pour réaliser la spectroscopie d'une molécule unique.



**Figure .A.** a. Mesure verticale en STM. b. Mesure planaire à deux pointes STM. Les échelles typiques sont spécifiées.

Le dispositif qui nous intéresse impose des mesures dont la propagation du courant électronique est confinée dans le plan. Pour cela, un isolant dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la taille de l'échantillon doit servir de substrat. Les mesures, quant à elles, s'effectuent par deux pointes STM au minimum. L'une étant polarisée en tension, l'autre étant reliée à la masse comme illustré figure .A.b. Un tel système permettrait de mesurer la conductance de molécules ou de fils atomiques ou encore d'injecter des charges dans la molécule par l'intermédiaire d'électrodes. L'élaboration d'un tel dispositif requiert quelques challenges scientifiques :

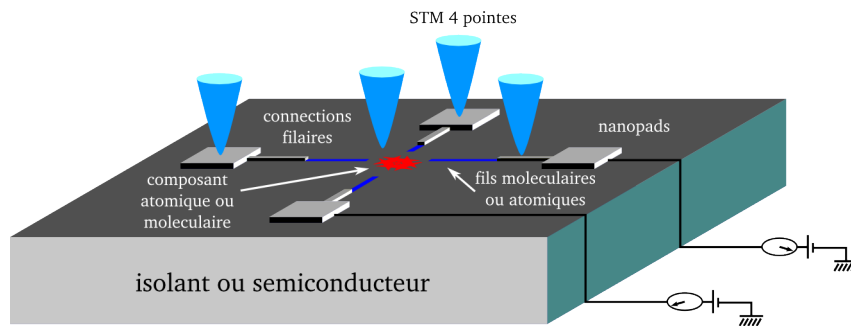
- l'épaisseur des îlots ne doit pas excéder trois couches atomiques afin de permettre l'imagerie des objets situés entre deux îlots.
- le métal doit être déposé par épitaxie afin de contrôler l'épaisseur des îlots. Le choix du métal et du substrat doit remplir les critères pour une croissance 2d. Le dépôt par la méthode du tampon ne permet pas d'obtenir des îlots d'épaisseur voulue.

Afin de répondre à ces critères, un projet européen intitulé PAMS *Planar Atomic and*

---

*Molecular Scale devices* fut lancé en 2014 sous le contrat numéro 610446. Cette thèse est entièrement financée par ce projet. Ce dernier regroupe plusieurs laboratoires partenaires européens comme la Finlande, l'Allemagne, l'Espagne, la Suisse, la Pologne et la France. PAMS vise à mettre en avant les aspects technologiques et scientifiques de la conception et de la fabrication de composants électroniques œuvrant à des échelles sub-nanométriques. Les surfaces proposées dans ce projet sont essentiellement le silicium hydrogéné (Si :H), le germanium hydrogéné (Ge :H), le nitrure d'aluminium (AlN) et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Le contrôle atomique et moléculaire sur de tels composants est exécuté par microscopie à sondes locales. Des techniques d'imagerie et de manipulation par microscopie à effet tunnel (STM) et par microscopie à force atomique en mode non-contact (nc-AFM) [34, 35] permettent l'extraction d'hydrogène à partir de surfaces passivées, le contrôle du dopage local ou encore la synthèse chimique sur surface de fils ou de réseaux moléculaires. Les premières mesures sur des portes logiques atomiques ou sur une molécule unique pourront être réalisées par une nouvelle génération de STM à quatre pointes [36].

PAMS développe de nouvelles solutions concernant la connexion entre l'échelle sub-nanométrique et le monde macroscopique. Le développement de nouvelles générations d'inter-connexions comme des nanopads bidimensionnels métalliques connectés à des nano-fils de liaisons pendantes ou de fils moléculaires [37]. L'objectif principal est la compréhension et l'optimisation des structures électroniques de ces nano-fils ainsi que le contact entre les différentes parties du composant. Un dispositif typique est illustré figure .B.



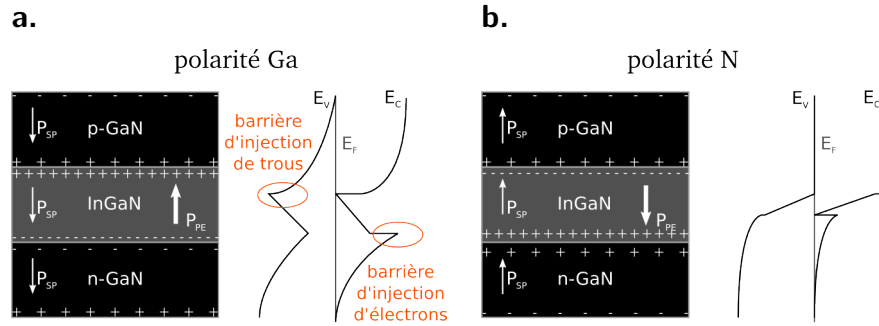
**Figure .B.** Schéma illustrant un dispositif incluant les nano-pads métalliques, les connexions vers le bloc calculatoire est les pointes STM jouant de rôle d'électrodes.

Ce projet adresse des challenges théoriques comme le développement de nouveaux outils méthodologiques pour la description multi-échelle des structures ainsi que des propriétés électroniques et de transport. Ces outils théoriques nous permettent d'optimiser le design et la synthèse de portes logiques atomiques ou moléculaires.

Au sein du projet, plusieurs surfaces sont en compétition. Le centre d'élaboration de

matériaux et d'études structurales (CEMES) étudie la croissance de l'AlN(0001) par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Ce matériau a la particularité d'être polaire et possède un grand gap (6,2 eV), et cela lui confère une place de choix dans de nouvelles applications comme l'ingénierie des gaps de bande pour le design de dispositifs électroniques ou opto-électroniques. Aussi, le domaine de la synthèse sur surface métallique pourrait être appliquée sur les îlots métalliques sur un isolant. Un mécanisme tel que la réaction de Ullmann peut servir à synthétiser des nano-fils moléculaires pouvant faire la connexion entre le nanopad métallique et le bloc de calcul.

À ce jour, l'AlN n'a pas autant d'applications que GaN, cependant, ses propriétés thermiques et électriques pourraient supplanter ce dernier d'ici quelques années. Des applications dans le domaine de la diode électroluminescente (LED) ou de la cellule solaire existe déjà à base de GaN [38]. La figure .C.a. montre le schéma et diagramme de bande en énergie d'un tel dispositif utilisant l'interface n-GaN/(In,Ga)N.



**Figure .C.** Schéma et diagramme de bande de dispositifs utilisant les effets de polarisation de charge de nitrures.a. Polarité Ga. b. Polarité N.

Dans ce cas, une polarisation négative est induite à l'interface ce qui produit une barrière de potentiel pour l'injection d'électrons vers le puits quantique de (In,Ga)N. De même, l'injection de trous est rendue plus difficile par la présence de charges de polarisation positives à l'interface p-GaN/(In-Ga)N. Seules des charges de hautes énergies sont injectées de préférence vers le puits quantique. À l'inverse, la polarité N dispose de charges de polarisation qui contribuent au champs de déplétion et aucune barrière n'existe (figure .C.b.). Cette dernière orientation de la polarisation facilite l'injection de porteurs dans la région active.

**Le premier chapitre** traite des aspects théoriques utilisés durant cette thèse tels que la structure cristalline de l'AlN, les mécanismes mis en place par le système pour se stabiliser et la théorie d'un métal déposé sur un isolant.

**Le second chapitre** introduit les méthodes numériques employées dans cette thèse telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité, les corrections apportées aux calculs et les méthodes d'évaluation des charges atomiques.

**Le troisième chapitre** expose les calculs préliminaires sur l'AlN ainsi que les résultats concernant la reconstruction de l'AlN(0001).

**Le quatrième chapitre** traite des métaux déposés sur AlN(0001) comme le magnésium (Mg), l'argent (Ag) et l'or (Au). Une étude plus approfondie basée sur les résultats expérimentaux de Au/AlN y est exposé.

# Bibliographie

- [1] Qing Cao, Jerry Tersoff, Damon B. Farmer, Yu Zhu, and Shu-Jen Han. Carbon nanotube transistors scaled to a 40-nanometer footprint. *Science*, 356(6345) :1369–1372, 2017.
- [2] Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal’ko, Konstantin S. Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank H. L. Koppens, Vincenzo Palermo, Nicola Pugno, José A. Garrido, Roman Sordan, Alberto Bianco, Laura Ballerini, Maurizio Prato, Eleftherios Lidorikis, Jani Kivioja, Claudio Marinelli, Tapani Ryhänen, Alberto Morpurgo, Jonathan N. Coleman, Valeria Nicolosi, Luigi Colombo, Albert Fert, Mar Garcia-Hernandez, Adrian Bachtold, Grégory F. Schneider, Francisco Guinea, Cees Dekker, Matteo Barbone, Zhipei Sun, Costas Galiotis, Alexander N. Grigorenko, Gerasimos Konstantatos, Andras Kis, Mikhail Katsnelson, Lieven Vandersypen, Annick Loiseau, Vittorio Morandi, Daniel Neumaier, Emanuele Treossi, Vittorio Pellegrini, Marco Polini, Alessandro Tredicucci, Gareth M. Williams, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, Jong Min Kim, Herbert Zirath, Bart J. van Wees, Herre van der Zant, Luigi Occhipinti, Andrea Di Matteo, Ian A. Kinloch, Thomas Seyller, Etienne Quesnel, Xinliang Feng, Ken Teo, Nalin Rupesinghe, Pertti Hakonen, Simon R. T. Neil, Quentin Tannock, Tomas Löfwander, and Jari Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11) :4598–4810, March 2015.
- [3] Shintaro Sato. Graphene for nanoelectronics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(4) :040102, April 2015.
- [4] F. Schwierz, J. Pezoldt, and R. Granzner. Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics. *Nanoscale*, 7(18) :8261–8283, April 2015.
- [5] Chaoliang Tan, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu, Qiyuan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen, Wei Zhao, Shikui Han, Gwang-Hyeon Nam, Melinda Sindoro, and Hua Zhang. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9) :6225–6331, May 2017.

- [6] Andrew J. Mannix, Brian Kiraly, Mark C. Hersam, and Nathan P. Guisinger. Synthesis and chemistry of elemental 2d materials. *Nature Reviews Chemistry*, 1 :0014, January 2017.
- [7] Jacob Torrejon, Mathieu Riou, Flavio Abreu Araujo, Sumito Tsunegi, Guru Khalsa, Damien Querlioz, Paolo Bortolotti, Vincent Cros, Kay Yakushiji, Akio Fukushima, Hitoshi Kubota, Shinji Yuasa, Mark D. Stiles, and Julie Grollier. Neuromorphic computing with nanoscale spintronic oscillators. *Nature*, 547(7664) :428–431, July 2017.
- [8] Albert Fert, Nicolas Reyren, and Vincent Cros. Magnetic skyrmions : advances in physics and potential applications. *Nature Reviews Materials*, 2(7) :17031, June 2017.
- [9] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom. Quantum computing with defects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(19) :8513–8518, May 2010.
- [10] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, and T. Ohshima. A silicon carbide room-temperature single-photon source. *Nature Materials*, 13(2) :151–156, 2014.
- [11] David J. Christle, Abram L. Falk, Paolo Andrich, Paul V. Klimov, Jawad Ul Hassan, Nguyen T. Son, Erik Janzén, Takeshi Ohshima, and David D. Awschalom. Isolated electron spins in silicon carbide with millisecond coherence times. *Nature Materials*, 14(2) :160–163, 2015.
- [12] Marcus W. Doherty, Neil B. Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd C.L. Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1) :1–45, July 2013.
- [13] Anaïs Dréau. *Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, December 2013.
- [14] Pierre Jamonneau. *Vers le développement de technologies quantiques à base de spins nucléaires dans le diamant*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, October 2016.
- [15] Ch Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812) :541–548, 2000.
- [16] Christian Joachim, Nicolas Renaud, and Mohamed Hliwa. The Different Designs of Molecule Logic Gates. *Advanced Materials*, 24(2) :312–317, January 2012.
- [17] Dong Xiang, Xiaolong Wang, Chuancheng Jia, Takhee Lee, and Xuefeng Guo. Molecular-Scale Electronics : From Concept to Function. *Chemical Reviews*, 116(7) :4318–4440, 2016.

- [18] Timothy A. Su, Madhav Neupane, Michael L. Steigerwald, Latha Venkataraman, and Colin Nuckolls. Chemical principles of single-molecule electronics. *Nature Reviews Materials*, 1(3) :16002, February 2016.
- [19] S. Lumetti, A. Candini, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, S. Klyatskaya, M. Ruben, and M. Affronte. Single-molecule devices with graphene electrodes. *Dalton Transactions*, 45(42) :16570–16574, October 2016.
- [20] Nicolas Renaud. *Calculateurs Quantiques Hamiltoniens - Vers une analyse symbolique des circuits quantiques*. PhD thesis, Université Toulouse III, 2009.
- [21] Christian Joachim, editor. *Atomic Scale Interconnection Machines*. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. DOI : 10.1007/978-3-642-28172-3.
- [22] Joseph S. Manser, Jeffrey A. Christians, and Prashant V. Kamat. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews*, 116(21) :12956–13008, November 2016.
- [23] Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi. Organic-Inorganic Perovskites : Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews*, 116(7) :4558–4596, April 2016.
- [24] Jangwon Seo, Jun Hong Noh, and Sang Il Seok. Rational Strategies for Efficient Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 49(3) :562–572, March 2016.
- [25] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami, and Henry J. Snaith. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338(6107) :643–647, November 2012.
- [26] J. W. Orton and C. T. Foxon. Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. *Reports on Progress in Physics*, 61(1) :1, 1998.
- [27] V.M. Bermudez. The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride. *Surface Science Reports*, 72(4) :147–315, September 2017.
- [28] Isamu Akasaki. Nobel Lecture : Fascinated journeys into blue light\*. *Reviews of Modern Physics*, 87(4) :1119–1131, October 2015.
- [29] Hiroshi Amano. Nobel Lecture : Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation. *Reviews of Modern Physics*, 87(4) :1133, 2015.
- [30] Shuji Nakamura. Nobel Lecture : Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes. *Reviews of Modern Physics*, 87(4) :1139, 2015.



- [31] S. J. Pearton, F. Ren, A. P. Zhang, and K. P. Lee. Fabrication and performance of GaN electronic devices. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 30(3) :55–212, December 2000.
- [32] F. Roccaforte, A. Frazzetto, G. Greco, F. Giannazzo, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, M. Saggio, M. Leszczyński, P. Pristawko, and V. Raineri. Critical issues for interfaces to p-type SiC and GaN in power devices. *Applied Surface Science*, 258(21) :8324–8333, August 2012.
- [33] T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, and S. Gauthier. Controlling the Charge State of a Single Redox Molecular Switch. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :216103, 2011.
- [34] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, 1986.
- [35] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, 69 :668–673, 1991.
- [36] J. Yang, D. Sordes, M. Kolmer, D. Martrou, and C. Joachim. Imaging, single atom contact and single atom manipulations at low temperature using the new ScientaOmicron LT-UHV-4 STM. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 73 :10702, 2016.
- [37] C. Joachim, D. Martrou, M. Rezeq, C. Troadec, Deng Jie, N. Chandrasekhar, and S. Gauthier. Multiple atomic scale solid surface interconnects for atom circuits and molecule logic gates. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :084025, 2010.
- [38] F. Akyol, D. N. Nath, S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan. Suppression of electron overflow and efficiency droop in N-polar GaN green light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 100 :111118, 2012.

# Chapitre I

## Aspects théoriques

### I.1 Propriétés des nitrures

Les exigences en termes de surfaces contrôlées à l'échelle atomique exposées en introduction peuvent être remplies par certaines classes de matériaux. Parmi eux, les arséniures, les oxydes et les nitrures sont des matériaux où l'on trouve des semi-conducteurs ou des isolants. Dans nos exigences, nous pouvons exclure tous matériaux ayant un gap de bande inférieur à 3 eV et plus idéalement, ceux pour lesquels des expériences de microscopie par effet tunnel (STM) sont réalisables. Cette dernière condition assure le caractère isolant du matériau. La classe des arséniures comporte des semi-conducteurs dont la bande interdite est trop petite. La classe des oxydes s'avère intéressante car elle comporte de bons isolants de bande, cependant, les surfaces sont difficiles à préparer expérimentalement. Les oxydes peuvent se subdiviser en plusieurs classes :

- Les pérovskites comme  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$  ont des surfaces difficilement contrôlables.
- Les amorphes comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  sont d'excellents isolants mais leur surface est amorphe.
- Les rocksalts comme  $\text{MgO}$  ou  $\text{CaO}$ , dont les surfaces sont obtenues par clivages, sont intéressants par leur facilité de préparation expérimentale et leur caractère isolant.
- $\text{ZnO}$  est un oxyde dont la structure la plus stable est la structure wurtzite. La surface de cet oxyde peut être contrôlée à l'échelle atomique et son gap de bande est de 3,3 eV [1].

Ce dernier matériau possède un homologue nitrure qui est le nitrure de gallium ( $\text{GaN}$ ) dans le sens où ils ont tous deux même structure et même gap. Le nitrure d'aluminium ( $\text{AlN}$ ) fait l'objet de cette thèse car il a le plus grand gap de bande (6,2 eV) et ses surfaces

sont contrôlables à l'échelle atomique comme GaN ou ZnO.

La classe de matériau que sont les nitrures est assez apparentée à celle des oxydes de par le fait qu'un anion (oxygène ou azote) forme un composé avec un métal. Cependant, la structure électronique de l'anion détermine la structure cristalline préférentielle du composé. De cette structure cristalline découle des propriétés qui font la distinction entre les nitrures et les oxydes comme par exemple, la polarité ou les propriétés de surface. Nous commençons cette partie par une brève description des structures cristallines des nitrures observées expérimentalement puis nous détaillons la structure wurtzite. Enfin, nous donnons quelques aspects concernant l'ionicté des liaisons formées dans les nitrures.

### I.1.1 Structure cristalline

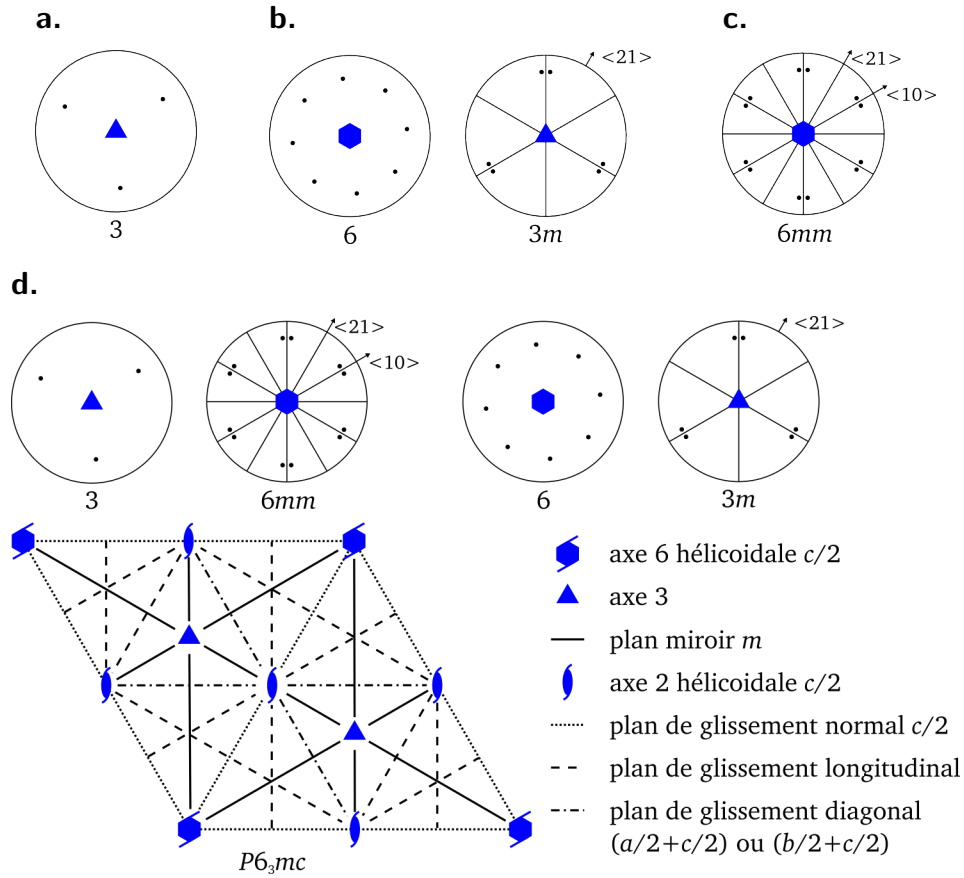
L'électronégativité de l'azote ( $\chi = 3.04$ ) étant bien supérieure à celle des métaux, une structure à caractère ionique contenant un cation métallique est susceptible d'exister. L'ion nitrure  $N^{3-}$  peut former des composés avec des espèces issues des éléments  $s$  (métaux alcalins et alcalino-terreux), des métaux de transition ainsi qu'avec les éléments  $p$  de la treizième colonne (terres métalliques) du tableau périodique. Peu de nitrures de métaux alcalins sont stables, seul le nitrure de lithium ( $Li_3N$ ) l'est. En revanche, plusieurs nitrures de métaux alcalino-terreux existent sous la forme  $M_3N_2$  comme  $Mg_3N_2$ ,  $Be_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$  et  $Sr_3N_2$ . Parmi les espèces  $p$ , le nitrure de bore (BN) existe sous plusieurs formes de la même manière que le carbone qui présente un polymorphisme. Les nitrures métalliques du groupe III peuvent avoir des structures cristallines multiples : *wurtzite* (w), *zinc blende* (ZB) ou encore *rocksalt*. Dans la plupart des conditions expérimentales, la structure stable du point de vue thermodynamique pour AlN, GaN et InN est la structure wurtzite. Les structures zinc blende pour GaN et InN furent stabilisées par épitaxie de films minces selon les plans cristallins  $\{011\}$  sur des substrats cubiques tels que Si, SiC, MgO et GaAs [2, 3, 4, 5]. Dans le cas des nitrures MN où M est un métal (Al, In ou Ga pour les nitrures III-V), il existe des plans de symétrie qu'il est important de visualiser afin de mieux comprendre la croissance sur ces surfaces. La convention d'axe utilisée ici est donnée figure I.A.

**La structure rocksalt** de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ <sup>1</sup> est possible avec AlN, GaN et InN uniquement à très haute pression. La réduction des dimensions du réseau implique que l'interaction de Coulomb favorise le caractère ionique du matériau plutôt que sa nature covalente. La transition de phase rocksalt-wurtzite fut observée expérimentalement à 22,9 GPa for AlN, 52,2 GPa pour GaN et 12,1 GPa pour InN [6, 7, 8]. Les nitrures présentant

---

1. Notation de Hermann-Mauguin

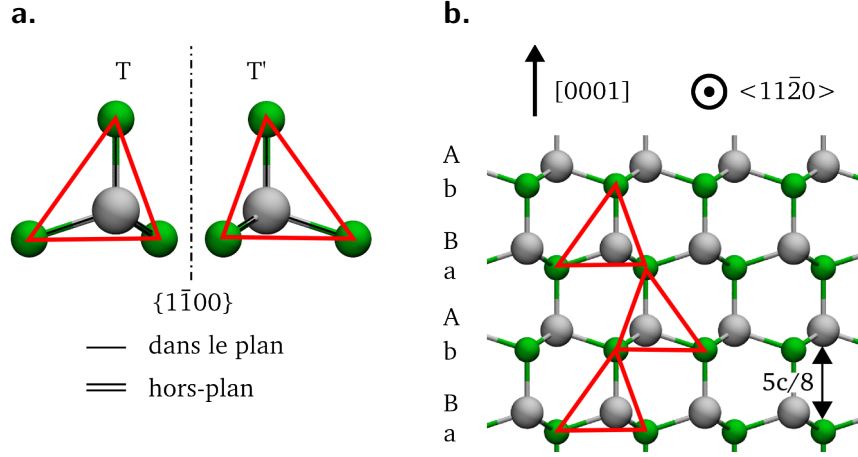




**Figure I.B.** *a. tétrartoédrie<sup>3</sup>. b. hémiédrie. c. holoédrie du système hexagonal. L'holoédrie contient 6 réflexions : 3 plans miroirs perpendiculaires aux directions  $\langle 21 \rangle$  constituant une hémiédrie ainsi que 3 plans miroirs perpendiculaires aux directions  $\langle 10 \rangle$ . L'axe de symétrie 6 est la seconde hémiédrie. L'axe de symétrie 3 contient un quart de la symétrie hexagonale. d. Décomposition des symétries du groupe  $P6_3mc$  dont la première symétrie est selon la direction  $[001]$ , la deuxième selon  $\{[100], [010], [110]\}$  et la troisième selon  $\{[120], [210], [1\bar{1}0]\}$ .*

paires III-N et dont la séquence d'empilement du plan (0001) est AaBbAa comme montré figure I.C.b. Sur la figure I.C.a., les deux tétraèdres T et T' sont reliés par symétrie miroir par l'un des plans  $\{11\bar{2}0\}m$ .

La structure wurtzite est décrite par les paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et  $u$ , ce dernier étant la plus petite distance métal-azote divisée par  $c$ . Les angles  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles de liaison,  $b_1$  et  $b_2$  sont les deux types de distances premiers voisins et  $b'_1$ ,  $b'_2$  et  $b'_3$  sont les trois types de distances seconds voisins (voir figure I.D.). Le tenseur métrique  $g$  dans



**Figure I.C.** a. Représentation du matériau de coordination tétraédrique en notation de Ramsdel. b. Empilement 2H.

la maille hexagonale ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \pi/2$ ,  $\gamma = 2\pi/3$ ) est donné par

$$g = a^2 \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{c}{a}\right)^2 \end{bmatrix},$$

la norme dans cette métrique est alors donnée par

$$\|\cdot\|_H^2 = g d\mathbf{x} d\mathbf{x}^T = a^2 \left( (dx_1)^2 + (dx_2)^2 - dx_1 dx_2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2 (dx_3)^2 \right) = \|\cdot\|_{\perp}^2 - a^2 dx_1 dx_2,$$

où  $\|\cdot\|_{\perp}$  désigne la norme dans le système orthogonal. La condition de longueur de liaison égale est donnée par

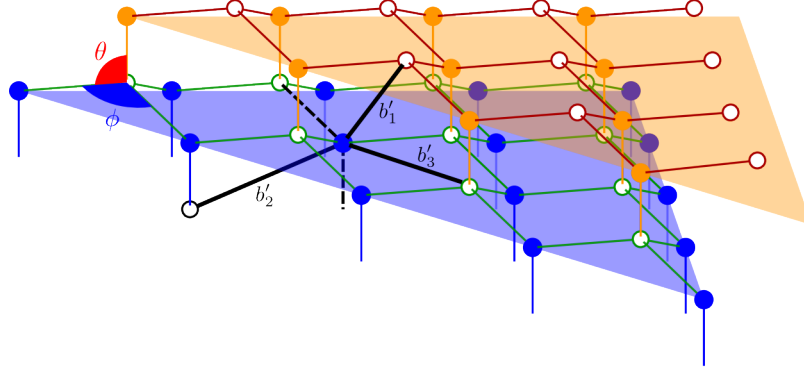
$$b_2^2 = b_1^2 \Leftrightarrow (uc)^2 = \frac{1}{3}a^2 + c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 \Leftrightarrow u = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{4}. \quad (\text{I.1})$$

$b_2$  désigne la distance plus proche voisin et  $b_1$  l'autre distance premier voisin. Les trois distances second voisin sont

$$b'_1 = c(1 - u), \quad b'_2 = \sqrt{a^2 + (uc)^2}, \quad b'_3 = \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2}.$$

Dans la structure wurtzite idéale décrite par quatre sphères dures en contact, les valeurs du ratio axial et du paramètre interne sont respectivement  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$  et le paramètre  $u$  associé d'après (I.1) est  $u = 3/8 = 0,375$ . Dans tous les III-nitrures wurtzite, le ratio  $c/a$  idéal constitue une borne supérieure par rapport à ceux observés

expérimentalement. Il a été postulé que les composés qui ne respectent pas cette règle sont plus stables dans la structure zinc blende [9]. Une forte corrélation existe entre le ratio  $c/a$  et le paramètre interne  $u$ . Si  $c/a$  décroît,  $u$  croît de manière à garder les quatre distances tétraédriques presque constantes à travers une distorsion des angles du tétraèdre. Les



**Figure I.D.** Schéma des différentes distances dans la maille wurtzite. Les deux types d'atomes sont représentés par des cercles blancs et pleins. La couleur des liaisons indique qu'elles sont situées sur le même plan perpendiculaire à la direction de  $c$ . Les traits en pointillés représentent les deux distances premiers voisins. Les traits épais représentent les seconds voisins.

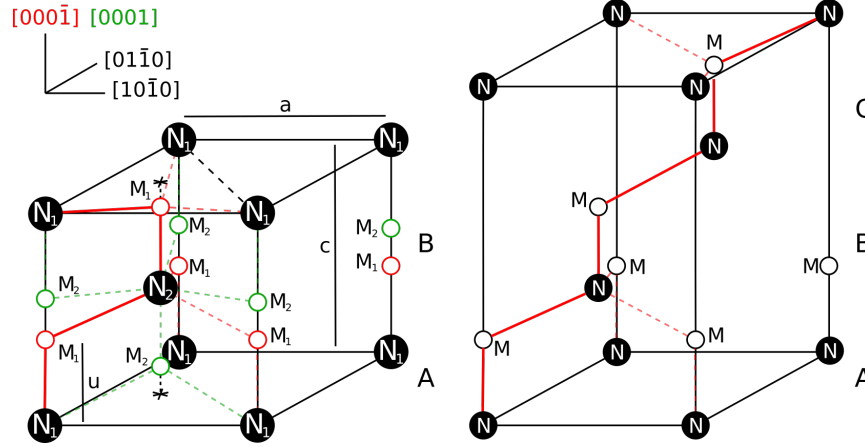
angles de liaison  $\theta$  et  $\phi$  sont donnés par

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \arccos \left[ \left( \sqrt{1 + 3 \left( \frac{c}{a} \right)^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)^2} \right)^{-1} \right],$$

$$\phi = 2 \arcsin \left[ \left( \sqrt{\frac{4}{3} + 4 \left( \frac{c}{a} \right)^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)^2} \right)^{-1} \right].$$

La différence principale entre la structure wurtzite et la structure zinc blende réside dans la séquence d'empilement des plans diatomiques compacts. La projection de la maille wurtzite selon la direction  $[0001]$  est donnée par le schéma de la figure I.E. On repère la position des azotes (N) par rapport aux atomes métalliques (M). Deux positions de M sont possibles : il peut être situé à  $b_2 = uc = 3c/8$  au dessus ou en dessous de  $N_1$ . En vert, le métal est situé à  $-uc$  de l'azote, le matériau est alors défini comme  $MN(0001)$ . En rouge, il est défini comme  $MN(000\bar{1})$ .  $N_2$  est lui, situé à  $c/2$ .

Dans les nitrures, les plans  $(0001)c$ ,  $(11\bar{2}0)a$  et  $(1\bar{1}00)m$  ainsi que les directions associées  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  sont d'une grande importance. Pour la croissance, le plan basal  $(0001)$  est le plus utilisé. Les deux autres représentent les directions primaires employées dans la diffraction de la réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED) [10].



**Figure I.E.** Diagramme montrant les sites tétraédriques  $N_1$  et  $N_2$  de la maille unité. Les sites  $M$  sont occupés par les cations métalliques. Les liaisons dans le plan  $(11\bar{2}0)$  sont en trait épais. À gauche, le polytype  $2H$  de la maille wurtzite avec les deux différentes polarités colorées en rouge et vert. À droite, le polytype  $3C$  de la maille zinc blende.

Les énergies de cohésion par liaison dans la forme wurtzite sont 2,88 eV (63,5 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour AlN, 2,2 eV (48,5 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour GaN et 1,93 eV (42,5 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour InN [11]. Des calculs montrent que les différences en énergie entre les réseaux wurtzite et zinc blende  $\Delta E_{w-ZB}$  sont petites [12] :  $\Delta E_{w-ZB} = -18,41$  meV/atome pour AlN,  $\Delta E_{w-ZB} = -11,44$  meV/atome pour InN et  $\Delta E_{w-ZB} = -9,88$  meV/atome pour GaN. Bien que cette différence en énergie soit petite, la phase wurtzite est la plus stable pour les trois nitrides par rapport à la phase zinc blende.

### I.1.2 Ionicté des liaisons

Dans les semi-conducteurs III-V, plusieurs échelles d'ionicté des liaisons anions-cations existent, ces matériaux sont dits *iono-covalents*. Lorsque la liaison devient fortement ionique, en plus de la description de l'hybridation entre anion et cation, les délocalisations électroniques de longue portée doivent être traitées. En conséquence, même avec la meilleure description du volume atomique possible, la charge doit demeurer non-entière du fait de sa délocalisation partielle, on parle de *charge ionique*.

La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure électronique d'un cristal mais en aucun cas sur la manière dont la densité électronique est partagée. Il est donc conceptuellement difficile d'attribuer une valeur bien définie à la charge ionique autant du point de vue théorique qu'expérimental. La partition de la densité électronique dans l'espace réel en charge partielle est une question de choix que nous faisons et qui est bien souvent basée sur des considérations mathématiques.

Pauling proposa en 1960 une définition thermodynamique de l'ionicté d'une liai-



son [13]. Si l'énergie de formation d'une molécule diatomique AB est  $E_{AB}$ , alors la quantité

$$\epsilon_{AB} = E_{AB} - \frac{E_{AA} - E_{BB}}{2}$$

est une mesure de la différence des électronégativités ( $\chi_A - \chi_B$ ) et correspond au transfert électronique de l'atome le moins électronégatif au plus électronégatif.

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \gamma\epsilon_{AB},$$

avec  $\gamma$  un facteur d'échelle qui assure que  $\chi_A$  et  $\chi_B$  changent de 0,5 par unité de valence dans la première colonne du tableau périodique. Le caractère ionique fractionnaire  $f_{AB}$  de la liaison est défini par

$$f_{AB} = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\gamma\epsilon_{AB}}{4}\right),$$

et le caractère covalent par  $g_{AB} = 1 - f_{AB}$ . Cette formulation fut étendue à la prise en compte des différentes liaisons que peuvent avoir un atome de coordination  $z$ . Si  $x$  est la valence du cation, l'ionicité s'écrit

$$f_{AB} = 1 - \frac{x}{z} \exp\left(-\frac{\gamma\epsilon_{AB}}{4}\right).$$

En 1970, Phillips proposa une échelle d'ionicité basée sur des données spectroscopiques [14]. L'énergie du gap d'un semi-conducteur  $E_g$  et donnée par

$$E_g = \sqrt{E_h^2 + E_c^2}$$

où  $E_h$  est l'énergie ionique associée à la différence en électronégativité entre cation et anion, c'est le terme *hétéro-polaire*. Le terme  $E_c$  dépend de la délocalisation des électrons et est appelé *énergie de covalence*.  $E_g$  est typiquement plus grand que la plus petite différence entre états remplis et vides et représente la différence entre les positions moyennes des bandes de valence et de conduction. Cette énergie est donnée par la valeur de la constante diélectrique optique  $\epsilon_\infty$  et de la fréquence plasma  $\omega_p$  par

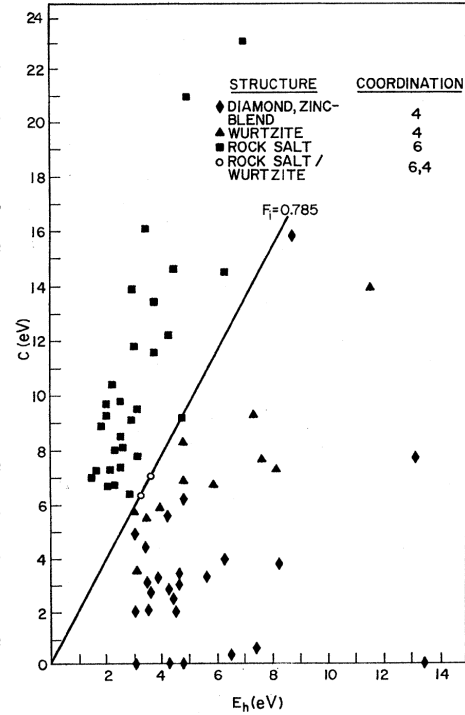
$$E_g = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty - 1}}.$$

L'ionicité de liaison de Phillips est définie par

$$f = \frac{E_c^2}{E_h^2 + E_c^2}.$$

$f$  est égal à 1 pour une liaison ionique et 0 pour un liaison covalente. Un mappage de l'ionicité de Philips en terme d'assymétrie de charge fut déduit en 1993 [15].

Cette échelle d'ionicité due à Phillips est la plus populaire. Il existe alors une relation intime entre le facteur  $f_i$  et la structure cristallographique. Les structures tétraédriques telles que les structures zinc-blende et wurtzite ont une coordination<sup>4</sup> quatre tandis que la structure rocksalt possède une coordination six. Le diagramme ci-contre est extrait de l'article de Phillips [14]. Il montre la séparation des structures de coordination quatre et six par rapport aux énergies covalentes  $E_h$  et ioniques  $C = E_c$  déterminées par spectroscopie. La ligne droite qui passe par l'origine sépare exactement les structures de coordination quatre des coordinations six, elle correspond à  $F_i = 0,785$ . Tous les cristaux ayant des valeurs de  $f_i$  inférieures à  $F_i$  sont de coordination quatre. Ceux dont les valeurs de  $f_i$  sont supérieures à  $F_i$  sont de coordination six.



Parmi les structures de coordination quatre, les matériaux wurtzite apparaissent pour une énergie ionique plus élevée que les matériaux zinc-blende. En revanche, l'énergie covalente reste identique pour les deux structures. Les matériaux zinc-blende sont le plus souvent des matériaux iono-covalents tandis que les matériaux wurtzite sont des iono-covalents fortement ioniques.

## I.2 Polarité dans les matériaux

Nous exposons à présent les conséquences du point de vue électrostatique, de la structure électronique et des propriétés de surface des matériaux présentant une structure wurtzite.

### I.2.1 Instabilité des matériaux polaires

Les semi-conducteurs III-N cristallisent souvent dans la structure wurtzite. Parmi eux, GaN(0001), AlN(0001) et InN(0001) sont formés par l'alternance de plans chargés

4. Nombre de premiers voisins dans la maille

positivement et négativement dans la direction normale à la surface. Il en va de même pour la structure rocksalt orientée (111). Cette spécificité engendre un moment dipolaire non-nul dans le matériau et ce dernier est dit *polaire*. Nous avons vu que ces matériaux iono-covalents présentaient une certaine ionicité. Le cas purement ionique où les contributions électrostatiques dominent l'énergie totale est un cas limite qui permet de comprendre qualitativement le comportement des matériaux polaires.

### Les modèles ioniques classiques

Tasker a initialement classifié les différents types de cristaux ioniques [16]. Les deux premiers types ont une faible énergie de surface et une relaxation des ions en surface suffit à leur stabilisation. Le type 1 est neutre avec un nombre de cations et d'anions égaux dans chaque plan normal. Le type 2 possède des plans chargés mais un moment dipolaire normal à la surface nul.

Un cristal *polaire* est défini comme le type 3 dans la classification de Tasker. En effet, les surfaces de ces cristaux sont chargées et un moment dipolaire non-nul existe dans la maille en volume. La structure wurtzite est donc fondamentalement polaire tout comme la structure rocksalt orientée (111).

Nosker et Mark ont étudié analytiquement un film constitué de  $N$  bi-couches ayant la structure wurtzite ou zinc-blende en géométrie cylindrique. Ces systèmes sont instables en l'absence de charges compensatrices de part et d'autre du film [17]. Le potentiel électrostatique pris en son maximum fut quantifié en fonction des paramètres géométriques du film pour la structure wurtzite par

$$\phi_{\max} = \frac{\pi\sigma}{2} \left[ Nc - 1 + \beta - \sqrt{(\beta^2 + (Nc)^2)} \right], \quad (\text{I.2})$$

où  $N$  est le nombre de disques chargés,  $c$  le paramètre de maille colinéaire à la direction polaire,  $\beta$  le rayon du disque et  $\sigma$  la valeur absolue de la charge d'un disque par unité de surface. L'équation (I.2) diverge lorsque  $N$  (épaisseur du cylindre) ou  $\beta$  (rayon du cylindre) tend vers l'infini.

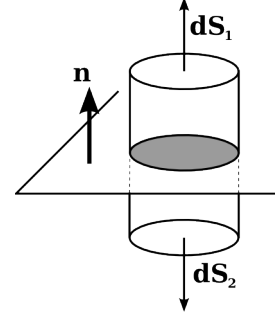
### La divergence

Le théorème de Gauss appliqué à un plan infini chargé est donné par

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\sigma,$$

dans les unités CGS.  $\sigma = q/A$  est la densité de charge de surface  $A$  dans le vide et donne naissance à un potentiel constant  $\pm 2\pi\sigma$ .

La surface de Gauss est un cylindre dont  $d\mathbf{S}_0$ ,  $d\mathbf{S}_1$  et  $d\mathbf{S}_2$  sont respectivement les éléments vectoriels de surface infinitésimaux qui pointent selon la direction normale  $\mathbf{n}$  aux surfaces  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  comme indiqué sur la figure ci-contre.



$$\begin{aligned} \oiint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} &= \oiint_{S_1} \mathbf{E}_1 \cdot d\mathbf{S}_1 + \oiint_{S_2} \mathbf{E}_2 \cdot d\mathbf{S}_2 + \oiint_{S_0} \mathbf{E}_0 \cdot d\mathbf{S}_0 \\ \Leftrightarrow (\mathbf{E}_1(z) \cdot \mathbf{n})A + (-\mathbf{E}_2(-z) \cdot \mathbf{n})A &= 4\pi\sigma A \\ \Leftrightarrow (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) \cdot \mathbf{n} &= 4\pi\sigma \end{aligned}$$

$d\mathbf{S}_0 = \mathbf{0}$  car  $S_0$  est confondu avec le plan chargé. Si le milieu est le même sur l'ensemble du cylindre

$$\begin{aligned} [\mathbf{E}_1 - (-\mathbf{E}_1)] \cdot \mathbf{n} &= 4\pi\sigma. \\ \mathcal{E} &= \begin{cases} 2\pi\sigma & z > 0 \\ -2\pi\sigma & z < 0 \end{cases} \end{aligned}$$

Par extension, le théorème de Gauss appliqué à un condensateur plan infini donne

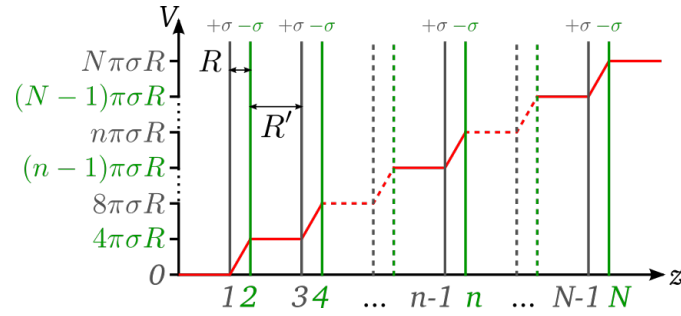
$$\mathcal{E} = 2\pi\sigma - 2\pi\sigma - 2\pi\sigma - 2\pi\sigma = -4\pi\sigma$$

et le potentiel associé

$$V = - \int \mathcal{E} dz = 4\pi\sigma R.$$

Par la suite, l'étude purement électrostatique d'une assemblée de condensateurs plans dont la distance inter-plan vaut  $R$  et la distance entre condensateurs  $R'$  donne lieu à un modèle semi-infini de matériau présentant une surface polaire. Chaque paire de plans (ou condensateur) chargés ajoutée à un matériau polaire additionne au potentiel total un saut de potentiel  $\delta V = 4\pi\sigma R$  défini pour une paire de plans comme le montre la figure I.F.

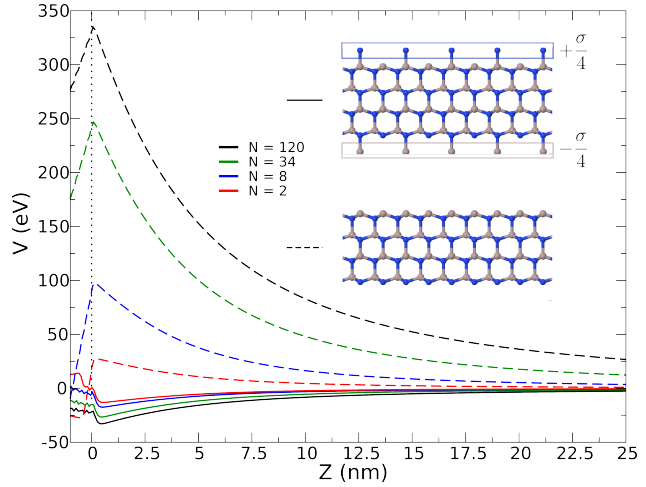
Celui-ci est typiquement de l'ordre de la dizaine de volts et dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , le saut de potentiel défini pour tout le matériau  $\Delta V = 4\pi N\sigma R$  diverge. Sachant que le champ électrostatique est nul entre deux double-couches et non-nul à l'intérieur, sa moyenne reste proportionnelle au nombre de double-couches  $\bar{\mathcal{E}} = 2N\pi\sigma$ . Avec



### La compensation : premier ordre

Il a été montré que la divergence de l'énergie électrostatique dans un cristal wurtzite pouvait être annulée si la charge de surface compensatrice apportée par l'ajout de deux plans de part et d'autre du film valait  $\sigma_s = \pm \frac{\sigma}{4}$  [17].

La figure ci-contre illustre l'annulation de la divergence de l'énergie électrostatique sur la surface (en pointillés) d'un matériau polaire par l'ajout d'atomes chargés négativement sur une face et chargés positivement sur l'autre face de manière à ce qu'une charge formelle se positionne à chaque maille ( $2 \times 2$ ) et à obtenir deux plans chargés  $\sigma_s = \pm \frac{\sigma}{4}$ .



Nous reprenons les notations introduites plus haut :  $R$  la distance entre deux plans infinis chargés positivement et négativement et  $R'$  la distance entre deux bi-plans comme illustré figure I.F. La modification de la densité de charge dans les couches externes annule la divergence du potentiel électrostatique en y assignant une densité de charge  $\delta\sigma_\infty = \sigma R'/(R + R')$ . Le moment dipolaire associé est alors  $M = \sigma R R'/(R + R')$  et ne dépend plus de l'épaisseur du système. L'accroissement monotone du potentiel électrostatique est supprimé. Plus généralement, lorsque la densité de charge  $|\sigma_j| \neq \sigma$ ,  $1 \leq j \leq m$  de  $m$  plans atomiques est modifiée, la condition d'annulation du moment dipolaire macroscopique est

$$\sum_{j=1}^m \sigma_j = -\frac{\sigma_{m+1}}{2} \left[ (-1)^m + \frac{R - R'}{R + R'} \right]. \quad (\text{I.3})$$

Ceci est la contribution du premier ordre à la stabilisation, celle qui annule la divergence électrostatique. Elle ne dépend que des charges et de l'espace entre couche dans la maille unité volumique. Elle se manifeste par un *transfert de charge*, ce qui la connecte intimement à la chimie des surfaces. Des reconstructions, des terrasses, l'adsorption d'espèces atomiques ou ioniques étrangères provenant de l'environnement expérimental ou d'une redistribution électronique peuvent être les conséquences de la compensation de l'instabilité qui se manifeste par cette contribution monopolaire.

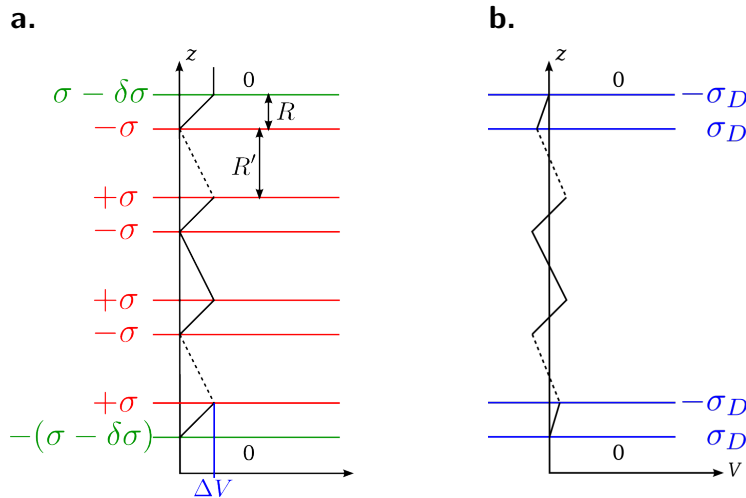
Lorsque la surface d'un cristal polaire se termine par un plan atomique seul, la sur-

face est dite *stœchiométrique*. Le transfert de charges compensatrices vers la surface est plus prononcé dans le cas de ces surfaces, une explication à cela sera donnée plus loin. Lorsqu'une ou plusieurs couches de surface n'ont pas le même nombre d'atomes que l'équivalent de ces couches en volume, la surface est dite *non-stœchiométrique*. Ces dernières voient leurs charges compensatrices apportées par les espèces adsorbées en surface. Dans le cas de la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  pour des films stœchiométriques, la compensation du premier ordre revient à remplacer la charge de surface  $\pm\sigma$  par  $\pm(\sigma - \delta\sigma_\infty)$  comme indiqué figure I.H.a.

### La compensation : second ordre

Entre les deux plans espacés de  $R$ , le champ vaut  $4\pi\delta\sigma_\infty$  et  $-4\pi(\sigma - \delta\sigma_\infty)$  entre deux paires de plans. Si on définit le ratio des longueurs  $\mathcal{R} = R/(R + R')$ , la valeur moyenne du champ s'écrit  $\bar{\mathcal{E}} = 4\pi(\delta\sigma_\infty - \sigma R'/(R + R'))$  et  $\delta\sigma_\infty = \pm\sigma R'/(R + R') = \pm\sigma(1 - \mathcal{R})$ . Si on adjoint une densité de dipôles  $R\sigma_D$  sur les deux faces externes, ceci a pour effet d'ajouter un champ électrique  $\mathcal{E}_{\text{dip}} = -4\pi\sigma_D$  seulement entre les deux paires de plans modifiés (Fig. I.H.b.). Pour annuler le saut de potentiel  $\Delta V$  dans tout le matériau, la charge  $\sigma_D$  doit être telle que

$$4\pi\sigma_D R - 4\pi[\sigma(1 - \mathcal{R})R - \sigma_D R] = 0 \Leftrightarrow \sigma_D = \frac{\sigma R'}{2(R + R')} = \sigma \frac{1 - \mathcal{R}}{2}.$$



**Figure I.H.** Potentiel électrostatique en fonction de la dimension normale aux plans chargés. a. Situation au premier ordre b. Situation au second ordre

C'est la condition pour l'adjonction d'un dipôle aux bords qui annule le saut de po-

tentiel  $\Delta V$  dans la limite thermodynamique. Ce phénomène peut être mis en œuvre par une relaxation des atomes de surface.

### La composante macroscopique du moment dipolaire

Nous rappelons certains points apportés par la formulation de Goniakowski *et al.* importants pour cette thèse [18]. Si le matériau est considéré comme un diélectrique polaire isolé, nous avons la relation

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0,$$

avec  $\mathbf{D}$  le champ de déplacement électrique,  $\mathbf{E}$  le champ électrique interne et  $\mathbf{P}$  le champ de polarisation. Le champ électrique à l'intérieur s'oppose donc à la polarisation  $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$ , elle-même causée par la densité surfacique de charge  $\sigma_s$  issue de la brisure de symétrie du cristal dans la direction de polarisation. Ces champs sont reliés à la densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$  par les relations

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}) = -4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{I.4})$$

Soit  $\Omega$  le volume d'un système fini délimité par une surface  $\partial\Omega$  et soit  $\mathbf{F} = r\mathbf{P}$  où  $r$  est une fonction scalaire et  $\mathbf{P}$  le champ de polarisation appliqué à la formule de Green-Ostrogradski dont  $\hat{\mathbf{n}}$  est le vecteur normal à la surface pointant vers l'extérieur

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \nabla \cdot (r\mathbf{P}) \, d^3\mathbf{r} &= \\ \int_{\Omega} \underbrace{(\nabla \cdot r)}_{=1} \mathbf{P} \, d^3\mathbf{r} + \int_{\Omega} r (\nabla \cdot \mathbf{P}) \, d^3\mathbf{r} &= \iint_{\partial\Omega} r (\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \, d(\partial\Omega), \\ \int_{\Omega} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \, d^3\mathbf{r} &= \iint_{\partial\Omega} r (\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \, d(\partial\Omega) - \int_{\Omega} \underbrace{r (\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}))}_{=-\rho(\mathbf{r})} \, d^3\mathbf{r}. \end{aligned}$$

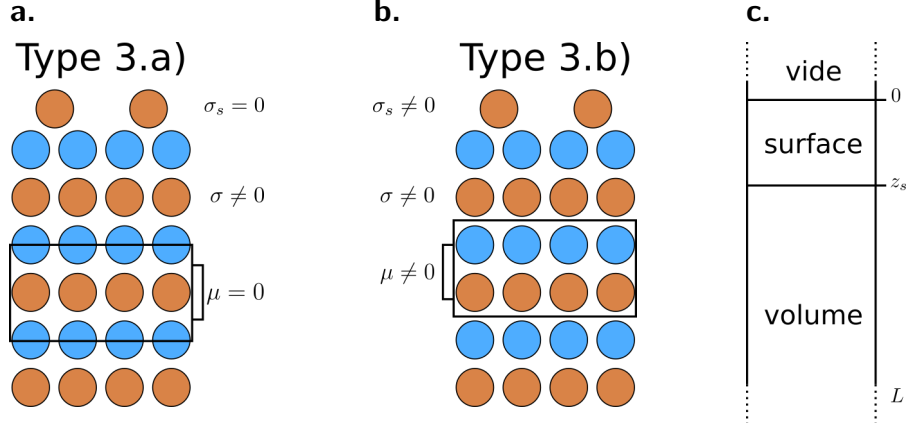
La polarisation macroscopique s'écrit donc

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \, d^3\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} \iint_{\partial\Omega} r (\mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \, d(\partial\Omega) + \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} r \rho(\mathbf{r}) \, d^3\mathbf{r}. \quad (\text{I.5})$$

La première intégrale contribue à la charge surfacique de polarisation  $\sigma_S = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}$  et la deuxième à la densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$ . L'équation (I.5) mène naturellement à définir une surface dans un système cristallin étendu comme étant une région située entre le vide et le volume. Cependant, le choix du sens du dipôle orienté selon la direction de polarisation n'est pas univoque. De ce fait, le cristal de type 3 énoncé plus haut comprenant le volume et étendu à une zone de surface présente le choix entre deux mailles unité possibles.



Chacune possédant une condition de neutralité du cristal différente comme illustré Fig. I.I. Ainsi, dans tout matériau de type 3, il existe un choix de maille pour lequel la maille unité ne possède pas de moment dipolaire, à condition que la charge surfacique soit nulle, et une maille unité polaire (type 3.b) dans laquelle la charge de surface est non nulle.



**Figure I.I.** Représentation des deux choix de maille unité dans les cristaux de type 3 polaire. *a.* Sans moment dipolaire en volume et surface neutre. *b.* Avec moment dipolaire en volume et surface chargée. *c.* Schéma des différentes parties dans un matériau semi-infini.

Pour identifier le rôle de la polarisation et celui de la densité de charge, on s'intéresse aux moyennes latérales

$$\bar{f}(z) = \frac{1}{S} \iint \rho(\mathbf{r}) dS,$$

$S$  étant l'aire de la maille 2D parallèle à la surface. La moyenne latérale  $\bar{P}_z(z)$  de la composante  $z$  de  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  peut être obtenue en utilisant (I.4) et avec le champ nul dans le vide  $\bar{P}_z(0) = 0$ . L'équation (I.5) pour la moyenne latérale de la polarisation macroscopique selon  $z$  donne

$$\langle \bar{P}_z \rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{L} \int_0^{z_s} z \bar{\rho}(z) dz + \frac{1}{L} \int_{z_s}^L z \bar{\rho}(z) dz \right\} + \bar{P}_z(L).$$

Le premier terme correspond au dipôle de surface  $\mu_s(z_s) = S \int_0^{z_s} z \bar{\rho}(z) dz$ . Ce terme s'annule dans la limite thermodynamique *ie.* lorsque le nombre de plans tend vers l'infini. Il ne reste donc que le second terme qui est proportionnel au moment dipolaire en volume selon la direction normale à la surface. Le moment dipolaire d'une maille unité en volume est  $\mu_B(z_s) = S \int_{z_s+na}^{z_s+(n+1)a} z \bar{\rho}(z) dz$  et par périodicité de la moyenne latérale selon  $z$   $\bar{P}_z(z_s) = \bar{P}_z(L)$ . La moyenne macroscopique de la composante normale de la polarisation est

$$\langle \bar{P}_z \rangle = \frac{\mu_B(z_s)}{Sa} + \bar{P}_z(z_s). \quad (\text{I.6})$$

D'après l'équation (I.4),  $d\bar{P}_z(z)/dz = -\bar{\rho}(z)$ , donc le deuxième terme vaut  $\bar{P}_z(z_s) = -\int_0^{z_s} \bar{\rho}(z) = -\sigma_s(z_s)$ . Finalement, l'annulation de la moyenne macroscopique de la composante normale de la polarisation s'écrit :

$$\langle \bar{P}_z \rangle = \frac{\mu_B(z_s)}{Sa} - \sigma_s(z_s) = 0, \quad (\text{I.7})$$

connu sous le nom de *critère de stabilité électrostatique* qui stipule qu'il ne peut y avoir de polarisation macroscopique en l'absence de champ électrique externe dans un diélectrique. Cette équation est indépendante du moment dipolaire de surface tel que défini précédemment. La stabilisation d'un matériau polaire épais ne peut être atteinte à travers la modification du dipôle de surface et par extension, la relaxation de surface. Comme vu précédemment, cette dernière contribue seulement à l'annulation du saut de potentiel résiduel à l'intérieur.

### I.3 Modèles de structure électronique dans les films minces polaires

À la fin des années 1970, Harrison a tenu compte du caractère discret des atomes dans les modèles de semi-conducteurs polaires et notamment les arséniures [19, 20, 21]. Il s'intéressa à l'effet du potentiel électrostatique dans les reconstructions de surfaces et les interfaces des matériaux polaires présentant des liaisons  $sp^3$ . Il montra que les résultats obtenus par l'approximation de la liaison orbitale peuvent être reliés à l'approche continue de Nosker et Mark [11]. Noguera, Goniakowski *et al.* dans leurs nombreux articles de revue, ont construit des modèles analytiques et numériques permettant d'expliquer le rôle du transfert de charge et des liaisons dans la stabilisation des films minces polaires [22, 18]. Bien que les travaux de ces derniers furent appliqués aux cas des oxydes, nous reprenons certains aspects essentiels de leur modèle qui restent vrais pour les nitrures.

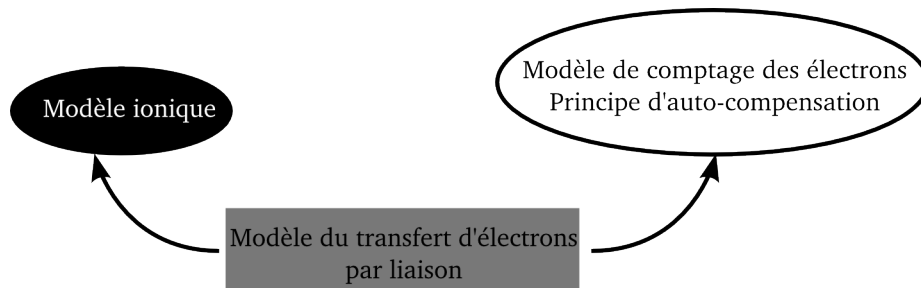
La connaissance de la valeur du moment dipolaire total est insuffisante pour comprendre le comportement des objets polaires. En revanche, le saut de potentiel à travers le matériau  $\Delta V$  est une quantité importante car il a des implications directes sur la structure de bande du système.

Noguera *et al.* ont remarqué que la description classique du modèle ionique ainsi que le modèle de comptage des électrons et de l'auto-compensation étaient insuffisants pour décrire les matériaux iono-covalents polaires. En effet, dans le premier modèle, la charge formelle est assignée pour chaque espèce en volume, +3 pour Al et -3 pour N. Ce modèle prédit correctement l'existence d'un moment dipolaire non-nul dans une maille en volume ainsi que des configurations de surface stables vis-à-vis du critère de stabilité

électrostatique. Ce modèle devient correct pour des cristaux pleinement ioniques mais n'est pas justifié pour des matériaux plus covalents dans lesquels une mise en commun d'électrons entre constituants existe.

Le recouvrement d'orbitales hybrides  $sp^3$  entre atomes voisins donne naissance à des états liants et anti-liants correspondant respectivement à la bande de valence et de conduction du matériau. La liaison pendante de surface est alors définie par une orbitale atomique  $sp^3$  non-appareillée du fait de la brisure des liaisons.

La seconde limite concerne les matériaux tétraédriques polaires pour lesquels un critère de stabilité en terme de remplissage de liaisons pendantes existe. Noguera *et al.* proposèrent un modèle faisant le lien entre ces deux limites (voir figure I.J.). Il décrit la manière dont un oxyde modifie sa distribution de charge disponible dans ses liaisons et la localise dans une autre région de l'espace [23]. Ce fut plus précisément dans le souci de décrire correctement la liaison métal-oxygène dans les oxydes que le *modèle du transfert d'électrons par liaison* (BETM) a vu le jour.



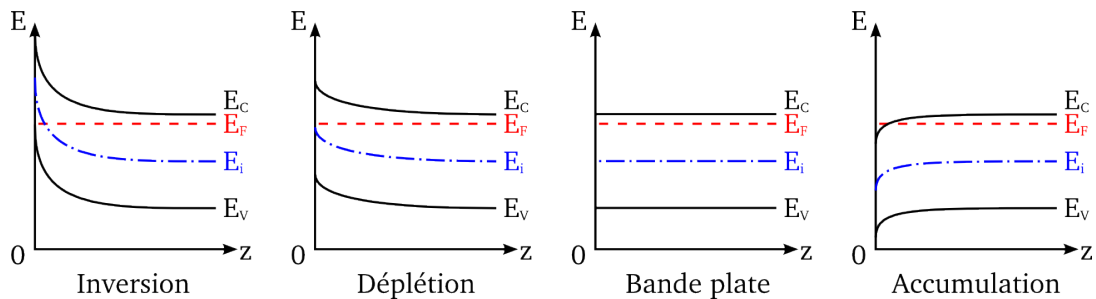
**Figure I.J.** Schéma des modèles limites et intermédiaires pour les matériaux iono-covalents.

Hörmann *et al.* ont dérivé un modèle analytique qui estime l'énergie des surfaces polaires et prend en compte la redistribution de charge comme mécanisme d'auto compensation [24]. Ils ont été capables de découpler les énergies de surface en une contribution due à la polarité et une contribution liée à la brisure de liaisons dans les surfaces de  $Li_2FeSiO_4$ .

Il est clair que les propriétés de surface des matériaux iono-covalents polaires ne sont pas exclusivement conduites par le critère de stabilité électrostatique. La chimie de surface (formation/brisure de liaisons ioniques, covalentes ou métalliques, reconstructions de surface, etc...) s'accompagne toujours de transferts de charges pouvant aller dans le même sens que le critère de stabilité ou demeurer en compétition avec lui. Nous pouvons donc retrouver un certain nombre des propriétés des matériaux polaires présentes aussi dans les matériaux non-polaires qu'il convient de rappeler.

### I.3.1 Matériaux non-polaires

Nous rappelons le comportement du niveau de Fermi dans le cas d'un métal et celui d'un semi-conducteur non-polaire. Dans le premier cas, le niveau de Fermi est fixe et est donc insensible au dopage *i.e.* à l'injection de porteurs de charges dans le matériau. La très haute densité d'électrons dans un métal permet d'écranter efficacement le champ électrique provoqué par une source quelconque. La longueur d'écrantage est faible ( $< 1\text{Å}$ ). Dans un semi-conducteur, le dopage affecte la position du niveau de Fermi qui se trouve dans le gap de bandes et dans certains cas atteint la dégénérescence du gaz d'électron (de trous) dans la bande de conduction (de valence). Ce déplacement du niveau de Fermi par dopage peut être d'autant plus grand que le gap est grand et peut atteindre plusieurs électronvolts. Lorsqu'on dope le semi-conducteur avec des espèces qui augmentent le nombre de porteurs mobiles chargés négativement, le dopage est dit de type  $n$  et le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction. À l'inverse, un dopage avec des trous est dit de type  $p$  et le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence. Les surfaces des semi-conducteurs dopés possèdent certaines propriétés que les semi-conducteurs intrinsèques n'ont pas. Lorsque la brisure de symétrie de translation d'un semi-conducteur dopé donne naissance à une surface, cette surface n'est pas électriquement neutre du fait du dopage mais devient électriquement neutre dans un semi-conducteur intrinsèque non-polaire. Le champ électrique induit par la charge de surface est faiblement écranter par les porteurs mobiles des dopants et cela crée une région dite de *charge d'espace* proche de la surface du semi-conducteur. Cette région change alors les propriétés physiques et chimiques de surface. Lorsque le semi-conducteur est intrinsèque, la neutralité est assurée et les bandes restent plates.



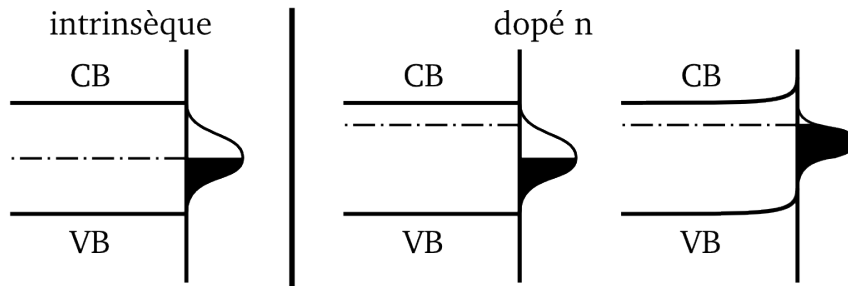
**Figure I.K.** Différents types de courbure de bande pour un semi-conducteur dopé  $n$  à l'interface avec le vide ( $z = 0$ ).

Il existe trois régimes différents reliés aux charges de surface : l'accumulation, la déplétion ou l'inversion de porteurs mobiles en surface. Dans le cas d'un dopage  $n$ , les porteurs majoritaires sont les électrons, l'accumulation d'électrons dans la zone de charge d'espace

proche de la surface la rend positivement chargée. Les bandes sont alors courbées vers le bas. Dans le cas d'une déplétion en électrons dans la zone située proche de la surface, cette dernière est alors chargée négativement et les bandes sont courbées vers le haut. Dans ce dernier cas, la déplétion peut être telle que la bande de valence peut intercepter le niveau intrinsèque *i.e.* le nombre de porteur d'électrons passe sous le nombre de porteur intrinsèque. Le semi-conducteur est alors de type  $p$  proche de la surface et la zone de déplétion est dite d'inversion.

### États de surface dans les matériaux non-polaires

Dans le cas de surfaces propres, des états de surface peuvent apparaître du fait de la terminaison de la surface et de son caractère périodique. Ceci peut être le cas dans les reconstructions de surface où des ad-atomes en surface apparaissent périodiquement. Si la coordination du matériau est tétraédrique, c'est le cas des nitrures semi-conducteurs III-V, l'hybridation  $sp^3$  provoque un état quantique bien défini lorsqu'une liaison est brisée. Ceci est dû au fait que les liaisons  $sp^3$  sont directionnelles et l'état de surface créé se retrouve dans le gap proche de la bande de conduction (surface terminée cation) ou proche de la bande de valence (surface terminée anion). En revanche, pour les matériaux octaédriques comme MgO, l'orbitale  $p_z$  d'un oxygène est partagée entre deux atomes de magnésium. Si une liaison Mg-O est brisée, il reste une liaison pour laquelle l'électron  $p_z$  peut être dans un état délocalisé et aucun état n'apparaît dans le gap. Les nitrures ne présentent pas de structures rocksalt stables, ils sont tous formés par l'hybridation  $sp^3$  et par conséquent, possèdent tous des états de surface localisés dans le gap quelque soit la polarité du matériau. Ces états peuvent donner naissance à des déséquilibres de charges entre le volume et la surface et induire des transferts de charges du volume vers la surface [25].



**Figure I.L.** Courbure de bande induite par un état de surface dans un semi-conducteur dopé  $n$ .

Le phénomène de courbure de bande est schématisé figure I.L. où nous sommes dans

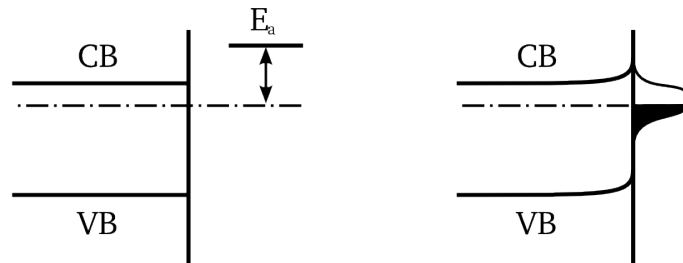
### I.3. MODÈLES DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DANS LES FILMS MINCES POLAIRES

---

le cas d'un semi-conducteur dopé  $n$  et où l'état de surface est à moitié rempli et centré au milieu du gap. Si le semi-conducteur n'est pas dopé, l'énergie de Fermi en volume coïncide avec l'énergie de Fermi de surface et aucun transfert de charge n'a lieu. Lorsque l'on dope le semi-conducteur, les bandes se courbent car un transfert de charge a lieu du volume vers la surface afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Si la densité d'états de surface est grande devant celle des états des dopants en volume, le niveau de Fermi du semi-conducteur est presque indépendant de la concentration en dopant de volume et est fixé par les états de surface. En revanche le changement de potentiel de surface dépend du dopage (type  $n$  ou  $p$ ). Ces derniers sont déterminés par la structure atomique de la surface du semi-conducteur, ainsi, la courbure de bande induite par les états de surface peut être différente pour un même semi-conducteur avec une reconstruction de surface différente.

#### Adsorption d'espèces sur les matériaux non-polaires

Des espèces de nature atomique ou moléculaire peuvent s'adsorber sur la surface et changer drastiquement ses propriétés. Il existe deux types d'adsorption : celles qui induisent un faible transfert de charge et où seules des liaisons chimiques se forment. Et celles qui induisent des transferts de charges entre la surface et l'adsorbat avec ou sans formation de liaisons chimiques. Ce dernier cas apparaît lorsque l'adsorbat est métallique ou encore s'il est donneur ou accepteur comme des molécules dissociées [26]. Ce processus est décrit par la modification des états quantiques de l'adsorbat et de la surface dû à un recouvrement de leurs fonctions d'ondes. Une orbitale moléculaire partiellement remplie peut interagir avec le semi-conducteur et abaisser son énergie en acceptant des électrons de la surface du semi-conducteur et cela sans changer les paramètres en volume.



**Figure I.M.** Courbure de bande induite par adsorption d'une espèce acceptrice d'énergie  $E_a$ .

Ceci induit un champ électrique et la courbure de bande vers le haut dans le semi-conducteur a lieu (figure I.M.). Pour une espèce donneuse, les électrons transfèrent de l'adsorbat vers le semi-conducteur et les bandes se courbent vers le bas. Il existe aussi le

cas où l'adsorption a lieu lorsque le niveau de Fermi est initialement fixé par un état de surface, l'énergie d'adsorption ne dépend pas du dopage en volume. Si le niveau de Fermi est libre, l'énergie d'adsorption dépend du dopage en volume [27].

### I.3.2 Films polaires

Nous allons à présent nous intéresser aux films semi-infinis polaires en reprenant les aspects théoriques des travaux de Noguera *et al.* sur les oxydes qui sont toujours valables dans les nitrures. Il est important de distinguer le cas des surfaces stœchiométriques des surfaces non-stœchiométriques dans les films polaires. Des états de différentes natures peuvent exister aux bords d'un film polaire. Ceux-ci peuvent être dûs à la présence ou non d'atomes en surface. Les croissances de films minces s'effectuant beaucoup sur substrat, il peut exister des états quantiques à l'interface entre le film et le substrat.

Dans cette partie et pour plus de simplicité, nous nous plaçons dans le cas d'un film semi-isolant polaire. Nous exposons les cas stœchiométrique et non-stœchiométrique pour des films polaires en l'absence d'états de surface. Puis nous discutons du rôle des états de surface et d'interface dans ces types de film. Enfin, nous définissons le travail de sortie dans un matériau polaire.

#### Cas des surfaces stœchiométriques

Les films minces polaires de MgO(111) ont longtemps été étudiés théoriquement puis expérimentalement notamment pour ses propriétés catalytiques de surface. L'obtention d'une surface non facétée de MgO(111) est vaine par la méthode du clivage car l'énergie de surface est trop élevée du fait du volume possédant un moment dipolaire macroscopique. La croissance de films d'oxydes polaires est plus convaincante car la surface, pendant la croissance de ses premières couches, n'est pas soumise à un moment dipolaire trop important mais présente cependant des lacunes [28, 29]. En 2007, des films stœchiométriques de MgO(111) d'une épaisseur de 10 mono-couches ont été élaborés couche par couche et où des états de surface n'existent que sur la surface terminée Mg [30]. Au-delà de cette épaisseur, aucun film d'oxyde épais présentant une surface stœchiométrique n'a été observé. Il existe donc un régime de faible et de grande épaisseur.

Nous reprenons le modèle de Noguera et Goniakowski sur les films minces d'oxydes. Il s'agit de modèles analytiques décrivant la polarité comme moyens d'obtenir une surface ayant des propriétés métalliques avec un film isolant. Le critère de stabilité donné par l'équation (I.3) dépend du nombre de plans que contient le film. Comme le montre l'expérience, deux régimes de grande et de faible épaisseur du film ayant des propriétés différentes peuvent être dissociés. Le matériau supposé isolant a le bas de sa bande de

### I.3. MODÈLES DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DANS LES FILMS MINCES POLAIRES

---

conduction de nature cationique ( $C$ ) et le haut de sa bande de valence de nature anionique ( $A$ ). Comme énoncé plus haut, la contribution électrostatique divergente de longue portée peut être corrigée par l'apport d'une densité de charge de surface  $\pm\delta\sigma$  sur les deux plans externes du système [21, 32] :

$$\begin{aligned} V_{C_1} &= -SU_C\delta\sigma + w_c, \\ V_{A_n} &= -4\pi\sigma Rn + 4\pi\delta\sigma [n(R + R') - R'], \\ V_{C_n} &= -4\pi\sigma R(n - 1) + 4\pi\delta\sigma(R + R')(n - 1), \\ V_{A_N} &= -4\pi\sigma RN + 4\pi\delta\sigma [N(R + R') - R'] + SU_A\delta\sigma + w_A, \end{aligned}$$

avec  $V$  les potentiels associés à chaque couche atomique,  $U_A$  et  $U_C$  les éléments de la matrice de Coulomb associés à l'anion et au cation,  $w_A$  et  $w_C$  les corrections de courte portée dues au changement d'environnement local sur les couches externes anioniques et cationiques respectivement et  $S$  est la surface de la maille unité. Dans le régime de grande épaisseur, les corrections de longue portée apportent une contribution non-nulle entre les doubles couches et suppriment la divergence électrostatique.  $V$  ne dépend alors plus de l'épaisseur du film et croît linéairement à travers le film avec une pente égale à  $4\pi[\sigma R - \delta\sigma(R + R')]$  et présente une anomalie aux bords du film. Le moment dipolaire  $\mu = \sigma NSR$  diverge de même dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Si  $\delta\sigma = 0$ , on retrouve la divergence linéaire en  $N$  avec le saut de potentiel à travers le film  $\Delta V_N = V_{C_1} - V_{A_N} = 4\pi N\sigma R - \delta w$ ,  $\delta w = w_A - w_C$  étant le terme de Madelung. Ce dernier cas correspond au régime de faible épaisseur (figure I.N.b.) où le système n'est pas compensé électroniquement.

Le défaut de densité de charge  $-\delta\sigma$  provient d'un déplacement du bas de la bande de conduction ( $CBM^0$ ) ( $CBM_n = CBM^0 - V_{C_n}$ ) ayant une densité d'état constante  $\alpha$ . L'excès de charge  $+\delta\sigma$  provient du déplacement du haut de la bande de valence ( $VBM^0$ ) ( $VBM_n = VBM^0 - V_{A_n}$ ) ayant une densité d'état constante  $\beta$ .

L'équilibre thermodynamique donne

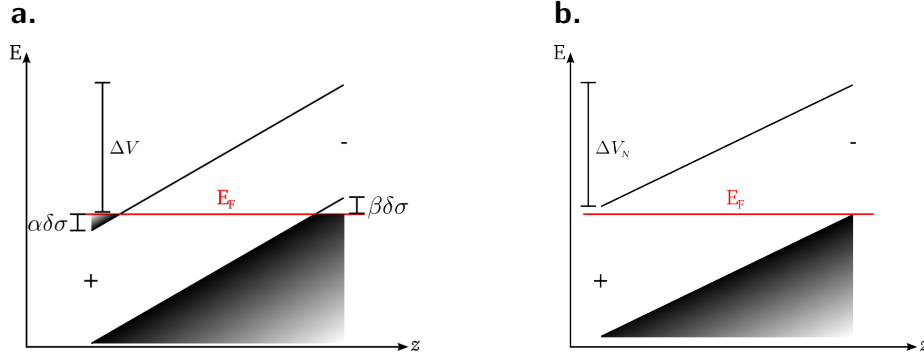
$$E_F = CBM_1 + \alpha\delta\sigma = VBM_N - \beta\delta\sigma.$$

La densité de charge compensatrice aux bords du film est donc

$$\delta\sigma = \frac{4\pi N\sigma R - E_g - \delta w}{4\pi N(R + R') + \tilde{V}},$$

avec  $\tilde{V} = S(U_A + U_C) + \alpha + \beta - 4\pi R'$  et  $E_g = CBM^0 - VBM^0$ . Si  $N$  tend vers l'infini,  $\delta\sigma_\infty = \sigma R/(R + R')$ . Pour une grande épaisseur de film, le niveau de Fermi est croisé par la bande de valence d'un côté du film et par la bande de conduction de l'autre comme



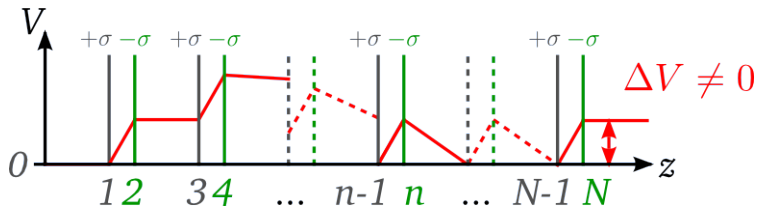


**Figure I.N.** Schéma de la structure de bande d'un matériau polaire ayant des surfaces stœchiométriques. a. Régime de grande épaisseur. b. Régime de faible épaisseur. Les états remplis sont en noir et les états vides en blanc.

le montre la figure I.N.a. On dit qu'il y a recouvrement entre les bandes de valence et de conduction. Le saut de potentiel à travers le film est fixé par l'épinglage du niveau de Fermi  $\Delta V = E_g - \delta w + (\alpha + \beta)\delta\sigma$  de part et d'autre du film. Ce saut est donc proportionnel à l'énergie du gap  $E_g$  corrigé par les effets de largeur de bande  $(\alpha + \beta)\delta\sigma$  et du terme de Madelung  $\delta w$ . Le saut existe toujours dans la limite thermodynamique

$$\Delta V_\infty = E_g + (\alpha + \beta)\delta\sigma_\infty,$$

et permet d'expliquer les effets de dépendance de taille.



**Figure I.O.** Schéma de l'effet de la compensation de la divergence linéaire du potentiel électrostatique en fonction du nombre de plans.

La figure I.O. illustre les régimes de faible et de grande épaisseurs dans les matériaux polaires présentant une surface stœchiométrique. Toutefois, il est à noter qu'aucune surface stœchiométrique non reconstruite d'un film épais donnant lieu à une métallisation n'a été observée expérimentalement.

### Cas des surfaces non-stœchiométriques

Il s'agit de traiter le cas de l'adsorption d'espèces identiques à celles du volume ou d'es-

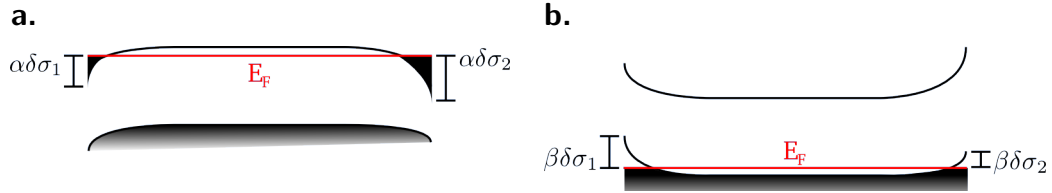
### I.3. MODÈLES DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DANS LES FILMS MINCES POLAIRES

---

pèces étrangères (métaux, hydroxydes, ...) qui contribuent considérablement à annuler la composante macroscopique du moment dipolaire du matériau. Il en est de même pour la formation de lacunes en surface. L'origine des états de surface n'est pas purement électrostatique mais affecte la densité d'état proche du niveau de Fermi.

Noguera *et al.* ont modélisé une telle situation par l'ajout d'un plan complet à un film stœchiométrique [21, 32]. Dans le cas général ( $R \neq R'$ ), les atomes situés des deux côtés du film n'ont pas le même environnement local et de ce fait, différentes densités de charges compensatrices  $\delta\sigma_1$  et  $\delta\sigma_2$  apparaissent de part et d'autre du film. La neutralité dans tout le film impose  $\delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \sigma$ . Si un plan cationique est ajouté en excès, la modification de la charge de surface s'applique à la couche  $C_{N+1}$  et deux environnements locaux diffèrent par  $w_{C_1}$  et  $w_{C_2}$

$$V_{C_{N+1}} = -4\pi\sigma RN + 4\pi\delta\sigma_1 N(R + R') - SU_C\delta\sigma_2 + w_{C_2}.$$



**Figure I.P.** Schéma de la structure de bande d'un matériau polaire ayant une surface non-stœchiométrique. Les états remplis sont en ombre noire, les états vides en blanc. a. Excès en cations. b. Excès en anions.

L'équilibre thermodynamique donne

$$E_F = CBM_1 + \alpha\delta\sigma_1 = CBM_N + \alpha\delta\sigma_2$$

on en déduit alors  $\delta\sigma_1$  et  $\delta\sigma_2$

$$\delta\sigma_1 = \frac{4\pi N\sigma R + \tilde{V}\sigma + \delta w}{4\pi N(R + R') + 2\tilde{V}} \quad \delta\sigma_2 = \frac{4\pi N\sigma R' + \tilde{V}\sigma - \delta w}{4\pi N(R + R') + 2\tilde{V}}.$$

Le saut de potentiel à travers le film vaut  $\Delta V = V_{C_1} - V_{C_{N+1}} = \alpha(\delta\sigma_1 - \delta\sigma_2)$ . Comme dans le cas stœchiométrique avec la convergence de  $\delta\sigma_1$  vers  $\delta\sigma_\infty$  dans la limite des films épais, le saut de potentiel vaut

$$\Delta V_\infty = \alpha\sigma \frac{R - R'}{R + R'},$$

et ne dépend plus du gap. Celui-ci est plus faible que dans le cas stœchiométrique. Ce

dernier cas mène encore à la métallisation de la surface.

### **Le rôle des états de surface dans les matériaux polaires.**

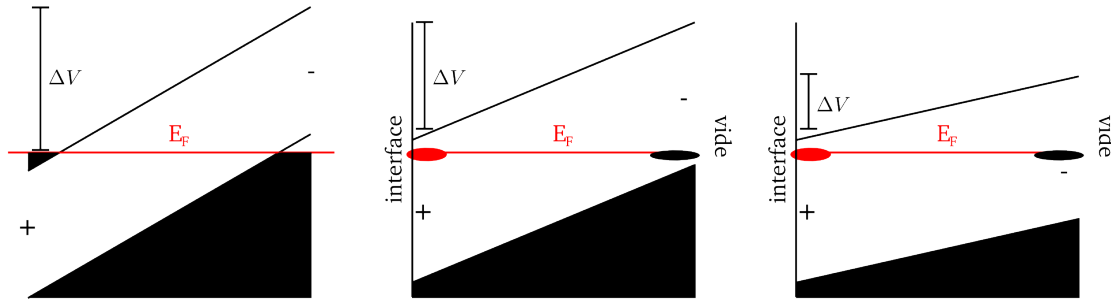
Nous avons vu que le moment dipolaire créé par la polarité de la maille en volume engendrait une courbure des bandes. Aussi, et contrairement aux oxydes ioniques comme MgO(111), les nitrures ont des états de surface dans le gap du fait de l'hybridation  $sp^3$ . Le remplissage de ces états fournit une certaine quantité de charge en surface et prend sa place dans les contributions du premier ordre à l'annulation de la composante macroscopique du moment dipolaire. Si le remplissage de ces états est partiel et leur nombre assez grand, alors le niveau de Fermi peut être fixé sur ces états sans dépendre du dopage [23]. La surface a alors un caractère métallique provoqué par cette grande densité d'états de surface partiellement remplis. En revanche, si les états de surface sont complètement remplis, le niveau de Fermi est libre et sa position dépend du dopage dans le matériau, la surface peut alors avoir un comportement semi-isolant ou semi-conducteur.

Les états dans le gap provoqués par des liaisons pendantes qui fixent le niveau de Fermi vont, selon leur position dans le gap, changer le travail de sortie du matériau (discuté plus loin). De plus, les états localisés sur l'autre extrémité du film, qui sont généralement des états d'interfaces, peuvent aussi fixer le niveau de Fermi. De ce fait, le saut de potentiel à travers le film polaire dépend de ces états partiellement remplis. La figure I.Q. schématise l'action de ces états de surface et d'interface sur le saut de potentiel, dans le cas d'une surface stœchiométrique. À gauche, l'absence d'état de surface engendre un saut de potentiel à l'intérieur du film maximal ( $\Delta V \sim E_g$ ). Les deux autres cas présentent des états partiellement occupés dans le gap, l'un étant de nature cationique (en rouge) et d'interface avec un autre matériau, l'autre étant de nature anionique (en noir) et de surface. Selon la position de l'état de surface dans le gap, le saut de potentiel varie du fait de l'aplatissement des bandes.

La dernière situation où l'état de surface est proche du milieu du gap ne peut être réalisée que par la présence d'espèces peu chargées et donc d'un faible besoin de compenser la polarité du matériau comme dans le cas des surfaces non-polaires.

### **Les reconstructions de surface**

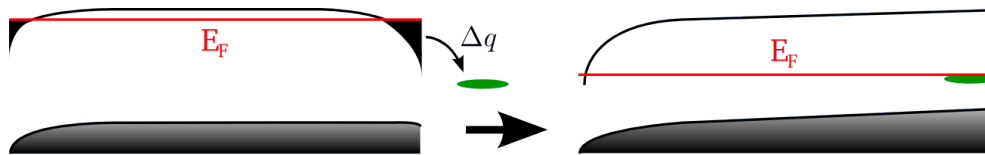
Bien souvent, le cas le plus favorable énergétiquement est celui des reconstructions de surface. Les états de surface proviennent des liaisons chimiques provoquées par l'adsorption d'espèces ou par la formation de lacunes. La charge de surface requise pour la stabilité du matériau est fournie directement par cette modification ce qui coûte moins d'énergie



**Figure I.Q.** Diminution du saut de potentiel dans un matériau polaire en fonction de la position d'un état de surface de type anionique. En rouge, un état de surface de type cationique reste fixe.

que la réorganisation du nuage électronique existant dans les films stœchiométriques avec ou sans états de surface.

Lorsque la surface d'un semi-conducteur présentant des porteurs libres se reconstruit, elle possède un état de surface au niveau du bas de la bande de conduction (du haut de la bande de valence) et accueille un état dans le gap provenant de l'adsorption d'un anion (d'un cation). Si le niveau de Fermi est initialement épinglé sur un état de surface, les liaisons chimiques avec ces espèces fournissent des charges qui peuvent libérer le niveau de Fermi ou le fixer sur un autre état de surface. Un exemple d'un tel processus est illustré figure I.R. sur laquelle la situation initiale est un film présentant une surface non-stœchiométrique dont la composante macroscopique du moment dipolaire est annulée par le caractère métallique de part et d'autre du film. Il existe donc des porteurs libres sur ces surfaces. Une espèce acceptrice en électrons telle que l'azote réagit avec les états cationiques. L'excès de charges négatives qui fixe le niveau de Fermi est transféré vers l'état de surface et la surface devient semi-conductrice ou semi-isolante.



**Figure I.R.** Passage d'une surface non reconstruite à une surface reconstruite par adsorption d'une espèce en surface.

Comme nous l'avons vu précédemment, les conséquences d'un tel processus peuvent provoquer un changement dans le saut de potentiel à l'intérieur du film. Cela dépend fortement de l'épaisseur du film et du remplissage des états aux deux extrémités du film. Les techniques de caractérisation expérimentales donnent accès aux états de surface, l'autre extrémité du film est souvent une interface avec un autre matériau plus difficile à caractériser.

tériser.

### Les relaxations de surface

Le changement du potentiel de Madelung dû au changement de coordination de chaque atome de surface par rapport au volume implique une renormalisation des énergies des cations et des anions par un décalage vers les énergies plus basses et plus hautes respectivement. Le potentiel de Madelung diminue avec le nombre de coordination  $z$  des atomes de surface, ce qui implique une augmentation de la bande de valence et une diminution de la bande de conduction. La largeur du gap  $\Delta$  est donnée par

$$\Delta = \sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4F},$$

où  $\epsilon_C - \epsilon_A$  est la contribution de la limite ionique (différence entre les niveaux effectifs cationiques et anioniques) et  $F$  est la plus petite valeur propre associée aux intégrales d'échange  $\beta$  [34, 35]. La contribution ionique a tendance à diminuer la largeur du gap et la contribution covalente  $2\sqrt{F}$  peut diminuer ou augmenter la largeur du gap selon l'orientation de la surface.

Les relaxations de surface peuvent impliquer un déplacement atomique vers l'intérieur du matériau, ce qui renforce le potentiel de Madelung [36]. Une telle situation permet aux bords de bandes de se rapprocher de leur position en volume. Les charges en surface ne sont globalement pas affectées puisqu'elles impliquent un accroissement de  $\epsilon_C - \epsilon_A$  et de  $\beta$  et dépendent du ratio  $z\beta^2/(\epsilon_C - \epsilon_A)^2$ .

Ces relaxations sont, du point de vue électrostatique, une contribution du second ordre dans la stabilisation d'un matériau polaire et abaisse l'énergie du système, de la même manière que l'adjonction d'un dipôle électrostatique a pour effet d'annuler le saut de potentiel dans le film. Il reste difficile d'affirmer si le moteur des relaxations de surface des matériaux polaires est dû à la polarité (minimisation du saut de potentiel résiduel) ou au potentiel de Madelung.

### I.3.3 Travail de sortie dans un matériau polaire

Le travail de sortie d'un matériau isolant ou semi-conducteur est l'énergie requise pour qu'un électron du matériau atteigne le niveau du vide. Ici le niveau du vide est pris tel que  $\frac{\partial V(z_v)}{\partial z} = 0$  où  $z_v$  est l'altitude pour laquelle le potentiel dans le vide est constant. Le niveau de Fermi, quant à lui, est situé dans le gap et peut être libre ou fixé par un état

de surface. Le travail de sortie est défini par

$$\phi = -eV(z_v) - E_F.$$

Le premier terme est l'énergie potentielle de surface prise dans le vide et dépend donc fortement de la reconstruction de surface du matériau et de sa nature. Le second terme est l'énergie de Fermi qui dépend de la structure électronique du matériau et de sa surface (dopage en volume, défauts, états de surface...). La densité de dipôle est définie comme

$$p_s = \iiint z\rho_t(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{z_0}^{z_v} z\rho_t(z) dz, \quad \text{où} \quad \rho_t(z) = \frac{1}{S} \iint \rho_t(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} = \rho_{el} + \rho_{noy}.$$

$S$  étant la surface considérée,  $\rho_t(z)$  la moyenne latérale de la densité de charge totale (électronique et nucléaire) et  $z_0$  la valeur de  $z$  à partir de laquelle on commence à intégrer. Nous avons choisi d'intégrer la moyenne latérale selon  $z$  sans perte de généralité. En insérant l'équation de Poisson  $\Delta V(\mathbf{r}) = -\frac{\rho_t(\mathbf{r})S}{\epsilon_0}$ , on obtient

$$\begin{aligned} p_s &= -\frac{\epsilon_0}{S} \int_{z_0}^{z_v} \int_0^a \int_0^a \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right] z dz, \\ &= -\frac{\epsilon_0}{S} \int_{z_0}^{z_v} z \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} dz = -\frac{\epsilon_0}{S} \left\{ \left[ z \frac{\partial V}{\partial z} \right]_{z_0}^{z_v} - \int_{z_0}^{z_v} \frac{\partial V}{\partial z} dz \right\}, \\ &= \frac{\epsilon_0}{S} \int_{z_0}^{z_v} z \frac{\partial V}{\partial z} dz = \frac{\epsilon_0}{S} [V(z_v) - V(z_0)], \end{aligned}$$

valable seulement si  $z_0$  est pris de telle sorte que  $\frac{\partial V(z_0)}{\partial z} = 0$  c'est à dire sur un plan de charge,  $V(z_v)$  étant constant. Si on définit la moyenne latérale du potentiel local  $\bar{V}(z) = \frac{1}{S} \iint V(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}$  on a

$$p_s = \epsilon_0 [\bar{V}(z_v) - \bar{V}(z_0)].$$

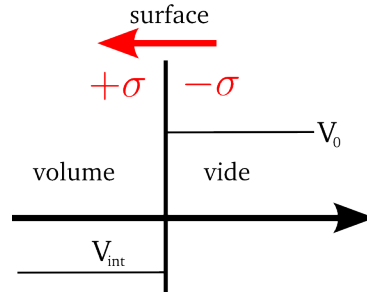
Nous remarquons que le dipôle dépend de  $z_0$ , la borne inférieure d'intégration. L'expression du travail de sortie s'écrit finalement

$$\phi = -e\bar{V}(z_0) - \frac{ep_s}{\epsilon_0} - E_F.$$

Nous pouvons déduire de ce résultat [37]

- Le terme  $-e\bar{V}(z_0)$  annule la dépendance en  $z_0$  du travail de sortie due à  $p_s$ .
- Dans les unités : nombre d'électrons, eV et Å , le travail de sortie est proportionnel à  $p_s$  avec le coefficient  $e/\epsilon_0 = 180,95$  USI
- $\phi \propto -180,95 p_s$  donc plus le **dipôle est positif** (pointe vers le vide), plus le travail de sortie **diminue**, plus le **dipôle est négatif** (orienté vers l'échantillon), plus le

travail de sortie **augmente**.



**Figure I.S.** Illustration du dipôle de surface créé par une distribution  $-\sigma$ .

La figure I.S. illustre la situation pour laquelle la charge des atomes de surface  $-\sigma$  est négative. Le dipôle est alors orienté vers le volume.

## I.4 Métaux sur isolant

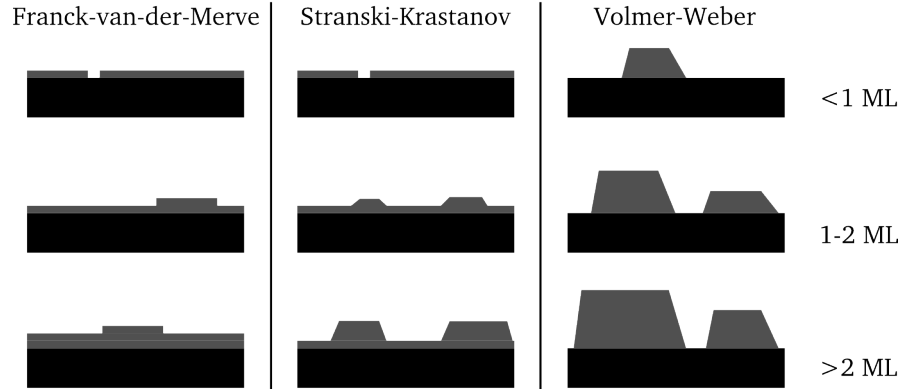
Dans cette section, le mécanisme de dépôt d'un métal sur un isolant est revu. Beaucoup de tentatives ont été réalisées pour décrire correctement l'interface entre un métal et un isolant. Le plus souvent, les modèles sont issus du contexte des interfaces métal-semiconducteurs. Nous rappelons les premières étapes de la croissance d'un métal sur un isolant puis nous exposerons qualitativement les travaux de Bordier et Noguera sur les interfaces métal-isolant.

### I.4.1 Croissance

La croissance de métaux sur un substrat cristallin peut conduire à de nombreuses morphologies comme des films minces, des îlots facétés ou encore des îlots tridimensionnels. Le substrat joue un rôle fondamental pour déterminer la nature de la croissance et impose un ordre sur le matériau déposé. Lorsqu'il y a une orientation bien définie entre le dépôt et le substrat cristallin, la croissance est dite *épitaxiale*. Celle d'un matériau cristallin sur un substrat du même matériau est dite *homoépitaxie* et une croissance impliquant deux matériaux différents est dite *hétéroépitaxie*.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'hétéroépitaxie de métaux sur l'AIN(0001) dont la croissance est conduite par une compétition complexe entre les interactions entre atomes adsorbés et les interactions entre atomes adsorbés et le substrat. Dans les conditions de croissance proches de l'équilibre thermodynamique, il existe trois modes de croissance comme illustrés figure I.T. La croissance dite de *Franck-van-der-Merwe* est une croissance bi-dimensionnelle ou couche par couche où les atomes adsorbés interagissent

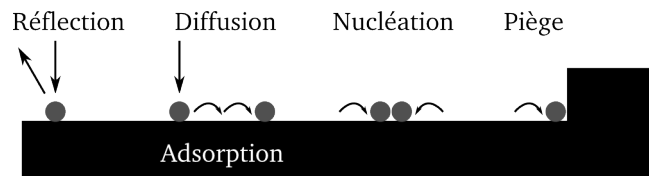
plus fortement avec le substrat qu'entre eux. Les atomes adsorbés forment une couche complète avant que la prochaine couche ne commence.



**Figure I.T.** À gauche, croissance couche par couche. Au centre, une couche puis îlots. À droite, croissance en îlots.

Des îlots se forment sur la surface lors d'une croissance dite de *Volmer-Weber*. Dans ce cas, les atomes interagissent plus fortement entre eux qu'avec le substrat et conduisent à la formation d'îlots tridimensionnels. Il existe un cas intermédiaire dit de *Stranski-Krastanov* lorsque les interactions atome-substrat sont relativement fortes et que les couches sont contraintes entre elles. Après un certain nombre de couches, l'influence chimique du substrat est réduite et des îlots tridimensionnels se forment.

Il existe plusieurs processus atomiques basiques lorsqu'un atome est au voisinage de la surface (figure I.U.). Il peut être adsorbé ou réfléchi et sa probabilité d'adsorption est définie par le *coefficient de collage*. Après adsorption, l'atome a suffisamment d'énergie pour diffuser à travers la surface et son mouvement se fait par sauts aléatoires entre sites d'énergie minimum.



**Figure I.U.** Schéma de processus atomiques de base durant la croissance.

Des clusters atomiques se forment sur le substrat par piégeage des atomes adsorbés sur des sites spéciaux comme des bords de marche, des défauts ou encore par aggrégation.

Dans la littérature, une grande attention se porte sur la détermination de paramètres gouvernant la croissance tels que la pression, la température ou le traitement de surface en fonction du mode de croissance. Cela constitue la première étape vers la compréhension



de l'adhésion d'un métal sur un isolant. L'autre étape concerne l'étude des processus microscopiques mis en jeu :

- La connaissance de la nature des liaisons chimiques entre le métal et le nitrure (ou l'oxyde) *i.e.* le transfert de charge métal-cations ou métal-anions ainsi que la compétition entre le cation et l'anion pour former des liaisons et la nature des sites d'adsorption.
- La discrimination entre la croissance sous forme de clusters (Volmer-Weber) ou bi-dimensionnelle (Stranski-Krastanov ou Franck-van-der-Merve).

### I.4.2 Adhésion

L'adhésion d'un métal sur un matériau polaire possède deux contributions qui abaissent l'énergie d'adhésion [7] :

- L'une concerne le transfert de charge requis pour compenser l'instabilité du substrat. Elle est donc spécifique à la polarité du substrat.
- L'autre concerne la formation de liaisons métal-substrat. Elle existe aussi dans les matériaux non-polaires.

La première contribution a été vue plus haut, nous allons nous intéresser au processus de création de liaisons chimiques ou ioniques. La théorie de l'interface entre un métal et un isolant a été abordée dans la littérature principalement pour des substrats d'oxydes.

#### L'énergie d'adhésion

Une quantité difficilement accessible mais d'un intérêt technologique majeur est l'énergie d'adhésion entre un métal et un isolant. Il existe une relation étroite entre l'énergie d'adhésion et l'angle de mouillage d'un liquide. C'est une énergie libre requise pour séparer une unité de surface de l'interface solide-liquide et pour créer une interface solide-vapeur et liquide-vapeur. L'énergie d'adhésion  $E_{\text{adh}}$  peut s'exprimer en fonction des énergies de surface  $\sigma$  des interfaces (ou tension de surface)

$$E_{\text{adh}} = \sigma_{\text{SV}} + \sigma_{\text{LV}} - \sigma_{\text{SL}}.$$

La relation de Young-Dupré relie l'angle de contact  $\theta$  aux énergies de surface  $\sigma$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{SV}} - \sigma_{\text{SL}}}{\sigma_{\text{LV}}},$$

et donne la forme simple de l'énergie d'adhésion

$$E_{\text{adh}} = \sigma_{\text{LV}}(1 + \cos \theta).$$

Si on connaît la tension de surface et l'angle de contact, on connaît l'énergie d'adhésion. L'accroissement de  $E_{\text{adh}}$  mène à une décroissance de  $\theta$ . Dans le cas d'un liquide ayant une faible tension de surface (forces de van der Waals), un mouillage complet est possible  $\theta = 0, E_{\text{adh}} > 2\sigma_{\text{LV}}$ . En revanche pour un métal liquide, la tension de surface est supérieure à celle d'un liquide classique, l'énergie de liaison minimum par atome à l'interface requise pour un mouillage complet est de l'ordre de 1 eV et correspond à une forte interaction chimique. Une croissance couche par couche est privilégiée si  $E_{\text{adh}} > 2\sigma_{\text{M}}$ ,  $\sigma_{\text{M}}$  étant la tension de surface du métal. Une croissance 3d apparaît si  $E_{\text{adh}} \ll \sigma_{\text{M}}$ . Le cas intermédiaire de Stranski-Krastanov est plus compliqué.

### Structure électronique de l'interface métal-oxyde isolant

L'étude de l'adhésion d'un métal épais sur un isolant a commencé dans les années 80. Les expérimentations sur la croissance de ce type de système ont permis de distinguer deux types d'adhésions qui dépendent de la réactivité chimique entre le métal et l'isolant :

- La plupart des contacts entre des métaux et des oxydes stables comme l'alumine sont non-réactifs ou métastables et ont des taux de réaction très bas.
- Dans les autres cas, une véritable réaction chimique a lieu et l'abaissement de l'énergie libre d'interface se transcrit par une forte adhésion du métal qui mouille sur l'isolant.

Bordier et Noguera ont développé un modèle quasi-analytique en 1991, afin de donner les premiers pas vers la compréhension de l'adhésion non-réactive de l'interface métal/isolant [42, 43]. L'isolant est modélisé par un Hamiltonien de liaison forte et le métal par un jellium. L'étude consiste à explorer les coïncidences entre les ondes planes métalliques et les états de l'oxyde dans le gap. La densité des états métalliques induits dans le gap (MIGS) de l'isolant est calculée. Ce sont de nouveaux états issus des ondes évanescents dans l'isolant. Les résultats indiquent que la longueur de pénétration des MIGS est une fraction de la distance entre deux plans voisins de l'interface dans le cas d'un isolant très ionique et que dans le cas d'un semi-conducteur très covalent, la longueur de pénétration des MIGS devient du même ordre de grandeur que la distance entre plans. De plus, le modèle suppose que l'énergie de l'interface métal-isolant possède trois contributions électroniques : l'énergie cinétique, l'énergie électrostatique et l'énergie d'échange-corrélation. Il est montré que ces trois contributions sont principalement conduites par la valeur de

l'énergie de Fermi du métal par rapport à une énergie de référence et par le caractère ionique de l'isolant.

Bordier et Noguera ont étendu la discussion en montrant l'importance de l'interaction métal-cation de surface dans le mode de croissance d'un métal sur isolant [41]. Des calculs furent conduits sur le remplissage des états de métaux tels que Nb, Zr, Mo, Ru et Pd sur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) pour la liaison métal-oxygène. La présence d'orbitales *d* partiellement occupées dans le gap ainsi que le mélange d'états métalliques avec la bande de valence sont communs à ces métaux. Si cette dernière observation est favorable à la formation de liaisons métal-oxygène et à une croissance 2d, le dépôt de métaux issus de numéros atomiques plus élevés favorisent le remplissage des états anti-liants à l'interface. Cette dernière considération implique une croissance tridimensionnelle [39]. Pour les surfaces d'isolants non-polaires, la liaison métal-anion sera d'autant plus forte que l'affinité électronique du métal pour l'anion est grande. Selon la nature de la liaison, un transfert de charge du métal vers l'anion peut se faire. Ces deux phénomènes peuvent être corrélés avec le mode de croissance : plus l'affinité est forte, plus l'étalement du métal sur la surface sera grand. Des arguments similaires furent avancés pour la croissance de Cu, Fe et Cr sur TiO<sub>2</sub> [40].

Bordier et Noguera ont conclu que le transfert de charge obtenu par leur modèle est le résultat de la compétition entre les deux types de liaisons d'interface (métal-cation et métal-anion). Ce modèle suppose que la stoechiométrie de la surface n'a pas de défauts et est non-reconstruite. Une reconstruction, un défaut ou l'adsorption d'une impureté peut induire un état dans le gap.

## Conclusion

Dans cette section, nous avons exposé les différentes caractéristiques des matériaux candidats aux applications énoncées en introduction. Les matériaux polaires ont des propriétés intéressantes qui sont susceptibles d'améliorer la croissance 2d de métaux. Parmi les matériaux à grand gap, les oxydes polaires, dont la structure est restreinte à la structure rocksalt comme MgO(111), présentent des difficultés expérimentales dues à la réactivité de l'oxygène. De plus, l'absence d'états de surface dans les matériaux polaires ne permet pas l'obtention de surfaces semi-conductrices ou isolantes car la surface a un caractère métallique. Les nitrures polaires ont l'avantage de tous présenter des états de surface permettant de fixer le niveau de Fermi et de faire varier le travail de sortie. Ces surfaces sont robustes et relativement bien organisées. En plus d'offrir des possibilités dans l'ingénierie des gaps de bandes, ces états de surface propres à un environnement tétraédrique pourraient jouer un rôle dans la croissance 2d de métaux. Parmi les isolants, l'AlN est le

seul nitrure possédant un grand gap.

Nous avons exposé les modèles théoriques de stabilisation de surfaces polaires. Dans le cas particulier de films épais de l'ordre de 150 nm, aucune observation de stabilisation de surface d'oxyde polaire n'est connue à ce jour. En revanche, les nitrures wurtzite sont des composés iono-covalents à tendance ionique qui sont polaires et peuvent être stabilisés.

Enfin, l'adhésion d'un métal sur isolant est peu étudiée. Bordier et Noguera ont traité l'adhésion non-réactive de métaux épais sur des oxydes car c'est la plus observée expérimentalement. Si la surface de l'oxyde est stable, la croissance de métaux sur ceux-ci sera tri-dimensionnelle. Dans les autres cas, une croissance réactive avec mouillage du métal sur tout l'échantillon est observée. Nous allons voir dans cette thèse que le nitrure d'aluminium offre un troisième cas qui est une croissance réactive bi-dimensionnelle sans mouillage.



# Bibliographie

- [1] Polarity in GaN and ZnO : Theory, measurement, growth, and devices. *Applied Physics Reviews*, 3 :041303, 2016.
- [2] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon. Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 59 :944–946, 1991.
- [3] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis. Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 7 :701–705, 1989.
- [4] R. C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, and J. E. Greene. Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy : Growth kinetics, microstructure, and properties. *J. Appl. Phys.*, 73 :189–204, 1993.
- [5] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura. Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 :L945, 1986.
- [6] Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride : A metastable structure at ambient condition. *J. Appl. Phys.*, 73 :8198–8200, 1993.
- [7] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian. Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. *Phys. Rev. B*, 45 :83–89, 1992.
- [8] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura. Stability of the wurtzite-type structure under high pressure : GaN and InN. *Phys. Rev. B*, 49 :14–21, 1994.
- [9] J. H. Edgar. *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*. INSPEC, Stevenage, UK, 1999.
- [10] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004.

- [11] W. A. Harrison. *Electronic structure and the properties of solids : the physics of the chemical bond*. Dover Publications, Dover, NY, 1989.
- [12] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46 :10086–10097, 1992.
- [13] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond : An Introduction to Modern Structural Chemistry*. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [14] J. C. Phillips. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 42 :317–356, 1970.
- [15] A. García and M. L. Cohen. First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state. *Phys. Rev. B*, 47 :4215–4220, 1993.
- [16] P. W. Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 12 :4977, 1979.
- [17] R. W. Nosker, P. Mark, and J. D. Levine. Polar surfaces of wurtzite and zincblende lattices. *Surf. Sci.*, 19 :291–317, 1970.
- [18] J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 71 :016501, 2008.
- [19] W. A. Harrison. Surface reconstruction on semiconductors. *Surf. Sci.*, 55 :1–19, 1976.
- [20] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop, and R. W. Grant. Polar heterojunction interfaces. *Phys. Rev. B*, 18 :4402–4410, 1978.
- [21] W. A. Harrison. Theory of polar semiconductor surfaces. *J. Vac. Sci. and Technol.*, 16 :1492–1496, 1979.
- [22] C. Noguera. Polar oxide surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :R367, 2000.
- [23] C. Noguera, A. Pojani, P. Casek, and F. Finocchi. Electron redistribution in low-dimensional oxide structures. *Surf. Sci.*, 507–510 :245–255, 2002.
- [24] N. G. Hörmann and A. Groß. Polar Surface Energies of Iono-Covalent Materials : Implications of a Charge-Transfer Model Tested on  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Surfaces. *ChemPhysChem*, 15 :2058–2069, 2014.
- [25] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer Series in Surface Sciences, 2001.
- [26] S. Krukowski, P. Kempisty, P. Strak, and K. Sakowski. Fermi level pinning and the charge transfer contribution to the energy of adsorption at semiconducting surfaces. *J. Appl. Phys.*, 115 :043529, 2014.

- [27] S. Krukowski, P. Kempisty, and P. Strak. Fermi level influence on the adsorption at semiconductor surfaces—ab initio simulations. *J. Appl. Phys.*, 114 :063507, 2013.
- [28] M. Kiguchi, S. Entani, K. Saiki, T. Goto, and A. Koma. Atomic and electronic structure of an unreconstructed polar MgO(111) thin film on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 68 :115402, 2003.
- [29] D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, and H. J. Freund. Polar surfaces of oxides : reactivity and reconstruction. *Surf. Sci.*, 337 :268–277, 1995.
- [30] M. Xue and Q. Guo. Layer-by-layer growth of polar MgO(111) ultrathin films. *J. Chem. Phys.*, 127 :054705, 2007.
- [31] C. Noguera and J. Goniakowski. Polarity in oxide ultrathin films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :264003, 2008.
- [32] C. Noguera and J. Goniakowski. Polarity in Oxide Nano-objects. *Chem. Rev.*, 113 :4073–4105, 2013.
- [33] P. Strak, K. Sakowski, P. Kempisty, and S. Krukowski. Structural and electronic properties of AlN(0001) surface under partial N coverage as determined by ab initio approach. *J. Appl. Phys.*, 118 :095705, 2015.
- [34] J. Goniakowski and C. Noguera. Electronic structure of clean insulating oxide surfaces I. A numerical approach. *Surf. Sci.*, 319 :68–80, 1994.
- [35] J. Goniakowski and C. Noguera. Electronic structure of clean insulating oxide surfaces II. Modifications of the iono-covalent bonding. *Surf. Sci.*, 319 :81–94, 1994.
- [36] C. Noguera. *Physics and chemistry at oxide surfaces*. Cambridge University Press, 1996.
- [37] T. C. Leung, C. L. Kao, W. S. Su, Y. J. Feng, and C. T. Chan. Relationship between surface dipole, work function and charge transfer : Some exceptions to an established rule. *Phys. Rev. B*, 68 :195408, 2003.
- [38] J. Goniakowski and C. Noguera. Microscopic mechanisms of stabilization of polar oxide surfaces : Transition metals on the MgO(111) surface. *Phys. Rev. B*, 66 :085417, 2002.
- [39] K. H. Johnson and S. V. Pepper. Molecular orbital model for metal-sapphire interfacial strength. *J. Appl. Phys.*, 53 :6634–6637, 1982.
- [40] U. Diebold, J. M. Pan, and T. E. Madey. Ultrathin metal films on TiO<sub>2</sub>(110) : metal overlayer spreading and surface reactivity. *Surf. Sci.*, 287 :896–900, 1993.
- [41] G. Bordier and C. Noguera. Theoretical approach to interfacial metal-oxide bonding. *J. Phys. III France*, 4 :1851–1864, 1994.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [42] G. Bordier and C. Noguera. Electronic structure of a metal-insulator interface. *Surf. Sci.*, 251 :457–461, 1991.
- [43] G. Bordier and C. Noguera. Electronic structure of a metal-insulator interface : Towards a theory of nonreactive adhesion. *Phys. Rev. B*, 44 :6361–6371, 1991.

## Chapitre II

# Méthodes numériques

### II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) connaît des applications dans de multiples disciplines de la physique. On la trouve très souvent dans le domaine de la chimie quantique, de la matière condensée et aussi dans la physique des surfaces et interfaces. C'est une des méthodes de calcul utilisant la théorie quantique les plus utilisées depuis les années 80-90, elle permet de connaître la structure électronique dans l'état fondamental présumée exacte de molécules, de matériaux en volume, de surfaces, d'interfaces ou encore de systèmes composés de molécules sur des surfaces. Au cours de ces trente dernières années, les avancées technologiques dans les mémoires des calculateurs, la parallélisation ou la vectorisation des codes ont permis d'accroître la taille et la précision des systèmes décrit par la théorie quantique. Malgré ces améliorations, des erreurs significatives subsistent dans les résultats lorsque les atomes ont, par exemple, des interactions du type Van Der Waals dans les gaz. En revanche, de bons accords avec les données expérimentales sont constatés dans les matériaux en volume. Cette théorie prend sa source dans le modèle de Thomas et Fermi à la fin des années 1920 dont l'idée d'exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de la densité leur est due. Puis l'apport des travaux de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sur la prise en compte des effets complexes de l'échange et de la corrélation électronique achève le formalisme connu à présent.

#### II.1.1 Généralités

L'énergie de l'état fondamental des atomes d'un cristal peut être déterminée par résolution de l'équation de Schrödinger qui, dans le cas de cette thèse, ne dépend pas du temps. De plus, nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer de telle sorte qu'aucune considération relativiste n'est prise en compte. L'équation de Schrödinger

à  $N$  électrons s'écrit

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{II.1})$$

où  $\hat{H}$  est le Hamiltonien du système composé de la somme de trois termes

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

respectivement, l'énergie cinétique, l'interaction avec le potentiel extérieur créé par les noyaux et l'interaction électron-électron.

### Théorème 1

Le théorème le plus pertinent en DFT est celui de Hohenberg et Kohn qui stipule que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons s'écrit comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Il existe alors un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  défini de manière unique [1]. Cette énergie s'écrit

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.2})$$

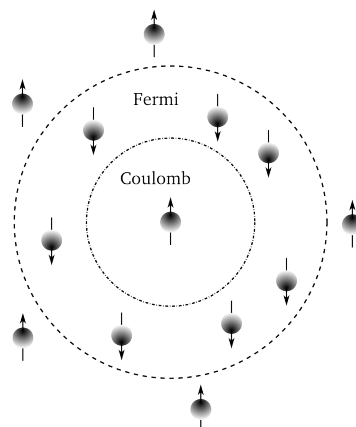
$$\text{avec } F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{II.3})$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$  étant une fonctionnelle dont les deux premiers termes sont respectivement les contributions cinétiques, de Coulomb et du terme d'échange-corrélation. L'intégrale dans l'équation (II.2) représente le potentiel d'interaction entre le noyau et les électrons. Le premier terme de l'équation (II.3) est l'opérateur d'énergie cinétique, le second est le terme répulsif de Coulomb (*i.e.* le terme de Hartree) et traduit l'interaction entre deux densités électroniques. Le terme d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  tient compte de l'influence réciproque de la position instantanée des électrons.

L'échange est un effet dû à l'indiscernabilité des électrons qui sont des fermions et suivent une statistique de Fermi-Dirac. Une fonction d'onde à  $N$  corps construite par produit des fonctions d'ondes à un électron est anti-symétrique vis-à-vis de la permutation des positions d'une paire d'électrons

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Elle est aussi appelée *déterminant de Slater*. L'échange prend sa source du principe d'exclusion de Pauli par une séparation spatiale des électrons de même état quantique (spin, moment cinétique). C'est un effet non-local. Chaque électron possède une région hypothé-



**Figure II.A.** Schéma des trous de Fermi et de Coulomb décrivant l'échange-corrélation qui modifie la densité électronique au sein d'une molécule ou d'un atome.

tique de l'espace appelé trou d'échange (ou de Fermi) interdite aux électrons de même spin. Cet espace contribue à la réduction de l'énergie électrostatique d'une quantité  $E_{\text{échange}}$  qui empêche deux électrons de même spin de se rapprocher indéfiniment. A ce niveau de théorie, nous sommes dans une approximation dite de Hartree-Fock où le système est un ensemble de particules sans interactions évoluant dans un potentiel effectif  $V_{\text{HF}}$  [2]. Cette approximation prend en compte le terme complexe d'échange qui peut être difficilement calculé numériquement. Par la suite, la représentation en terme de trou de Fermi a donné lieu à une simplification de la non-localité du terme d'échange dont Slater en est l'auteur [3, 4].

Dans cette dernière approximation, les électrons de spins opposés peuvent pénétrer le trou d'échange et comme les électrons sont considérés indépendants, le traitement entre paires d'électrons de spins parallèles et opposés pose problème. En d'autres termes, le mouvement de chaque électron n'est pas instantanément corrélé avec celui des autres. Pour prendre en compte la corrélation du mouvement des électrons de spins opposés liés à la charge de répulsion, un hypothétique trou de corrélation (ou de Coulomb) peut être adjoint à chaque électron. Celui-ci a une extension spatiale plus petite que le trou de Fermi en vertu du principe de Pauli. L'énergie de corrélation seule est définie comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock  $E_{\text{HF}} = -\nabla V_{\text{HF}}$

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}.$$

Cette énergie peut être évaluée par des méthodes dites *post Hartree-Fock* comme le traitement perturbatif ou l'interaction de configuration.

Dans le cadre de la DFT, on parle de trou d'échange-corrélation qui modifie la dis-

tribution électronique au sein d'un atome ou d'une molécule. La théorie basique dite de Hartree ne prend en compte ni échange ni corrélation mais est soluble exactement, nous pouvons donc en déduire l'énergie exacte par

$$E_{\text{exacte}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})],$$

$E_{\text{xc}}$  étant inconnue.

### Théorème 2

Le second théorème fondamental de la DFT dit que la fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à  $N$  électrons possède un minimum correspondant à l'énergie de l'état fondamental et à la densité électronique de l'état fondamental [1]

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \min \left\langle F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \right\rangle.$$

Ce théorème utilise le principe variationnel *i.e.* on minimise l'énergie sous la contrainte d'orthogonalité de la base  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  donnant le système d'équations dites de *Kohn-Sham*

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}d^3\mathbf{r}_j + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}_{V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{II.4})$$

pour chaque orbitale  $\psi_i$  appelés orbitales de Kohn-Sham. La résolution de cette équation requiert la connaissance du potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . On peut alors obtenir la densité  $\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$  où le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin et le terme  $f_i$  est l'occupation de l'orbitale  $i$  ( $0 \leq f_i \leq 1$ ). Le potentiel d'échange-corrélation est alors obtenu par différenciation de l'énergie d'échange-corrélation par la densité

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Ce potentiel obtenu est local, il ne dépend pas de la valeur du potentiel en d'autres points de l'espace et est alors égal à  $V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ . Un nouveau potentiel effectif peut être calculé, il dépend de la densité électronique qui elle-même dépend des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$ , le processus est dit *auto-cohérent* [5].

On peut remarquer que la localité du terme d'échange-corrélation rend les équations de Kohn-Sham moins complexes que les équations de Hartree-Fock, pouvant être obtenues par un principe variationnel similaire. Ces dernières comprennent seulement le terme

d'échange non-local qui est difficilement évaluable. Si on connaît la forme exacte de  $E_{xc}$ , alors l'énergie totale du système est bien la valeur propre de l'opérateur hamiltonien de l'équation de Schrödinger et est donc considérée comme exacte. L'approximation se fait sur le choix de l'énergie d'échange-corrélation et du potentiel d'échange-corrélation. Il existe plusieurs fonctionnelles dont le but est de décrire au mieux l'interaction d'échange-corrélation inconnue, le choix dépend du système à étudier.

Les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique, en revanche la somme de leur carré décrit la densité exacte. Le déterminant de Slater construit sur les orbitales de Kohn-Sham n'a donc rien à voir avec la fonction d'onde multi-électronique. Les approximations faites dans les calculs DFT permettent de simuler des systèmes de plus grandes tailles comparé à la méthode de Hartree-Fock.

### II.1.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Ces fonctionnelles comprennent toutes les contributions inconnues du problème à  $N$  corps. Elles incluent les effets d'échange et de corrélation exposés plus haut mais aussi les effets non-classiques dûs à la *self-interaction* et à l'énergie cinétique. Il existe différents degrés d'approximation du potentiel d'échange-corrélation allant du moins précis au plus précis aboutissant à la fonctionnelle exacte.

L'approximation de la densité locale (LDA) est basée sur un gaz d'électrons uniformément réparti dans l'espace. Ce dernier est subdivisé en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est constante

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

La densité d'énergie  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est alors exprimée comme la somme des contributions d'échange et de corrélation. Pour un gaz d'électrons uniforme, l'énergie d'échange est connue de manière exacte. L'énergie de corrélation peut être obtenue par d'autres méthodes comme des méthodes Monte-Carlo. Une expression a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [6]. Cette approximation, bien que ne comportant aucun paramètre empirique, manque globalement de précision. Lorsqu'on utilise ce type de fonctionnelle sans ajout de termes correctifs, il s'agit de calculs *premier principe*.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste à ajouter à la LDA une quantité non-locale qui est le gradient de la densité. Elle prévoit une distribution électronique non-homogène où la plus forte densité électronique est située proche des noyaux atomiques. Cette addition peut être vue comme le développement en série de Taylor au

premier ordre de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique [7]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}.$$

Ces fonctionnelles sont formées à partir de paramètres ajustés sur des données expérimentales avec une grande précision et ne font plus vraiment partie des méthodes premier principe par l'apport de ces données empiriques.

Parmi les fonctionnelles GGA, nous avons employé dans cette thèse la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [8]. Cette fonctionnelle n'utilise pas de données expérimentales et est connue pour sa bonne précision sur un large domaine de systèmes.

### Fonctionnelles hybrides

L'utilisation des orbitales de Kohn-Sham pose problème dans l'application de la DFT en matière condensée. L'un des problèmes les plus connus dans les calculs premier principe est la sous-estimation du gap dans les semi-conducteurs et les isolants, l'erreur pouvant atteindre 50%. Le problème vient de l'absence d'un terme dans les gaps de Kohn-Sham ( $E_g^{xc}$ ) provenant de la discontinuité des dérivés des fonctionnelles d'échange-corrélation [9]. Ce terme est absent par construction de chaque fonctionnelle approximée (LDA, GGA ou autre).

Becke, en 1993, a montré qu'une fraction de l'énergie d'échange exact de Hartree-Fock introduite dans la fonctionnelle premier principe permet une amélioration significative de la précision en DFT. Les fonctionnelles obtenues sont appelées *fonctionnelles hybrides*. Elles sont construites comme une combinaison linéaire de l'échange exact de Hartree-Fock et de différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. Le poids de chaque contribution est ajusté sur des données expérimentales. La fonctionnelle hybride qui connaît le plus de succès est la fonctionnelle B3LYP [10, 11]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_x^{KS} - E_x^{LDA}) + 0.72E_x^{B88} + 0.81E_c^{LYP} + 0.19E_c^{VWM}.$$

$E_x$  dénote l'énergie d'échange et  $E_c$  l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange vient du déterminant de Slater de Kohn-Sham et non celui de Hartree-Fock. Dans le cadre GGA, l'échange est apporté par la fonctionnelle de Becke B88 [12] et la corrélation par celle de Lee-Yang-Parr (LYP) [13]. Une partie du potentiel de Vosko-Wilk-Nusair(VWN) [14] est aussi introduite. Cette fonctionnelle hybride est l'une des plus précises et plus populaire mais très coûteuse en ressources de calcul et inapplicable pour des surfaces.

La fonctionnelle hybride de Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) évalue l'échange de

Hartree-Fock par un potentiel de Coulomb écranté [15]. Elle a l'avantage d'être une des méthodes hybrides les moins coûteuses car l'évaluation de l'échange de Fock est réduite à de petites distances entre électrons. Elle est définie par une fraction de l'échange de Fock  $a$  à séparation entre électrons nulle et d'une échelle de longueur  $\omega^{-1}$  sur laquelle l'échange de Fock courte-portée est calculé

$$E_{xc}^{\text{HSE}} = aE_x^{\text{KS,CP}}(\omega) + (1 - a)E_x^{\text{PBE,CP}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LP}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}},$$

où LP et CP signifient longue portée et courte portée respectivement. L'échange de Hartree-Fock est calculé en utilisant la matrice densité de Kohn-Sham  $\rho_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$E_x^{\text{KS,CP}}(\omega) = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int \frac{\text{erfc}(\omega|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\rho_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}d\mathbf{r}',$$

avec  $\text{erfc}$  la fonction erreur complémentaire et  $\mathbf{r}$  et  $\sigma$  sont respectivement les vecteurs positions et les états de spin des électrons.

### II.1.3 Formalisme des ondes planes

Pour modéliser nos systèmes, nous avons utilisé le code de dynamique moléculaire VASP-5 (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) basé sur la DFT employant des ensembles de bases d'ondes planes combinés avec des pseudo-potentiels issus d'*ondes planes augmentées* (PAW).

#### Les pseudo-potentiels

Le formalisme des pseudo-potentiels utilise le fait que les propriétés chimiques des molécules et des solides sont principalement gouvernées par les électrons de valence. Les électrons situés proches des noyaux, aussi appelés électrons *de cœur*, sont considérés comme chimiquement inertes et leur potentiel associés peut être substitué par un potentiel effectif appelé *pseudo-potentiel*. Ce dernier n'interagit qu'avec les électrons des couches externes qui, quant à eux, peuvent être traités un par un. Le choix d'un pseudo-potentiel doit être basé sur le caractère des liaisons entre atomes du système. Si le potentiel extérieur est remplacé par un pseudo-potentiel, le hamiltonien décrivant les électrons de valence devient un pseudo-hamiltonien et les fonctions d'ondes sont des pseudo-fonctions d'ondes. L'approximation du pseudo-potentiel consiste à considérer les pseudo-fonctions d'ondes comme des fonctions d'ondes. Les pseudo-potentiels à norme conservée sont tels que la norme de la pseudo-fonction d'onde est identique à la norme de la fonction d'onde. Les pseudo-fonctions d'ondes issues de potentiels dits *ultra-doux* n'ont pas la même norme que



la fonction d'onde et ne sont pas orthonormales. Les pseudo-potentiels utilisés aujourd'hui sont séparés en une partie locale et une partie non-locale

$$\tilde{V}_{\text{ext}} = \underbrace{V[\tilde{\rho}]}_{\text{locale}} + \underbrace{\sum_{i,j} |p_i\rangle D_{ij} \langle p_j|}_{\text{non-locale}}.$$

L'indice  $i$  représente l'atome  $i$  ainsi que ses nombres quantiques  $n, l, m$ . La matrice  $D_{ij}$  est diagonale dans le cas de pseudo-potentiels à norme conservée et non-diagonale dans le cas de pseudo-potentiels ultra-doux. La partie locale représente l'interaction de Coulomb entre le cœur (noyau + électrons) et les électrons de valence. La partie non-locale utilise les projecteurs  $p$ .

Lorsque l'on prend tous les électrons en compte dans le calcul, la méthode est dite *tous électrons*. Elle est plus précise mais la condition d'orthogonalité des fonctions d'ondes proches des noyaux rend leur description très coûteuse en ressources numériques. C'est le cas lorsque la base utilisée est non-locale *i.e* n'est pas directement liée aux atomes.

### Les ondes planes

Dans cette thèse nous avons employé le formalisme de Kohn-Sham sur une base non locale d'ondes planes. On a évoqué plus haut les difficultés liées à la description des électrons de cœur par la condition d'orthogonalité. Cette difficulté est d'autant plus grande avec une base d'ondes planes. C'est pourquoi la description de la région proche du noyau par un pseudo-potentiel est plus que recommandée lorsqu'on utilise une base non-locale. Le pseudo-potentiel a pour effet de lisser les fortes variations de potentiel proche du noyau et facilite son développement sur une base d'ondes planes.

Ce formalisme a l'avantage de pouvoir changer aisément d'une représentation dans l'espace réel (où l'opérateur d'énergie potentielle est diagonal) en représentation dans l'espace réciproque (où l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal) par une transformée de Fourier rapide (FFT). Aussi il est simple de contrôler la convergence de la base en exprimant les valeurs propres et les énergies totales en fonction de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  *i.e* la plus grande énergie cinétique d'une onde plane au sein de la base choisie. Contrairement aux bases localisées, les erreurs dues à la superposition des bases n'existent pas.

Enfin, les forces de Hellmann-Feynmann agissant sur les atomes et les contraintes sur la maille unité peuvent être calculées rapidement par la valeur moyenne du Hamiltonien par rapport aux coordonnées.

Les équations de Kohn-Sham sont résolues par le théorème de Bloch qui place des

ondes électroniques dans un potentiel périodique [16]

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

avec la périodicité de la maille  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$  unité dans la fonction d'onde donnée par

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}.$$

Toute fonction périodique du réseau peut s'écrire comme une somme d'ondes planes et le développement en série de Fourier s'écrit

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}},$$

où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  est la transformée de Fourier de  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Le nombre d'ondes planes peut être donné comme une fonction de la coupure en énergie cinétique  $E_{\text{cut}}$  en formant une sphère d'ondes planes  $\frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2} < E_{\text{cut}}$  dans l'espace réciproque. Pour bien décrire les fortes variations de densité électronique au voisinage du noyau, on doit utiliser un grand nombre d'ondes planes. Plus on va vers les éléments lourds de la classification périodique, plus le nombre d'ondes planes doit être conséquent et la description devient difficile.

### Les ondes planes augmentées

Le formalisme des ondes planes augmentées fut initialement introduit par Blöchl [17]. Cela consiste à reprendre le formalisme du pseudo-potentiel tout en ayant une description correcte de la région de cœur [18]. La fonction d'onde tous électrons est alors dérivée à partir de la pseudo-fonction d'onde par une transformation linéaire  $\mathcal{T}$  [17]

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \underbrace{\sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)}_{\mathcal{T}} \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle.$$

Cette transformation n'est effective que dans une région appelée *région d'augmentation* délimitée autour de chaque noyau atomique. Au sein de cette région, on définit une base de fonctions locales décrivant le système tous électrons  $\{\phi_{i,nlm}\}$  où par la suite, l'ensemble des indices sera contracté par l'indice  $i$ . Ces fonctions locales sont choisies comme solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé pour chaque espèce chimique du système. L'autre base  $\{\tilde{\phi}_i\}$  est reliée aux  $\{\phi_i\}$  par  $|\phi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_i\rangle$ . Les  $\tilde{p}_j$  sont des projecteurs restreints dans la région d'augmentation et sont duaux aux pseudo-fonctions d'ondes de base  $\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{p}_j \rangle = \delta_{ij}$ .

La transformation PAW étend le formalisme des pseudo-potentiels en reliant les pseudo-fonctions d'ondes qui sont douces et facile à manipuler aux fonctions d'ondes tous électrons. Elle permet un gain en temps de calcul considérable par rapport à une méthode tous électrons.

## II.2 Calcul des charges

Le calcul des charges par atome fournit des informations sur la nature d'une liaison ou le transfert de charge. Cette quantité est donc essentielle dans les matériaux polaires. Il n'existe cependant pas de "méthode miracle" pour calculer exactement une charge atomique puisque la notion de charge atomique est locale, or pour décrire correctement les phénomènes quantiques, la non-localité doit être prise en compte. Les méthodes de calcul des charges atomiques sont très nombreuses, nous citons dans cette thèse les plus pertinentes. Les approches de calcul de la charge atomique peuvent être divisées en deux classes distinctes. L'une basée sur la représentation des fonctions d'ondes moléculaires utilisant les fonctions de base, l'autre directement basée sur la densité électronique.

### II.2.1 Méthodes des fonctions de base

La définition la plus ancienne de la charge atomique est l'analyse de population de Mulliken [19]. Cette méthode utilise les fonctions de la base sur laquelle la fonction d'onde moléculaire est exprimée. Les orbitales  $\Psi_i(\mathbf{r})$  sont développées sur les fonctions de base  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  centrées sur les atomes  $a$ ,  $\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_{\mu \in a} C_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r})$ . Le nombre total d'électrons  $N_e$  dans la molécule est donné par

$$\begin{aligned} N_e &= \sum_i^{\text{occ}} n_i \int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \\ &= \sum_{a,b} \sum_{\mu \in a, \nu \in b} \sum_i^{\text{occ}} n_i C_{\mu i} C_{\nu i} \int \phi_\mu(\mathbf{r})^* \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ &= \sum_{a,b} \sum_{\mu \in a, \nu \in b} \mathbf{D}_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \end{aligned}$$

avec  $\mathbf{D}_{\mu\nu}$  la matrice densité définie par  $\mathbf{D}_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}$ ,  $n_i$  désignant la population de l'orbitale  $i$ .  $S_{\mu\nu}$  est l'intégrale de recouvrement entre  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  et  $\phi_\nu(\mathbf{r})$ . La population nette de Mulliken des fonctions de base est donnée par les éléments diagonaux  $\mathbf{D}_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$ . La population brute de Mulliken  $Q_\mu$  des fonctions de base est donnée par

$$Q_\mu = \mathbf{D}_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{1}{2} (\mathbf{D}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + \mathbf{D}_{\nu\mu} S_{\nu\mu}). \quad (\text{II.5})$$

On peut en déduire simplement la charge atomique de Mulliken pour l'atome  $a$  par sommation des  $Q_\mu$  sur les fonctions de base

$$Q_a^{\text{Mul}} = Z_a - \sum_{\mu \in a} Q_\mu,$$

avec  $Z_A$  le numéro atomique de l'atome  $a$ . L'adjonction de la moitié de la population de recouvrement totale dans l'équation (II.5) ne tient pas compte des différences en électro-négativité entre deux atomes. De plus, cette approche ne converge pas avec l'augmentation de la taille de la base. Plusieurs raffinements ont été proposés pour résoudre le problème associé aux charges atomiques basées sur des fonctions de base centrées sur les atomes [20, 21]. La plus importante étant l'analyse de population naturelle (NPA) développée par Reed *et al.*[22].

### II.2.2 Méthodes de la densité électronique

La seconde classe de méthode basée sur la densité électronique comprend plusieurs approches. La méthode de Hirshfeld utilise la densité électronique de la molécule et celle d'une promolécule<sup>1</sup> fictive [23]. La densité électronique dans la promolécule est définie comme la somme sur les densités atomiques  $\rho_b$  de l'état fondamental des atomes  $b$

$$\rho^{\text{pm}}(\mathbf{r}) = \sum_b \rho_b(\mathbf{r}).$$

La densité électronique de la molécule réelle  $\rho_{\text{mol}}$  est distribuée sur les atomes  $a$  dans les mêmes proportions que les densités atomiques  $\rho_a(\mathbf{r})$  qui contribuent en ce point à la promolécule

$$\rho_a^{\text{mol}}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\rho_a(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pm}}(\mathbf{r})} \right) \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}).$$

La charge atomique de Hirshfeld  $Q_a^{\text{Hir}}$  est alors obtenue en soustrayant l'intégrale de la densité associée à l'atome  $a$  à la charge du noyau  $Z_a$

$$Q_a^{\text{Hir}} = Z_a - \int \frac{\rho_a(\mathbf{r})}{\rho^{\text{pm}}(\mathbf{r})} \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

Cette méthode a l'avantage de tenir compte de la taille caractéristique d'un atome.

La méthode de Richard F. W. Bader est de même basée sur la densité électronique dans l'espace réel  $\rho(\mathbf{r})$  [24]. Elle utilise la topologie de la densité électronique pour définir un domaine atomique. La première étape consiste à localiser les points où la densité de

---

1. Système de référence idéal dans lequel les atomes n'interagissent pas et sont gelés dans leur positions réelles.

charge est minimale ( $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ ) le long d'un chemin décrivant une liaison ainsi que les maxima dans la direction normale à la liaison. Les minima sont alors utilisés pour déterminer les surfaces de flux nul. Ce sont ces surfaces qui divisent la molécule en régions atomiques. L'intégrale de la densité électronique au sein d'un volume appelé *volume de Bader*  $\Omega_B$  donne la charge assignée à cet atome

$$Q_a^{\text{Bad}} = Z_a - \int_{\Omega_B} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

Dans cette thèse, nous étudions un matériau polaire dont l'étude des charges plan par plan est primordiale. Le partitionnement de Bader est le mieux adapté pour notre étude, notamment pour la détermination précise de la séparation de la densité de charge entre plans atomiques selon la direction de polarisation.

Il existe une définition plus récente de la charge atomique basée sur l'intégration de la densité de charge sur un volume appelé cellule de Voronoi  $\Omega_V$  [25, 26]. Cette approche s'intéresse au changement de la densité électronique  $\rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^{\text{pm}}(\mathbf{r})$  partant de la superposition des densités atomiques vers la densité finale de la molécule. Elle décrit donc la déformation de la densité électronique. La charge atomique de Voronoi s'écrit

$$Q_a^{\text{Vor}} = - \int_{\Omega_V} \rho^{\text{def}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

La méthode de Bader requiert une étude de convergence de la charge par rapport à la finesse de la grille FFT sur laquelle s'effectue la transformée de Fourier rapide. Les matériaux polaires introduits dans le chapitre précédent nécessitent une analyse des charges atomiques et une évaluation du transfert de charge. La méthode de Bader est bien adaptée à cette étude. Cependant, la distribution de charges dans des matériaux présentant un dipôle macroscopique, comme ceux étudiés dans cette thèse, engendre des effets indésirables que nous allons décrire.

### II.2.3 Corrections dipolaires

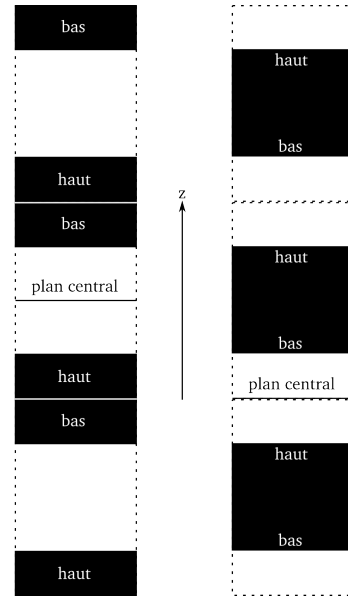
Les calculs pour lesquels la maille considérée n'est pas neutre ou contient un grand moment dipolaire posent problème du fait de la périodicité de la cellule. Un grand dipôle associé à des conditions aux bords périodiques engendre des énergies qui ne sont pas correctes et convergent très lentement en fonction de la taille  $L$  de la maille. VASP est capable de corriger ces erreurs en utilisant une correction dipolaire [27, 19]. Lorsque celle-ci est activée, un potentiel électrostatique linéaire est ajouté au potentiel local et corrige les erreurs introduites par la périodicité de la maille. Les principales erreurs sur les forces sont de même corrigées. Néanmoins, l'application de la correction dipolaire ralentit la

convergence des énergies.

Cet aspect nous a forcés à conduire nos calculs de surface selon un modèle dit *slab* dans lequel le centre du vide coïncide avec le centre de la maille comme illustré sur la figure ci-contre (à gauche). La maille périodique selon la direction  $z$  de correction dipolaire, est représentée par des pointillés. Le dipôle  $p$  est défini par

$$p = \int (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{cent}}) \rho_{\text{ions+val}} \mathbf{r} \, d\mathbf{r},$$

avec  $R_{\text{cent}}$  la position du centre du dipôle.



Ces corrections sont utiles lorsqu'on s'intéresse au potentiel local dans le vide au voisinage de la surface. Typiquement dans l'évaluation du travail de sortie de l'électron qui est traité au chapitre IV.

La DFT est un outil très puissant qui, si la bonne fonctionnelle est utilisée, permet de décrire correctement la structure atomique de l'état fondamental d'un système ainsi que sa structure électronique. Nous avons passé en revue un certain nombre de phénomènes d'ordre chimique et électrostatique qui sont importants pour les nitrures polaires. La DFT est capable de reproduire tous ces phénomènes dans la limite de la description de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Des précautions sont à prendre lorsque le système présente un moment dipolaire macroscopique.



# Bibliographie

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [2] R. Evarestov. *Quantum Chemistry of Solids - The LCAO First Principles*. Springer.
- [3] J. C. Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, 81 :385–390, 1951.
- [4] J. C. Slater. Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation. *Phys. Rev.*, 82 :538–541, 1951.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [6] S. H. Vosko and L. Wilk. Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals. *Phys. Rev. B*, 22 :3812–3815, 1980.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54 :16533–16539, 1996.
- [9] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy. Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. *Phys. Rev. B*, 53 :3764–3774, 1996.
- [10] A. D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98 :1372–1377, 1993.
- [11] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [12] A. D. Becke. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, 1988.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [13] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 :785–789, 1988.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58 :1200–1211, 1980.
- [15] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, 118 :8207–8215, 2003.
- [16] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.
- [17] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, 1994.
- [18] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999.
- [19] R. S. Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23 :1833–1840, 1955.
- [20] K. E. Edgecombe and R. J. Boyd. Atomic orbital populations and atomic charges from self-consistent field molecular orbital wavefunctions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83 :1307–1315, 1987.
- [21] S. Huzinaga, Y. Sakai, E. Miyoshi, and S. Narita. Extended Mulliken electron population analysis. *J. Chem. Phys.*, 93 :3319–3325, 1990.
- [22] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83 :735–746, 1985.
- [23] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoret. Chim. Acta*, 44 :129–138, 1977.
- [24] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon press edition, 1990.
- [25] G. F. Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs. *Reine Z. Angew. Math.*, 134 :198–287, 1908.
- [26] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, and E. J. Baerends. The Carbon-Lithium Electron Pair Bond in  $(\text{CH}_3\text{Li})_n$  ( $n = 1, 2, 4$ ). *Organometallics*, 15 :2923–2931, 1996.
- [27] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 51 :4014–4022, 1995.

- [28] J. Neugebauer and M. Scheffler. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B*, 46 :16067–16080, 1992.

## BIBLIOGRAPHIE

---

## Chapitre III

# Reconstruction $(2 \times 2)$ de l'AlN(0001)

### III.1 AlN

À 300 Kelvin (K), le nitrure d'aluminium (AlN), de structure cristalline wurtzite, a le plus grand gap direct (6,2 eV) parmi les semiconducteurs III-V [1]. Ce matériau de synthèse possède de plus des propriétés uniques comme une faible densité, une grande rigidité et une grande constante piezoélectrique [2]. La mobilité des électrons y est de  $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et celle des trous  $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La conductivité électrique est de  $10^{-11}$ – $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Son point de fusion se situe à 3023 K entre 100 et 500 atm d'hydrogène et sa conductivité thermique est de  $2,85 \text{ W cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Les composants basés sur l'AlN pourraient avoir une conductivité thermique plus de deux fois plus élevée que le nitrure de gallium (GaN) et nécessiteraient donc moins de systèmes refroidisseurs. C'est un atout majeur dans les applications destinées à l'électronique de puissance. Actuellement, le GaN est le candidat de choix pour remplacer le silicium dans de tels composants car il possède une conductivité thermique de  $1,3 \text{ W cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Les techniques d'élaboration de films minces épitaxiés du nitrure d'aluminium sont

- le dépôt chimique en phase vapeur
- le dépôt par ablation laser impulsif
- la pulvérisation cathodique
- le dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition, ALD)
- l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

La phase la plus stable de l'AlN est du type wurtzite et possède le groupe d'espace  $P6_3mc$ . La technique expérimentale utilisée au CEMES pour la croissance du nitrure d'aluminium est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) avec un gaz d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )

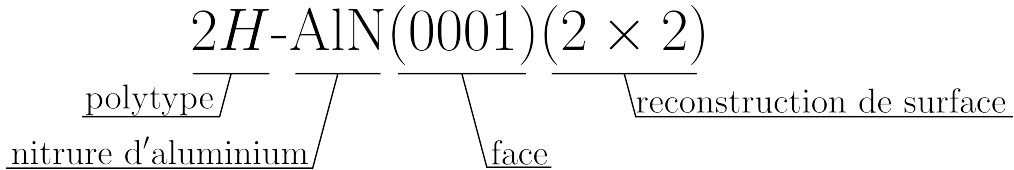
comme précurseur azoté. Le bâti MBE est équipé d'un canon à diffraction par réflexion d'électrons de hautes énergies (RHEED). L'énergie utilisée ici est de 15 keV. L'incidence rasante du faisceau fait apparaître des raies de diffraction caractéristiques de la surface pendant la croissance. Cet instrument permet donc de caractériser les reconstructions de surface en temps réel. Le substrat utilisé pour la croissance des couches minces d'AlN est le 4H-SiC. La surface est reconstruite  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  avant le début de la croissance de l'AlN [4]. Le nitrure est déposé en formant une couche variant entre cent et deux-cent nanomètres d'épaisseur à une vitesse de croissance de  $10 \text{ nm h}^{-1}$ .

Du fait du grand gap que possède l'AlN, aucun courant tunnel n'a été détecté lors de mesures par microscopie à effet tunnel (STM). Les images de microscopie à force atomique en mode non-contact (nc-AFM) réalisées à température ambiante ont permis d'atteindre la résolution atomique sur l'AlN(0001). Cependant, ce microscope nous renseigne peu sur les propriétés électroniques de surface. La technique du microscope à sonde de Kelvin pourrait permettre de mesurer des quantités telles que le travail de sortie des électrons [5, 6, 7, 8]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) peut être utilisée en combinaison avec les résultats expérimentaux sur l'AlN pour une meilleure compréhension des propriétés de surface. Notamment sur le fait que la surface ne doit pas avoir d'états conducteurs afin d'éviter les courants de fuite dans les dispositifs décrits en introduction.

Ce chapitre décrit les étapes de calculs qui ont permis de déterminer par DFT les reconstructions de surface les plus probables compte tenu des conditions expérimentales, ainsi que leurs structures de bandes. De plus, l'évaluation de la distribution de charge confirme la manière dont le système établit la charge de surface compensatrice nécessaire à sa stabilisation.

### III.1.1 AlN(0001)

Les variations d'empilement dans l'AlN wurtzite constituent les différents polytypes. La nomenclature (Fig. III.A.) décrivant ces derniers se compose d'un chiffre et d'une lettre. La lettre désigne le type d'empilement, *H* pour hexagonal, *C* pour cubique et *R* pour rhomboédrique. Le chiffre indique le nombre de bi-couches contenues dans la maille élémentaire.



**Figure III.A.** Nomenclature de Ramsdel pour le nitrure d'aluminium.

Les empilements  $2H$ -AlN et  $4H$ -AlN sont exposés Fig III.B. La maille élémentaire composée de 4(8) atomes pour  $2H(4H)$ -AlN apparaît en rouge sur la figure. La matrice de passage des coordonnées hexagonales vers les coordonnées cartésiennes et les coordonnées réduites correspondantes pour les empilements  $2H$ -AlN et  $4H$ -AlN sont

$$\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{a} \end{pmatrix}_{2H} \begin{cases} \text{Al}_1(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}(1+(-1)^n)) \\ \text{N}_1(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u) \\ \text{Al}_2(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}) \\ \text{N}_2(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+u) \end{cases} \quad \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2c}{a} \end{pmatrix}_{4H} \begin{cases} \text{Al}_1(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}), \text{N}_1(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{u}{2}) \\ \text{Al}_2(1, 0, \frac{1}{2}), \text{N}_2(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} + \frac{u}{2}) \\ \text{Al}_3(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}), \text{N}_3(1, 0, \frac{1+u}{2}) \\ \text{Al}_4(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1), \text{N}_4(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} + \frac{u}{2}) \end{cases}$$

où dans le cas de l'AlN le paramètre interne  $u = 0.382$  et  $n = \{0, 1\}$  dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ . Selon la norme cristallographique imposant l'atome le plus lourd à l'origine, le cas  $n = 0$  correspond au clivage de la face  $(000\bar{1})$  terminée azote et le cas  $n = 1$  donne le clivage de la face  $(0001)$  terminée azote. Les deux autres cas peuvent être générés par inversement des espèces atomiques.

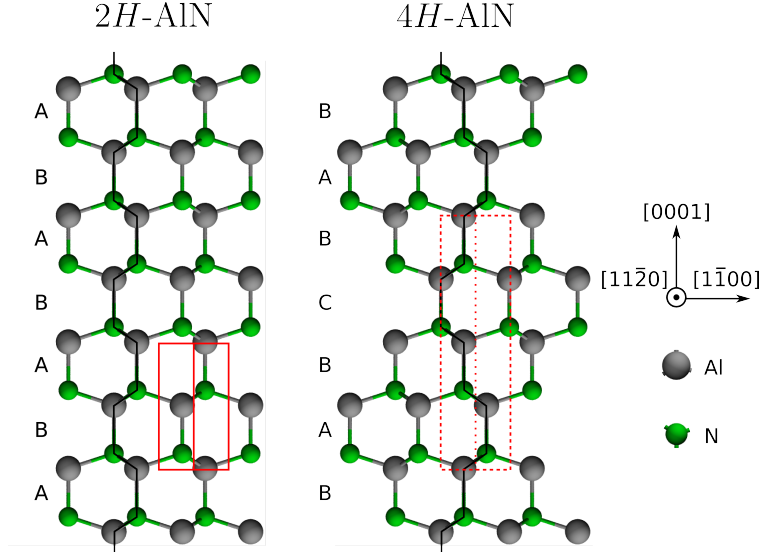


Figure III.B. Représentation des polytypes  $2H$  et  $4H$  de l'AlN.

La terminaison d'une surface n'est pas triviale car selon l'endroit où le cristal est clivé, l'énergie de surface peut être très différente selon l'empilement de terminaison. Le phénomène est d'autant plus complexe avec un matériau polaire dont l'empilement est une succession de plans alternativement chargés positivement et négativement. Comme l'aluminium possède trois électrons de valence et l'azote cinq, ces deux atomes sont dans une coordination tétraédrique avec quatre liaisons par atome dans la maille wurtzite. Pour

la face (0001) terminée aluminium, un atome d'aluminium réalise trois liaisons covalentes avec ses azotes voisins du plan inférieur. L'hybridation  $sp^3$  impose une quatrième liaison dite *pendante* directionnelle et orientée en direction du vide. Si on applique ce même raisonnement à la face (0001) terminée azote, celle-ci présenterait alors trois liaisons pendantes et peut être considérée comme instable. Il en va de même pour la face (000 $\bar{1}$ ) terminée aluminium. Seules les faces (0001) terminée aluminium et (000 $\bar{1}$ ) terminée azote sont à étudier. Ces deux surfaces sont dites stœchiométriques, c'est à dire qu'elles sont terminées par l'une des deux espèces (ici Al ou N) avec une position initiale similaire à celle dans la maille en volume. Elles ont elles-mêmes de grandes chances d'être instables du point de vue électrostatique car l'AlN(0001) est polaire et aucune surface polaire purement stœchiométrique non hydrogénée n'a été observée à ce jour.

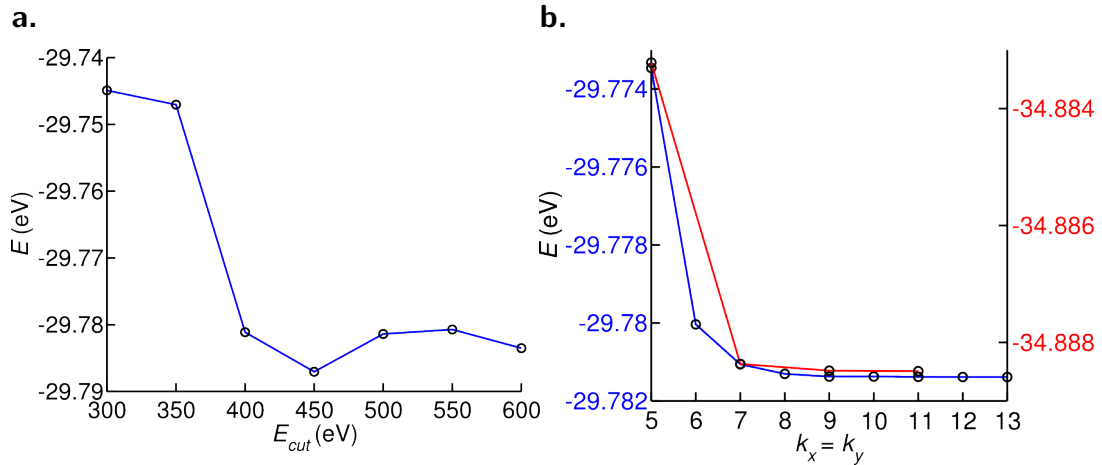
À ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas savoir quelle terminaison est la plus stable. Des calculs *ab-initio* permettent d'obtenir les énergies de différentes surfaces reconstruites possibles et de déduire un diagramme de phase correspondant à ces surfaces et à nos conditions expérimentales. Plusieurs calculs pour trouver la reconstruction la plus stable ont été réalisés en considérant les phases non hydrogénées [9, 10].

Les conditions expérimentales relatives à la croissance par épitaxie utilisent des atmosphères riches en hydrogène ( $H_2$  ou  $NH_3$ ). C'est pourquoi des calculs sur des phases hydrogénées furent effectués pour expliquer les résultats expérimentaux impliquant des techniques MBE et MOVPE sur GaN [11] et MOVPE sous haute pression de  $H_2$  [9]. Nous présentons donc ici le calcul du diagramme de phase des reconstructions possibles de l'AlN(0001) correspondant à nos conditions expérimentales *i.e.* MBE sous atmosphère  $NH_3$ .

## III.2 Calculs préliminaires

Une série de paramètres structuraux sont à déterminer pour décrire le système. Pour cela, une étude de la convergence de ceux-ci par rapport à l'énergie totale est requise. Le paramètre de maille de l'AlN dans son environnement en volume doit être déterminé avec un écart minimal par rapport aux données expérimentales mais aussi de telle sorte qu'il corresponde au minimum d'énergie de l'état fondamental. Pour aboutir à une bonne description des paramètres structuraux nous devons employer une fonctionnelle de la densité qui rende compte du caractère iono-covalent de la liaison AlN. La fonctionnelle PBE est peu coûteuse en temps de calcul et a déjà prouvé son efficacité dans la recherche de bons paramètres structuraux des cristaux en comparaison à l'expérience. En revanche, pour le calcul de la structure électronique des semi-conducteurs III-V, cette fonctionnelle ne sera pas appropriée car elle sous-estime le gap ainsi que la dispersion des bandes d'énergie.

Toujours dans le souci d'un coût en calcul moindre, nous avons choisi de tester la fonctionnelle hybride HSE06 pour ajuster le gap. Le critère de convergence sur l'énergie totale est atteint lorsque la différence en énergie entre deux itérations successives est inférieure à  $10^{-8}$  eV. La dimension de la base d'ondes planes doit être suffisamment grande pour que l'énergie de l'état fondamental soit déterminée au meV près. Chaque pseudo-potentiel des atomes a une gamme d'énergie qui permet de connaître le nombre d'ondes planes requises pour décrire l'atome isolé. La coupure en énergie cinétique des électrons  $E_{\text{cut}}$  pour l'azote est situé à 400 eV et l'aluminium à 240 eV. Dans le cas des solides, une coupure en énergie  $E_{\text{cut}}$  plus élevée est nécessaire pour décrire le matériau. Comme l'augmentation de la taille de la base fait augmenter le temps de calcul, le paramètre  $E_{\text{cut}}$  contrôlant le nombre d'ondes planes doit être soigneusement étudié. La méthode d'élargissement pour la température des électrons au cours des cycles auto-cohérents utilisée est celle du tétraèdre avec corrections de Blöchl. Un maillage dans l'espace réciproque de  $11 \times 11 \times 7$  a été choisi pour l'étude de ce paramètre. La figure III.C.a. montre qu'une coupure en énergie



**Figure III.C.** Convergence de l'énergie totale : a. par rapport à  $E_{\text{cut}}$  et b. par rapport à  $k_x = k_y$ . Ici  $k_z = ak_x/c$

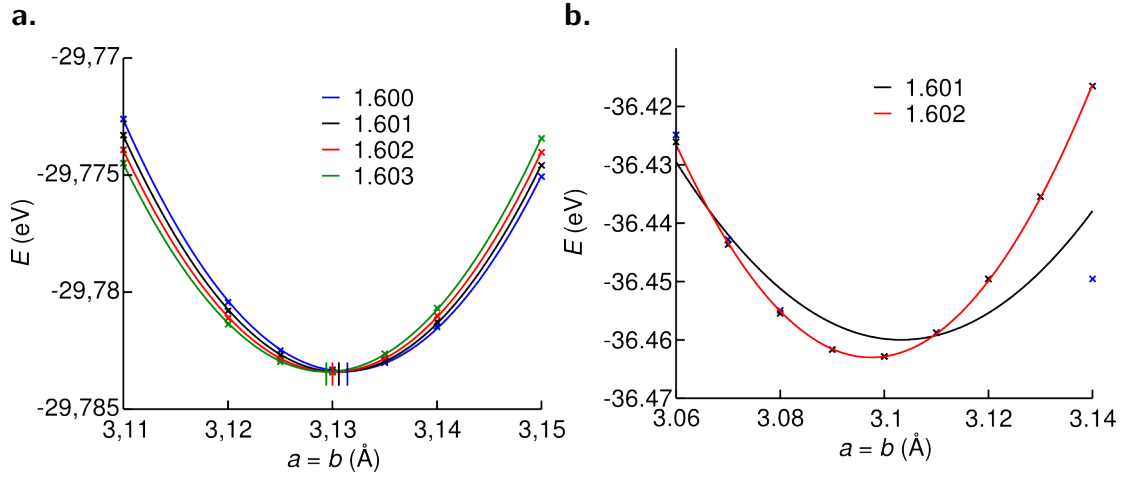
de 500 eV est acceptable et III.C.b. indique qu'un maillage de  $8 \times 8 \times 5$  points  $k$  est requis pour converger vers l'état fondamental pour la fonctionnelle PBE (bleu), et  $7 \times 7 \times 4$  pour la fonctionnelle HSE06 (rouge).

### III.2.1 AIN en volume

Le calcul du paramètre de maille peut maintenant être réalisé en fixant le paramètre interne  $u$  à sa valeur expérimentale. Pour une valeur de  $c/a$  donnée, un balayage du paramètre  $a$  est réalisé et un graphe de l'énergie en fonction du volume de la cellule de la



maille est montré sur la figure III.D. L'approximation locale de la densité (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la fonctionnelle PBE permettent de trouver un paramètre de maille  $a = b$  pour un paramètre  $u$  et une valeur de  $c/a$  proche des valeurs expérimentales. Les différentes valeurs des paramètres structuraux sont rassemblées dans



**Figure III.D.** Convergence du paramètre de maille  $a$  pour différentes valeurs de  $c/a$ . a. Pour PBE, la position des minima est dénotée par une barre verticale. b. pour HSE06.

le tableau III.1. Le paramètre  $c$  est affiné en étudiant  $E = f(c)$  à  $a$  fixé. Les fonctionnelles

	$a$ (Å)	$c/a$	$u$
LDA [12]	3,099	1,604	0,381
LDA [13]	3,112	1,605	0,381
exp [14]	3,112	1,601	0,382
LDA [4]	3,091	1,603	0,382
PBE [4]	3,130	1,602	0,382
HSE06	3,097	1,602	0,382

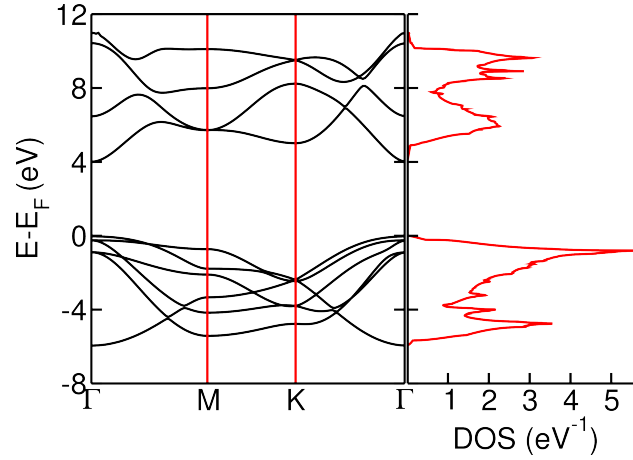
**Table III.1** Paramètres structuraux de l'ALN(0001) calculés dans le cadre LDA et GGA-PBE et comparaison avec les précédents résultats et l'expérience (exp).

PBE et HSE06 donnent de très bons résultats en accord avec l'expérience ( $< 1\%$ ).

### Structure de bande

La structure de bande est calculée dans les directions parallèles au plan  $(x, y)$  à savoir  $\Sigma(\Gamma M)$ ,  $T(MK)$  et  $\Lambda(K\Gamma)$  ainsi que la densité d'états correspondante. Ce calcul est effectué avec un total de 136 points  $k$  partagés entre les points de haute symétrie. La

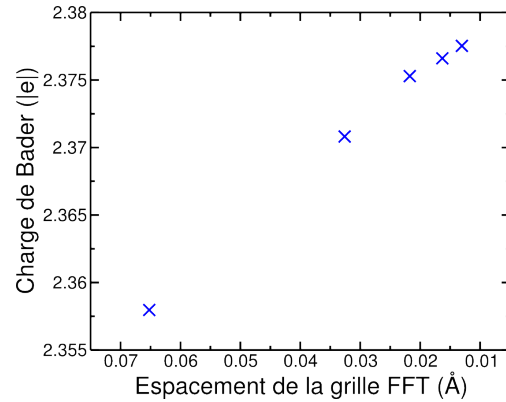
figure III.E. montre un gap de bande de 4 eV sous-estimé avec la fonctionnelle PBE.



**Figure III.E.** Structure de bande dans les directions  $\Sigma$ ,  $T$  et  $\Lambda$  respectivement et la densité d'états correspondante

### Charge atomique

Nous continuons notre étude sur les convergences préliminaires en s'intéressant à celles de la charge de Bader en volume pour les paramètres de maille PBE déterminés plus haut en fonction de la densité de la grille FFT [15]. En prévision de calculs effectués sur des plus grandes mailles, nous nous limiterons à un espace entre nœuds de la grille FFT de 0,0163 Å que nous garderons pour la suite lors de calculs de la charge de Bader. D'après la figure ci-contre, la charge de Bader pour la maille volumique est  $q_B = 2,376 |e|$  ce qui correspond à une précision de 0,001  $|e|$ .



Cette valeur de  $q_B = 2,376 |e|$  fluctue selon le rapport  $c/a$  de la maille volumique et selon la fonctionnelle choisie. L'occupation au sein du volume de Bader d'un atome d'aluminium est de 0,623  $|e|$  et de 7,377  $|e|$  pour un atome d'azote. L'azote étant bien plus électronégatif que l'aluminium, le transfert de charge a lieu de l'aluminium vers l'azote et les cinq électrons de ce dernier sont inclus dans son volume de Bader. La quantité d'électrons provenant d'un atome d'aluminium se retrouvant dans le volume de Bader

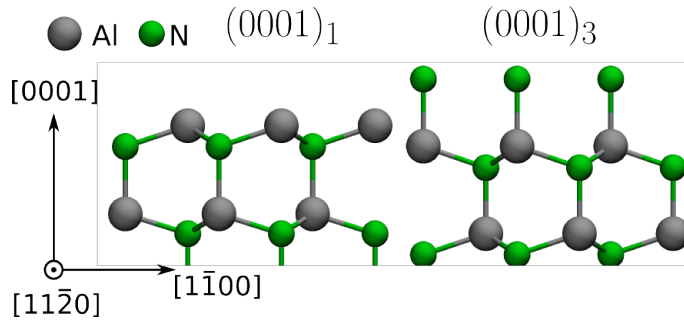
d'un atome d'azote est  $5 + 4\Delta = 7,377$  soit  $\Delta = q_B/4 = 0,594 |e|$  si on considère que la charge atomique est répartie équitablement sur les quatre liaisons.

### III.2.2 Surfaces $\langle 0001 \rangle$ d'AlN

Dans cette partie, nous proposons de vérifier les arguments de stabilité énoncés au chapitre I dans le cas de l'AlN(0001) et de vérifier quelle terminaison (azote ou aluminium) est la plus stable. L'énergie de surface  $\sigma$  est donnée par la relation

$$\sigma = \frac{1}{2} \left( E_{\text{slab}} - \frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}} E_{\text{bulk}} \right) \quad (\text{III.1})$$

où  $E_{\text{slab}}$  est l'énergie par atome d'un élément de volume (slab) possédant une symétrie d'inversion comprenant la relaxation des deux faces du slab.  $E_{\text{bulk}}$  est l'énergie totale de la maille élémentaire en volume. La direction  $\langle 0001 \rangle$  étant polaire, la face inférieure du slab n'a pas la même terminaison que la face supérieure. De plus, la maille élémentaire ne possède pas de symétrie d'inversion. Nous ne pouvons calculer ni énergie de surface ni constante de Madelung 2D (voir annexe A) mais deux énergies de clivage, chacune correspondant aux faces  $(000(-1)^n)$  terminées N pour  $n = \{0, 1\}$ . La relaxation des deux faces a été faite par la méthode du gradient conjugué [16]. Les positions des ions ont été optimisées jusqu'à ce que les forces entre ceux-ci soient inférieures à  $10^{-2} \text{ eV \AA}^{-1}$ . La méthode d'élargissement pour adoucir les changements abruptes de la statistique de Fermi-Dirac employée pour la relaxation est celle de Methfessel-Paxton du premier ordre. Un élargissement  $\sigma_{\text{MP}} = 0,05$  a été choisi tel que le coût en calcul soit acceptable et l'occupation des bandes entière.



**Figure III.F.** Représentation des deux faces considérées pour le calcul de l'énergie de surface.

Un film de dix monocouches, correspondant à cinq répliques de la maille  $2H$  en volume selon la direction parallèle à  $c$ , a été utilisé pour les deux orientations. Une couche de vide d'une épaisseur de  $20.056 \text{ \AA}$  correspondant à  $4c$  sépare les deux faces des slabs par périodicité de la cellule dans la direction  $[0001]$ . Ce choix est justifié par le fait que les

résultats convergent bien malgré la contribution dipolaire créé par le dipôle de l'AlN. Au cours de l'optimisation, seules les deux premières couches de chaque face sont autorisées à relaxer, les autres sont contraintes aux positions du bulk. L'équation (III.1) est valide dans le cas où les deux surfaces sont équivalentes comme par exemple la relaxation des surfaces  $(11\bar{2}0)$  et  $(1\bar{1}00)$  des III-nitrures. Dans le cas des surfaces polaires, seule la différence en énergie peut être comparée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2. et sont en accord avec les résultats précédents mais systématiquement plus

$\sigma$ (meV Å <sup>-2</sup> )	$(1\bar{1}00)$	$(11\bar{2}0)$	$(0001)_3$	$(0001)_1$
LDA [17]	175	187	602	271
PBE	133	138	421	187

**Table III.2** Énergies des différentes surfaces étudiées. Dans les deux dernières, l'indice correspond au nombre de liaisons cassées pour un clivage donné.

bas[17]. Cet écart peut être dû à l'emploi d'un potentiel d'échange-corrélation différent. Le clivage noté  $(0001)_1$  est énergétiquement plus favorable. Il correspond à une liaison cassée par rapport à la maille 3D bulk. En revanche, le clivage correspondant à trois liaisons brisées noté  $(0001)_3$  est le plus instable. Ce résultat n'est pas surprenant car lors d'un clivage, la section se fera selon l'empilement le moins compact.

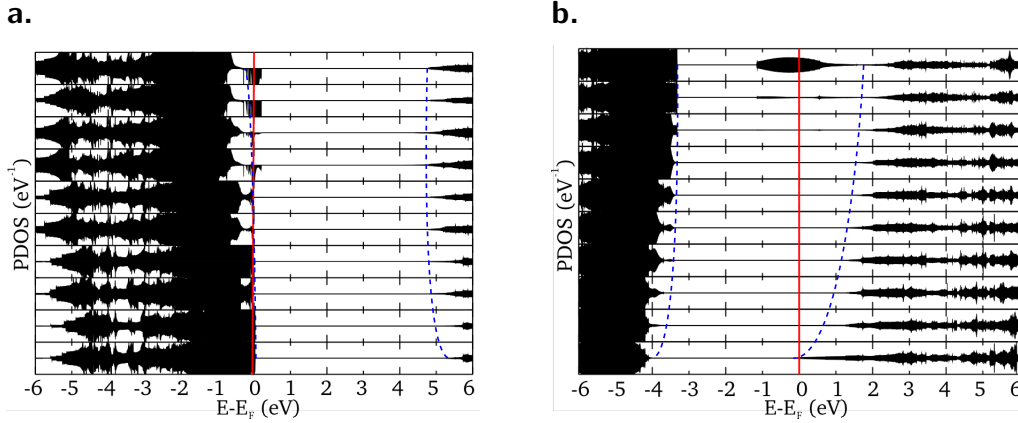
### États de surface

Nous avons repris cinq mailles élémentaires empilées correspondant à dix bi-couches selon la direction polaire pour les calculs de densité d'états. Pour sélectionner les deux terminaisons  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  nous avons passivé :

- l'azote d'un côté du film avec un atome de pseudo-hydrogène ayant  $0,75 |e|$  afin d'étudier la liaison pendante de la face terminée Al,
- l'aluminium d'un côté du film avec un atome de pseudo-hydrogène ayant  $1,25 |e|$  afin d'étudier la liaison pendante de la face terminée N.

Le choix de la charge des atomes de pseudo-hydrogène est traité dans la section III.3.1 Ces atomes permettent de limiter considérablement l'interaction entre les mailles due à la périodicité selon  $z$  et donc améliorent la convergence des itérations électroniques du schéma auto-cohérent. Nous avons effectué un calcul polarisé en spin afin de tenir compte d'une éventuelle brisure de symétrie de spin pour les atomes de terminaison. Ces deux systèmes ont été relaxés selon la même méthode et les mêmes paramètres que précédemment.

Les calculs des densités d'états projetées couche par couche sont reportés figure III.G.a. et figure III.G.b. Les bords de bandes sont schématisés par des lignes bleues en pointillés.



**Figure III.G.** *a. Densité d'états projetée couche par couche de la surface (000 $\bar{1}$ ), le niveau de Fermi est épinglé sur le haut de la bande de valence. b. Densité d'états projetée couche par couche de la surface (0001), le niveau de Fermi croise un état qui disperse sur 2 eV et situé entre la bande de conduction et le milieu du gap.*

La surface terminée azote (000 $\bar{1}$ ) voit son niveau de Fermi croiser un état localisé et polarisé en spin proche de la bande de valence. La densité d'état de ce dernier est grande, ce qui rend la surface ferromagnétique et instable. La face (0001) indique une dispersion des états de l'aluminium de 2 eV située proche de la bande de conduction. Le croisement du niveau de Fermi avec ces états provenant des liaisons pendantes de l'aluminium indiquent un remplissage partiel des bandes de celles-ci. Cette surface est très proche de ce que serait un semi-conducteur dont l'état de surface est causé par l'interaction entre électrons non-appareillés dans les liaisons pendantes des atomes d'aluminium de surface. Ceci provoque un recouvrement d'orbitales entre atomes d'aluminium qui confère à cette surface un caractère métallique. La face (0001) est hypothétiquement plus stable que la face (000 $\bar{1}$ ).

Dans les oxydes semi-conducteurs II-VI, les liaisons pendantes contiennent 0,5  $|e|$  sur le cation et 1,5  $|e|$  sur l'anion. Dans les nitrures semi-conducteurs III-V, les liaisons pendantes contiennent 0,75  $|e|$  sur le cation et 1,25  $|e|$  sur l'anion. Les surfaces stœchiométriques (0001) ou (000 $\bar{1}$ ) de ces derniers ont des liaisons pendantes plus proches de la mono-valence que dans les oxydes. De plus, un matériau à géométrie tétraédrique a tendance à faire apparaître plus facilement des états dans le gap qu'un matériau à géométrie octaédrique. Les états de surface issus de ces deux considérations mènent à un excès de trous sur la face terminée azote et un excès d'électrons sur la face terminée aluminium.

De manière générale, le premier critère de stabilité  $\sigma_S = \sigma/4$  est satisfait, ce qui assure la convergence des calculs DFT. Le deuxième critère sur l'annulation du potentiel moyen à l'intérieur impose au système une certaine épaisseur critique pour laquelle les calculs convergent. Ceci est dû à la mauvaise compensation de la divergence électrostatique pour

des films trop minces ( $< 5$  couches) [21]. Typiquement nous avons pris 10 couches pour assurer une formation correcte des dipôles en surface.

De part leur géométrie tétraédrique, tous les nitrures polaires ont des états de surface dans le gap du fait des liaisons pendantes. La position relative en énergie dans le gap des états de surface situés de part et d'autre du film et le fait que le niveau de Fermi soit fixé ou non sur ces états détermine le saut de potentiel subsistant dans le matériau. Ainsi, un matériau fortement ionique comme l'AlN ne dispose pas d'assez de porteurs libres pour écranter le champ électrostatique à l'intérieur créé par les états de surface. Ceci a pour effet de pencher les bandes du fait de la pénétration de ce champ dans le film sur de longues distances. Ces résultats constituent le point de départ d'une série de tests comparant plusieurs adsorbats sur une surface d'AlN(0001).

### III.3 Reconstructions de surfaces polaires

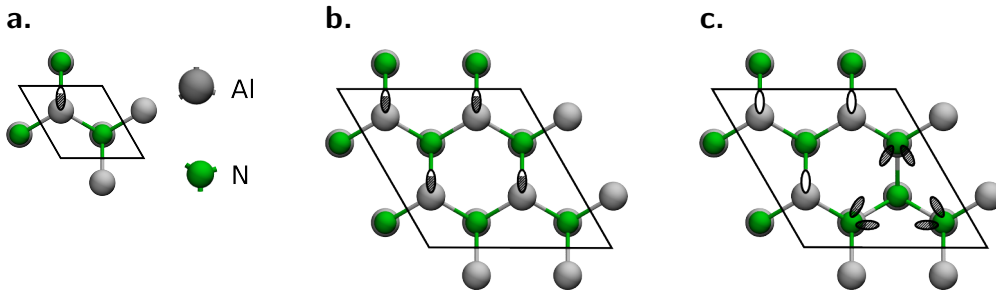
#### III.3.1 Règle du comptage des électrons

La règle du comptage des électrons (ECR) s'avère utile pour la compréhension de la stabilité des reconstructions. Dans un semi-conducteur III-V, des deux électrons formant une liaison  $\sigma$ ,  $3/4$  provient du cation et  $5/4$  de l'anion. Dans le cas où les liaisons ont été brisées pour donner naissance à une surface comme la terminaison  $(0001)_1$  de la figure III.F., il y a toujours des liaisons pendantes partiellement occupées qui servent de force médiatrice pour les reconstructions de surface. L'existence du gap dans la structure de bande stabilise les états de surface occupés, déstabilisent les états de surface vides et ce processus abaisse l'énergie de surface. La structure électronique est close, c'est à dire qu'il ne doit pas y avoir de liaisons pendantes ayant une occupation fractionnaire. Les états de surface non-liants et liants situés en dessous du niveau de Fermi doivent être remplis tandis que les états non-liants et anti-liants au-dessus du niveau de Fermi doivent être vides afin de minimiser l'énergie libre de surface. La règle peut être énoncée en considérant le nombre d'électrons restant dans la maille  $n_e$ , comme étant égal à

$$n_e = 5n_N + 3n_{Al} - \left( \frac{5}{4}n_{\sigma}^N + \frac{3}{4}n_{\sigma}^{Al} \right),$$

où  $n_X$  est le nombre d'atomes X dans la maille et  $n_{\sigma}^X$  est le nombre de liaisons  $\sigma$  sur un atome X. Les reconstructions qui satisfont la règle du comptage des électrons sont celles qui ont un nombre d'électrons pair, car les liaisons pendantes restantes pourront être un multiple de  $3/4 + 5/4$  et seront donc soit complètement occupées avec deux électrons, soit complètement vides. La plupart des surfaces (0001) non reconstruites ne satisfont pas la règle du comptage car les liaisons pendantes issues des cations sont toujours partiellement

occupées. Pour toutes les mailles de la figure III.H., chaque atome d'azote possède quatre liaisons, le nombre d'électrons restant dans la maille qui provient des atomes d'azote est donc nul :  $n_N(5 - 4 \times 5/4) = 0$ . Pour les mailles des figures III.H.a. et III.H.b.,  $n_e = 3/4$  et  $n_e = 4 \times 3/4 = 3$  respectivement. Le nombre d'électron est fractionnaire dans le premier cas et impair dans l'autre, ce qui signifie qu'il est impossible de vider complètement les liaisons pendantes. En revanche la maille de la figure III.H.c. présentant une lacune d'aluminium a un nombre d'électrons  $n_e = 3 \times 3/4 + 3 \times 5/4 = 6$  qui permet de remplir complètement les liaisons pendantes anioniques provoquées par la lacune et de vider complètement les liaisons pendantes cationiques.



**Figure III.H.** a. maille  $(1 \times 1)$  et b. maille  $(2 \times 2)$  ne satisfaisant pas la règle du comptage. c. la maille  $(2 \times 2)$  avec une lacune l'aluminium satisfait la règle. Le remplissage des liaisons pendantes est dénoté par des hachures.

En revanche, c'est à partir de la maille  $(2 \times 2)$  que le nombre d'électrons est suffisant pour remplir au moins une liaison pendante.

L'épitéxie par jet moléculaire étant sous atmosphère d'ammoniac, nous devons prendre en compte des atomes additionnels tels que l'azote, l'aluminium ou l'hydrogène. La règle du comptage peut aider à trouver les reconstructions énergétiquement plus favorables. Du fait de l'instabilité de la face terminée azote, la désorption d'un atome d'aluminium paraît peu probable. Nous avons seulement étudié l'ajout d'azote ou d'hydrogène. La formation des liaisons Al-H et N-H requièrent deux électrons car ce sont des liaisons covalentes.

1. L'addition d'un azote supplémentaire ( $N_{ad}$ ) dans la maille  $(2 \times 2)$  implique  $16 + 3$  liaisons  $\sigma$  pour l'ensemble des atomes d'azote ainsi que  $12 + 3$  liaisons  $\sigma$  pour l'ensemble des atomes d'aluminium. Le nombre d'électrons restant dans la maille est donc

$$n_e = 5 \times 5 + 3 \times 4 - (5/4 \times 19 + 3/4 \times 15) = 2.$$

La règle est satisfaite et une liaison pendante doublement occupée peut être attribuée à l'azote ajouté, tandis que la liaison pendante sur l'aluminium de surface est vide.

2. Dans la maille  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> précédente, l'ajout d'un hydrogène sur N<sub>ad</sub> et sur l'aluminium restant implique dix-neuf liaisons  $\sigma$  pour les atomes d'azote liés aux atomes d'aluminium ainsi que quinze liaisons  $\sigma$  pour les atomes d'aluminium liés aux atomes d'azote et deux liaisons Al-H et N-H mettant en jeu deux électrons chacune. Le nombre d'électrons restant dans la maille est donc

$$n_e = 5 \times 5 + 3 \times 4 + 1 \times 2 - (5/4 \times 19 + 3/4 \times 15 + 2 \times 2) = 0.$$

La règle est satisfaite ne laissant aucune liaison pendante dans la maille.

3. L'ajout d'un hydrogène sur trois atomes d'aluminium sur quatre dans la maille  $(2 \times 2)$  implique seize liaisons  $\sigma$  pour l'ensemble des atomes d'azote ainsi que douze liaisons  $\sigma$  pour les atomes d'aluminium liés aux atomes d'azote et trois liaisons Al-H mettant en jeu deux électrons chacune. Le nombre d'électrons restant dans la maille est donc

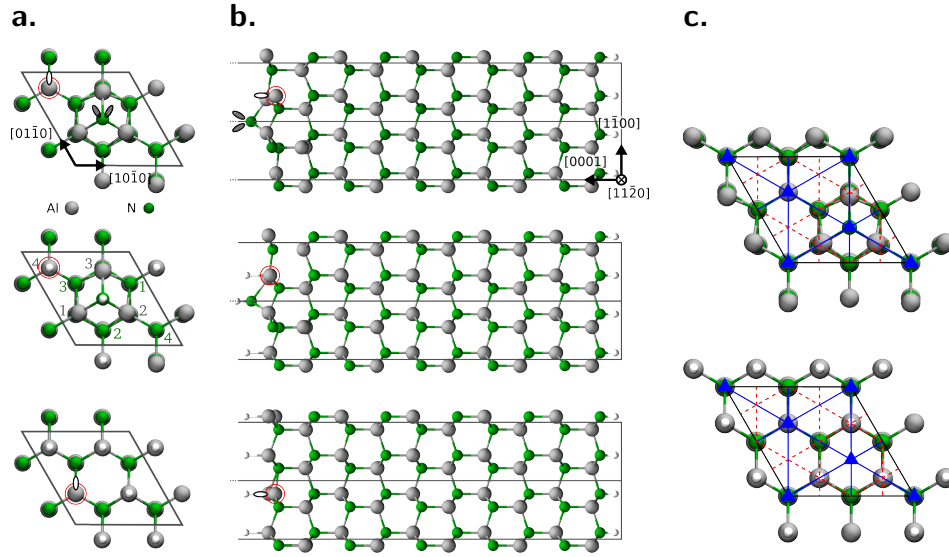
$$n_e = 5 \times 4 + 3 \times 4 + 1 \times 3 - (5/4 \times 16 + 3/4 \times 12 + 2 \times 3) = 0.$$

La règle est satisfaite laissant une liaison pendante vide dans la maille.

### III.3.2 Optimisation des reconstructions de l'AlN(0001)

Les trois premières reconstructions ont été relaxées jusqu'à ce que les forces entre ions demeurent inférieures à  $10^{-3}$  eV/Å. Ces reconstructions sont présentées Fig. III.I.





**Figure III.1.** a. Vue du dessus des mailles relaxées  $(2 \times 2)N_{ad}$  en haut,  $(2 \times 2)3Al-H$  au centre et  $(2 \times 2)Al-H+N_{ad}-H$  en bas. Tous les sites des atomes de terminaison de l'AlN(0001) sont numérotés de 1 à 4 pour chaque espèce. Les atomes d'aluminium sont en gris et les atomes d'azote en vert. b. Vue selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Les atomes  $b-Al$  sont entourés en rouge c. Symétrie  $p3m1$  en notation de Herman-Mauguin.

### La reconstruction $(2 \times 2)-N_{ad}$

En haut des figures III.I.a. et III.I.b., nous pouvons observer une relaxation de l'atome d'aluminium en site 4 en gris, que nous nommerons  $b-Al$ , vers l'intérieur du volume par rapport à la maille non-reconstruite et confirmer les calculs précédents sur cette reconstruction [2]. Cette relaxation interne amène l'atome  $b-Al$  à une distance en  $z$  de 0,2 Å par rapport au plan d'azote sous-jacent lui conférant une configuration quasi  $sp^2$  avec les atomes d'azote voisins comme le suggère l'angle de  $119^\circ$  dans le tableau ci-contre, l'angle idéal étant  $120^\circ$ . Malgré l'aspect purement chimique de ce phénomène, il peut être assimilé à une relaxation de l'atome  $b-Al$  vers le bas. Ceci a pour effet de déplacer les états de l'aluminium  $b-Al$  vers la bande de conduction de la manière énoncée au chapitre I par le renforcement du champ de Madelung en surface. Les trois autres atomes d'aluminium de terminaison forment trois liaisons  $\sigma$  avec l'atome d'azote de surface  $N_{ad}$ .

$N_{ad}-Al_{1,2,3}$	1,904 Å
$(b-Al)-N$	1,789 Å
$Al_{1,2,3}-N$	2,079 Å
$Al-N_{ad}-Al$	$91,3^\circ$
$Al-N-Al$	$116,6^\circ$
$N-(b-Al)-N$	$118,8^\circ$

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ -H+Al-H**

Cette surface est une phase reconstruite et hydrogénée *i.e.* les sites donneurs  $N_{ad}$  et accepteurs  $b$ -Al forment des liaisons Al-H et  $N_{ad}$ -H. Au milieu des figures III.I.a. et III.I.b., on constate que l'atome d'aluminium 4 ( $b$ -Al) reste dans le plan des autres atomes d'aluminium. L'angle de  $108,7^\circ$  donné dans la table ci-contre impliquant l'atome d'aluminium  $b$ -Al et les atomes d'azote voisins est proche de celui formé par une coordination tétraédrique ( $109,5^\circ$ ). L'écart en  $z$  avec le plan des autres atomes d'aluminium est de  $0,107 \text{ \AA}$ . L'atome d'aluminium formant une liaison avec un atome d'hydrogène se trouve donc dans une configuration électronique de type  $sp^3$ .

$N_{ad}$ -H	1,020 Å
$(b\text{-Al})$ -H	1,635 Å
$N_{ad}$ - $Al_{1,2,3}$	2,014 Å
$(b\text{-Al})$ -N	1,884 Å
$Al_{1,2,3}$ -N	2,018 Å
Al- $N_{ad}$ -Al	$88,2^\circ$
Al-N-Al	$117,8^\circ$
N- $(b\text{-Al})$ -N	$108,7^\circ$

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ -3Al-H**

À la différence des reconstructions précédentes, la reconstruction  $(2 \times 2)$ -3Al-H est obtenue par hydrogénation de la surface non-reconstruite. D'après le bas des figures III.I.a. et III.I.b., la relaxation de cette surface induit une dérelaxation de l'atome d'aluminium 1, qu'on nomme ici  $b$ -Al, vers une configuration de type  $sp^2$  similaire à celle rencontrée dans la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ . En effet, l'écart en  $z$  par rapport au plan d'aluminium sous-jacent est de  $0,237 \text{ \AA}$  et l'angle que fait l'atome  $b$ -Al avec les atomes d'azote voisins est de  $118,4^\circ$  ce qui est proche des  $120^\circ$  d'une conformation  $sp^2$ .

Al-H	1,591 Å
$(b\text{-Al})$ -N	1,837 Å
$Al_{1,2,3}$ -N	1,922 Å
Al-N-Al	$107,2^\circ$
N- $(b\text{-Al})$ -N	$118,4^\circ$

Ces quatre reconstructions sont issues de différentes classes. La première  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  est constituée de l'ajout d'une espèce native (l'azote) à l' $AlN(0001)$ , ce qui constitue une couche superficielle incomplète en azote vis-à-vis de la maille volumique. Cette surface est non-stœchiométrique par une espèce native. Sur la deuxième  $(2 \times 2)$ -3Al-H, l'hydrogène, une espèce externe au matériau, est ajoutée. Cette surface est non-stœchiométrique par une espèce externe. La troisième  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ -H+Al-H est une surface non-stœchiométrique par un mélange d'espèces natives et externes.

**III.3.3 Critère de stabilité électrostatique**

Nous avons précédemment vu que les surfaces étaient reconstruites de manière non-stœchiométrique, donc la polarité provoquée par des couches sous-jacentes serait poten-

tiellement compensée. Nous devons nous attendre à un faible transfert de charge compensatrice du volume vers la surface du fait de l'apport de charge par les espèces adsorbées sur la surface (0001). Chaque atome dans l'AlN possède une charge nette  $\pm\delta$ . Nous avons vu que l'annulation de la divergence électrostatique est assurée si

$$\sigma_s(z_s) = \int_0^{z_s} dz \bar{\rho}(z) = \frac{\mu_B(z_s)}{S\Delta z} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{avec} \quad \mu_B(z_s) = S \int_{z_s}^{z_s+\Delta z} dz z \bar{\rho}(z) \quad (\text{III.3})$$

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{S} \iint dx dy \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{III.4})$$

ici  $\mu_B(z_s) = 2(-\delta) \times (1/2 - u) c$  et  $\Delta z = c$ . Ceci conduit à  $\sigma_s(z_s) = \sigma(2u - 1) \sim -0,2358 \sigma$  avec  $\sigma = \delta/S$  soit un écart de 6% par rapport à une maille wurtzite parfaite ( $u = 3/8$ ,  $\sigma_s = -\sigma/4$ ).

Toutes les reconstructions peuvent avoir la même quantité de charge de surface  $\sigma_s$  mais des dipôles de surface  $\mu_S$  différents en raison des différentes relaxations ce qui modifie la distribution de charge. La charge de Bader dans le volume étant  $2,376 \pm 0,001|e|$  par atome d'aluminium, la condition de stabilité électrostatique est  $\sigma_S = -0,594|e|/S$ . Le calcul de la charge atomique a été effectué en tenant compte de la densité électronique de cœur des atomes<sup>1</sup>. La description de cette densité de cœur s'approche de celle d'un calcul tous électrons du fait de l'utilisation d'ondes planes augmentées (PAW) (voir chapitre II). L'analyse de Bader nous donne une indication concernant cette distribution de charge et permet d'apprécier qualitativement les écarts de charges entre atomes de même espèce.

**La reconstruction ( $2 \times 2$ )- $\mathbf{N}_{\text{ad}}$**  possède une distribution superficielle de charge donnée par le tableau III.3. Chaque bi-couche est indexée par  $n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) et un plan dans une bi-couche est noté  $\mathbf{X}_n$  avec  $\mathbf{X}=\text{Al}$  ou  $\text{N}$ .

L'azote additionnel fournit une charge de  $-2,2|e|$  menant à une densité de charge surfacique de  $-0,55|e|/S$  qui est seulement 7% supérieure à la valeur du critère électrostatique. En additionnant les bi-couches inférieures, l'écart au critère électrostatique diminue pour atteindre une valeur très proche de la valeur théorique pour la seconde bi-couche. De plus, on distingue une charge stable des trois atomes d'aluminium (1,2 et 3 du tableau III.3) liés à  $\mathbf{N}_{\text{ad}}$  ( $2,322|e|$ ) et une variation de l'aluminium 4 en fonction de la bi-couche. La règle du comptage des électrons prédit une occupation nulle pour cet atome (une charge de  $2,388|e|$ ). Or, à position équivalente dans le plan, son occupation augmente (sa charge diminue) ce qui implique que le mécanisme de compensation est effectif sur deux bi-couches seulement.

---

1. Le paramètre LAECHG est activé dans VASP.

### III.3. RECONSTRUCTIONS DE SURFACES POLAIRES

Atom	1	2	3	4	$\sigma_S$
N <sub>ad</sub>	-2,19				-0,55
Al <sub>0</sub>	2,312	2,312	2,312	2,333	
N <sub>0</sub>	-2,375	-2,375	-2,375	-2,298	-0,586
Al <sub>1</sub>	2,377	2,377	2,377	2,345	
N <sub>1</sub>	-2,370	-2,370	-2,370	-2,40	-0,593
Al <sub>2</sub>	2,375	2,375	2,375	2,375	
N <sub>2</sub>	-2,375	-2,375	-2,375	-2,376	-0,593

**Table III.3** Charges de Bader des atomes de Al et N pour la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>. L'énumération des atomes est donnée figure III.1.a.,  $\sigma_S$  est la charge de surface en  $|e|/S$ .

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ -3Al-H** possède une distribution superficielle de charge donnée par le tableau III.4. Dans cette reconstruction, une charge de  $-0,7 |e|$  est conférée à chaque atome d'hydrogène qui peut être vue dans la limite ECR comme la valeur de remplissage d'une liaison pendante ( $3/4 |e|$ ) sur un atome d'aluminium de surface. Cette première couche constitue un écart au critère de stabilité électrostatique de 11%. Ce dernier est satisfait pour deux bi-couches.

Atom	1	2	3	4	$\sigma_S$
H <sub>s</sub>		-0,708	-0,709	-0,708	-0,531
Al <sub>0</sub>	2,342	2,320	2,319	2,320	
N <sub>0</sub>	-2,383	-2,393	-2,382	-2,382	-0,591
Al <sub>1</sub>	2,385	2,387	2,385	2,385	
N <sub>1</sub>	-2,396	-2,386	-2,387	-2,386	-0,594
Al <sub>2</sub>	2,385	2,387	2,387	2,387	
N <sub>2</sub>	-2,386	-2,387	-2,386	-2,386	-0,594

**Table III.4** Charges de Bader des atomes de Al et N pour la reconstruction  $V(3Al-H)$ . L'énumération des atomes est donnée figure III.1.b.,  $\sigma_S$  est la charge de surface en  $|e|/S$ .

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>-H+Al-H** quant à elle, possède une répartition des charges dans le domaine d'épaisseur comprenant le plan des atomes d'hydrogène et d'azote N<sub>ad</sub> qui est la plus proche de la valeur du critère électrostatique. Celle-ci est 3,8% supérieure à la valeur théorique. Cependant, la couche dipolaire créée par la passivation de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> ne permet pas de compenser parfaitement l'instabilité électrostatique. À la troisième bi-couche, la charge de surface demeure 1% supérieure à

la valeur théorique ce qui reste faible mais prouve que le critère de stabilité s'établit dans un domaine plus étendu que les reconstructions précédentes et n'est pas une configuration favorable. Nous avons pu voir que les longueurs de liaisons  $N_{\text{ad}}\text{-Al}_{1,2,3}$  dans la phase reconstruite hydrogénée ont augmenté de 0,1 Å par rapport à la phase reconstruite non-hydrogénée, ceci rend compte du caractère accepteur naturel de l'azote. L'atome d'aluminium  $b\text{-Al}$  initialement  $sp^2$  passe  $sp^3$  et donne exactement  $3/4|e|$  à l'atome d'hydrogène.

Atom	1	2	3	4	$\sigma_S$
$H_s$	0,375			-0,756	
$N_{\text{ad}}$	-1,905				-0,571
$Al_0$	2,336	2,336	2,336	2,328	
$N_0$	-2,364	-2,364	-2,364	-2,297	-0,585
$Al_1$	2,377	2,377	2,377	2,345	
$N_1$	-2,370	-2,370	-2,370	-2,380	-0,587
$Al_2$	2,374	2,374	2,374	2,376	
$N_2$	-2,374	-2,374	-2,374	-2,375	-0,588

**Table III.5** Charges de Bader des atomes de Al et N pour la reconstruction IV( $N_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$ ). L'énumération des atomes est donnée figure III.1.b.,  $\sigma_S$  est la charge de surface en  $|e|/S$ .

Les deux premières reconstructions satisfont complètement le critère électrostatique de stabilité pour une épaisseur dipolaire de surface de deux bi-couches. La troisième possède une plus grande quantité de charge en surface et sa couche dipolaire de surface est très localisée ( $H+N_{\text{ad}}$ ). Le critère atteint très vite une valeur correcte mais pas optimale, ceci pourrait être le signe d'une moins bonne compensation par rapport aux deux autres.

### Commentaire sur la maille wurtzite non-idéale

Nous avons montré par ces calculs que la charge de surface convergait vers  $\sigma_S = -\frac{\sigma}{4} = -0,594$  pour la deuxième bicouche quelque soit la reconstruction. Or, ce critère est valable pour une maille wurtzite idéale *ie.*  $u = \frac{3}{8}$  malgré le fait que l'on ait imposé  $u_{\text{AlN}} = 0,382$  dans nos calculs. Le critère de stabilité devrait alors être (cf. chapitre I)

$$\sigma_S(0,382) = -\sigma(2 \times 0,382 - 1) = -0,560.$$

Il s'agit ici d'un artefact dû à la quantité de charge totale dans la maille DFT et celle-ci dépend de la charge que l'on impose par les pseudo-atomes d'hydrogène. En effet, dans

les semi-conducteurs III-V, on passive les atomes d'azote de la face qui ne nous intéresse pas par des pseudo-atomes d'hydrogènes possédant  $0,75 |e|$  chacun. Cette charge provient du postulat qu'un atome possédant quatre voisins, forme des liaisons homogènes avec ces derniers ( $u = \frac{3}{8}$  dans une structure wurtzite) et que chaque atome contribue à  $\frac{g}{4}$  électrons par liaison,  $g$  étant le nombre d'électrons de valence de l'atome. Ce n'est plus vrai dans le cas d'une maille wurtzite non-idéale ( $u \neq \frac{3}{8}$ ) car la liaison dont la direction est colinéaire à la direction du dipôle est, dans le cas de l'AlN, plus grande d'environ 1,8% que les trois autres. C'est pourquoi on doit changer la charge des pseudo-atomes d'hydrogène dans le cas d'un matériau wurtzite afin d'apporter une quantité de charge totale dans le système telle que  $\sigma_S(u) = \sigma(2u - 1)$ . En première approximation, la charge de Bader en volume étant  $q_B = 2,376$ , une simple règle de trois sur  $\sigma_S(\frac{3}{8})$  et  $\sigma_S(0,382)$  permet de déduire que les pseudo-atomes d'hydrogène doivent avoir une charge de  $0,7 |e|$  pour satisfaire  $\sigma_S(0,382)$ .

$q_H = 0,75  e $						$q_H = 0,7  e $					
	1	2	3	4	$\sigma_S$		1	2	3	4	$\sigma_S$
N <sub>ad</sub>	-2,19				-0,55	N <sub>ad</sub>	-2,08				-0,522
Al <sub>0</sub>	2,312	2,312	2,312	2,333		Al <sub>0</sub>	2,315	2,315	2,333	2,315	
N <sub>0</sub>	-2,375	-2,375	-2,375	-2,298	-0,586	N <sub>0</sub>	-2,369	-2,294	-2,369	-2,369	-0,552
Al <sub>1</sub>	2,377	2,377	2,377	2,345		Al <sub>1</sub>	2,377	2,377	2,344	2,377	
N <sub>1</sub>	-2,370	-2,370	-2,370	-2,40	-0,593	N <sub>1</sub>	-2,368	-2,368	-2,368	-2,392	-0,558
Al <sub>2</sub>	2,375	2,375	2,375	2,375		Al <sub>2</sub>	2,377	2,377	2,377	2,378	
N <sub>2</sub>	-2,375	-2,375	-2,375	-2,376	-0,593	N <sub>2</sub>	-2,377	-2,377	-2,377	-2,371	-0,558

### III.3.4 Structure électronique des reconstructions

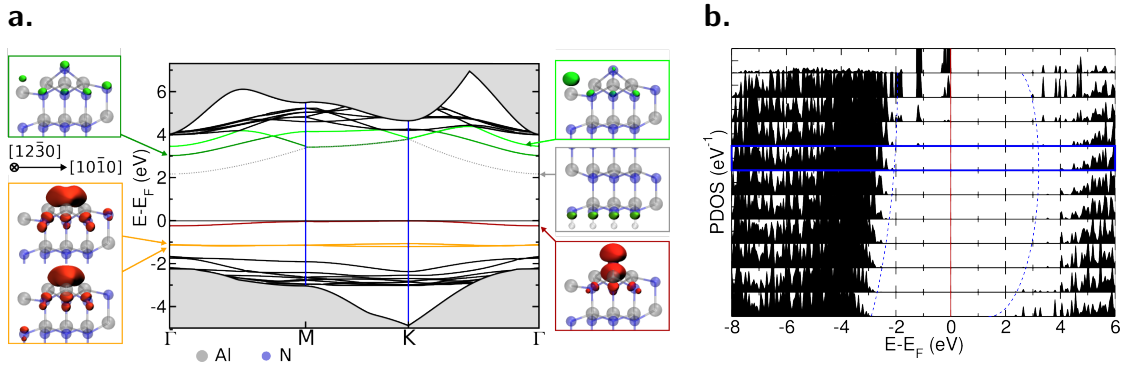
La fonctionnelle hybride HSE06 donne un gap de 6,2 eV pour l'AlN et fournit des indications plus précises sur la position relative des énergies des états de surface apparaissant dans le gap. Nous avons calculé la structure de bande de toutes les reconstructions de l'AlN(0001) afin de déterminer les gaps de surface. D'autre part, nous avons calculé les densités d'états projetées (PDOS) sur les bases atomiques. Ces densités d'états ont été sommées par bi-couche d'AlN et la structure de bande en volume fut reportée sur la structure de bande de surface. Pour cela, le haut de la bande de valence a été aligné avec le dernier état occupé de la projection de la densité d'états sur la bi-couche qui reproduit les 6,2 eV du gap en volume. Pour plus de clarté, nous avons représenté la densité de charge

partielle projetée sur chaque bande. Le niveau de Fermi est ici défini comme l'énergie du dernier état occupé.

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>** Une analyse de la structure de bande de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> calculée avec la fonctionnelle HSE06 révèle quatre principaux états de surface dans le gap. La Fig. III.J.a. montre cette structure de bande ainsi que la densité de charge projetée sur les bandes situées dans le gap. De la bande de valence vers la bande de conduction :

1. Deux bandes plates dégénérées de nature  $Np_x$  et  $Np_y$  impliquées dans les trois liaisons  $\sigma$  avec les atomes d'aluminium en dessous (en jaune).
2. Une bande plate de nature  $Np_z$  située juste en dessous du niveau de Fermi (en rouge).
3. Une bande plus dispersive proche de la bande de conduction principalement portée par l'aluminium  $b$ -Al (en vert).

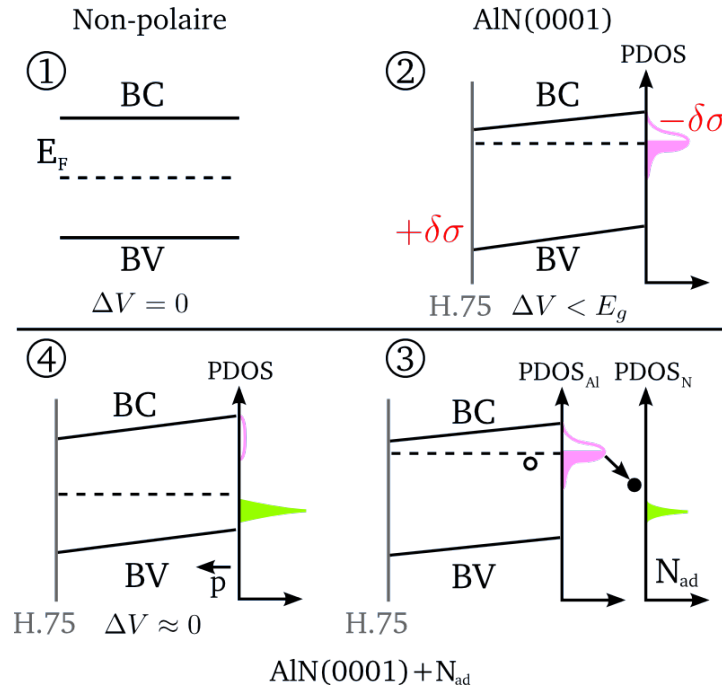
Une bande correspondant aux atomes d'azote situés dans la partie inférieure du film n'est pas à prendre en compte (en gris).



**Figure III.J.** *a. Structure de bande projetée sur les états de surface de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN ainsi que la densité de charge sur les bandes dans le gap. La densité est affichée pour des iso-surfaces à 0,05 électron. La bande en gris indique des états vides indésirables provenant des atomes d'azote liés aux pseudo-atomes d'hydrogènes. b. Densité d'états projetés sur les bi-couches d'AlN. Le diagramme encadré en bleu est celui utilisé pour superposer la structure de bande en volume de la figure a. Le niveau de Fermi a été ramené à zéro.*

Les densités d'état projetées sur les bi-couches d'AlN montrent que le saut de potentiel est nul en surface, ce qui témoigne d'une bonne compensation de la polarité en surface. Un saut n'apparaît qu'au bout de quatre bi-couches d'AlN qui est dûe à la mauvaise compensation artificiellement introduite par les pseudo-hydrogènes.

Ces résultats sont en accord avec des calculs premier principe [2] ainsi que ceux effectués avec la même fonctionnelle [10] et une base localisée [23]. Cette reconstruction correspond à un taux de couverture  $\Theta_N = 0,25$  en azote de la surface d'AlN(0001). Ce taux de couverture est celui qui correspond à une énergie de surface minimale et dont le niveau de Fermi est dit "libre". Cela signifie qu'il n'y a pas de recouvrement orbitalaire entre les atomes  $b$ -Al et  $N_{ad}$  situés à une distance de 4.016 Å l'un de l'autre ni entre  $N_{ad}$  voisins. Le niveau de Fermi n'étant épinglé sur aucun état, la surface a un caractère semi-conducteur avec un gap d'environ 3 eV. La figure III.K. schématise les moyens mis en œuvre par le système pour minimiser son énergie au cours de la formation de la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ .



**Figure III.K.** Formation de la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  dans les calculs DFT.

1. Si on considère uniquement la compensation du premier ordre qui annule la divergence électrostatique, lorsque le matériau n'est pas polaire, les bandes de valence et de conduction sont plates et aucun saut de potentiel n'existe dans le film.

2. Le cas de l'AlN(0001) non-reconstruit implique un saut de potentiel qui incline les bandes jusqu'à ce que les bandes de conduction et de valence se recouvrent de part et d'autre du film. Ce processus engendre un apport de charge  $\pm\delta\sigma$  aux deux terminaisons du film qui annule la divergence électrostatique. Le recouvrement directionnel d'orbitales  $sp^3$  présentes dans la structure wurtzite provoque des liaisons pendantes *i.e.* des états de surface anti-liants de type cationique. L'accumulation de charge en surface mène à la

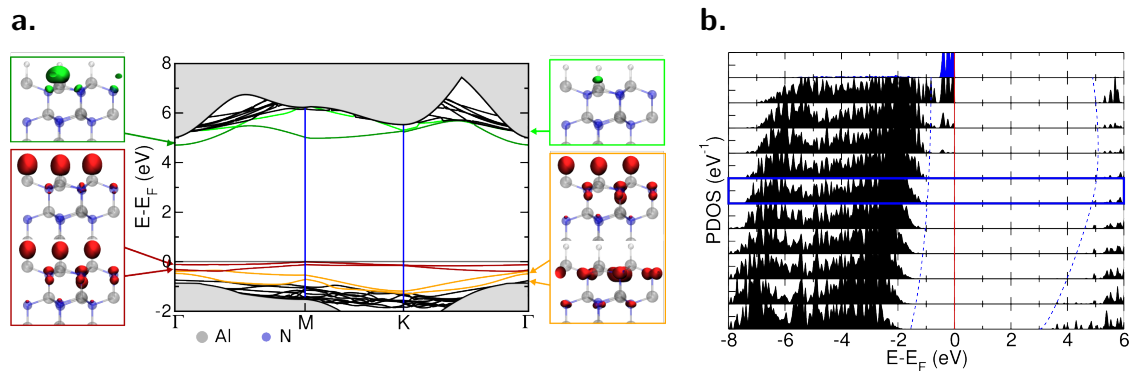


présence d'électrons dans les états anti-liants de surface ce qui fixe le niveau de Fermi. Le saut de potentiel est alors inférieur à l'énergie du gap.

3. Lors de la reconstruction de surface, l'atome d'azote  $N_{ad}$  crée une liaison avec trois atomes d'aluminium impliquant un transfert de charge de  $3 \times -3/4 = -2,25 |e|$  correspondant au remplissage partiel de trois liaisons pendantes d'aluminium de surface. La charge de Bader calculée sur cet atome de  $-2,2 |e|$  confirme ce transfert de charge. L'état anti-liant est donc complètement vide et un état de surface du type anionique prend place à environ  $1/3$  de l'énergie du gap. Le niveau de Fermi se situe entre ces deux états de nature différente et sa position relative ne dépend que du dopage en volume.

4. Les compensations du second ordre ont pour effet de créer une couche dipolaire de surface qui vient annuler le saut de potentiel électrostatique.

**La reconstruction  $(2 \times 2)$  3Al-H** étant l'hydrogénation de la surface non reconstruite, il n'existe pas d'état de surface isolé dans le gap comme dans le cas précédent. Ceci a pour effet d'accroître significativement le gap de surface par rapport à une maille reconstruite. Il vaut alors 4,5 eV. Comme dit précédemment, le système se stabilise en transférant la charge compensatrice vers les atomes d'hydrogène qui peuplent les états du haut de la bande de valence. Les états anti-liants de l'aluminium  $b$ -Al sont eux situés proches du minimum de la bande de conduction.

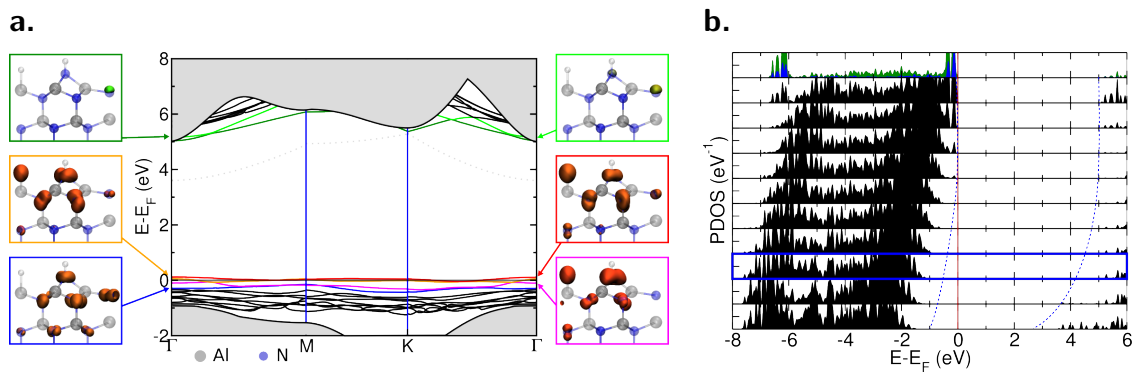


**Figure III.L.** a. Structure de bande projetée sur les états de surface de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -3Al-H de l'AlN ainsi que la densité de charge projetée sur les bandes dans le gap. La densité est affichée pour des iso-surfaces à 0,05 électron. b. Densité d'états projetés sur les bi-couches d'AlN. Le diagramme encadré en bleu est celui utilisé pour superposer la structure de bande en volume de la figure a. Le niveau de Fermi a été ramené à zéro.

Nous avons vu précédemment que cette reconstruction satisfaisait parfaitement le critère électrostatique. La structure de bande figure III.L.a. montre que le niveau de Fermi est encore une fois "libre". Les densités d'états projetées sur les bi-couches III.L.b.

montrent que le saut de potentiel est inexistant en surface. Un saut n'apparaît qu'au bout de quatre bi-couches d'AlN qui est le saut naturellement provoqué par les pseudo-hydrogènes.

**La reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>-H+Al-H** est la surface reconstruite  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> hydrogénée. La structure de bande de cette surface sur la figure III.M.a. est assez différente de celle de la phase non hydrogénée. En effet, les états de l'atome d'azote N<sub>ad</sub> voient leur énergie abaissée du fait de la liaison avec l'hydrogène. Le gap de surface est alors augmenté pour atteindre une valeur de 5 eV.



**Figure III.M.** a. Structure de bande projetée sur les états de surface de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>-H+Al-H de l'AlN ainsi que la densité de charge projetée sur les bandes dans le gap. La densité est affichée pour des iso-surfaces à 0,05 électron. b. Densité d'états projetés sur les bi-couches d'AlN. Le diagramme encadré en bleu est celui utilisé pour superposer la structure de bande en volume de la figure a. Le niveau de Fermi a été ramené à zéro.

Nous avons montré que la distribution de charges au sein de cette maille ne remplissait pas aussi bien le critère électrostatique que les deux premiers exemples. On peut observer l'épinglage du niveau de Fermi sur les états du haut de la bande de valence due à un excès d'électrons en surface. Ceci a pour effet de pencher les bandes de valence et de conduction et un saut de potentiel subsiste dans le matériau. Celui-ci n'est pas exactement quantifiable en raison de la contribution des pseudo-hydrogènes au saut de potentiel. Ceci est en accord avec l'écart de 1% au critère de stabilité électrostatique observé dans le tableau III.5.

### III.3.5 Stabilité des reconstructions

En MBE, les expériences sont conduites assez proche de l'équilibre. Il est alors possible de réaliser une étude thermodynamique *ab-initio* des reconstructions afin d'évaluer

lesquelles sont les plus proches de nos conditions expérimentales. Nous avons évalué vingt-trois reconstructions différentes [4]. En toute rigueur, on doit prendre en compte toutes les configurations possibles des reconstructions de surfaces de sorte que l'ergodicité de l'espace des configurations soit satisfaite. Les reconstructions de surface ne satisfaisant pas la règle du comptage des électrons sont ici considérées comme peu accessibles et peuvent ne pas être prises en compte. Il est à noter que la règle de comptage des électrons est vérifiée de la même manière que pour les reconstructions de GaN [24]. Les trois reconstructions étudiées sont données figure III.I.

La variation d'énergie libre de Gibbs est définie par  $\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S$ ,  $U$  et  $S$  étant respectivement l'énergie interne et l'entropie du système. Comme le système est relaxé et que le système n'est pas autorisé à varier en volume<sup>2</sup>, on a  $\Delta P = \Delta V = 0$ . De plus, les calculs sont effectués à  $T = 0$  on a finalement  $\Delta G = \Delta U$ . On peut identifier l'énergie d'un système issue d'un calcul DFT avec une enthalpie libre  $G$  (ou énergie libre de Gibbs). Nous avons calculé la variation d'énergie libre de Gibbs de formation  $\Delta G_i^f$  pour les trois reconstructions ( $i = 1...3$ )  $N_{ad}$ -H+Al-H notée IV, 3Al-H notée V et  $N_{ad}$  notée VI

$$\Delta G_i^f = E_{tot}[\text{Reconstruction } i] - E_{tot}[\text{Idéal}] - n_{Al}\mu_{Al} - n_N\mu_N - n_H\mu_H, \quad (\text{III.5})$$

où  $\mu$  et  $n$  sont respectivement le potentiel chimique et le nombre d'atomes, les indices indiquent l'espèce qui a été ajoutée à la maille unité. C'est l'énergie libre gagnée en reconstruisant la surface par rapport à la surface non reconstruite en présence de l'ammoniac et l'aluminium en phase gazeuse. Dans l'équation (III.5), l'hydrogène est pris en compte dans le modèle car les conditions expérimentales imposent une forte teneur en ammoniac et donc en hydrogène. L'aluminium et l'ammoniac sont les deux espèces à prendre en compte dans le modèle et leurs contributions respectives dans la formation d'une reconstruction sont plus pertinentes par le calcul d'un diagramme de phase [24]. La surface est supposée à l'équilibre thermodynamique avec l'AlN en volume et que le gaz d'ammoniac est à l'équilibre thermodynamique

$$\begin{aligned} \mu_{AlN} &= \mu_{Al} + \mu_N, \\ \mu_{NH_3} &= \mu_N + 3\mu_H. \end{aligned}$$

Le bilan énergétique peut alors être exprimé uniquement en fonction du potentiel chimique de Al et de H. Pour plus de clarté, ces potentiels chimiques sont référencés en fonction de  $\mu_{Al}^{vol}$  pour l'aluminium ( $\mu_{Al} \rightarrow \mu_{Al} - \mu_{Al}^{vol}$ ) et de  $\mu_{NH_3}$  pour l'hydrogène

---

2. Le paramètre ISIF=2 dans VASP.

### III.3. RECONSTRUCTIONS DE SURFACES POLAIRES

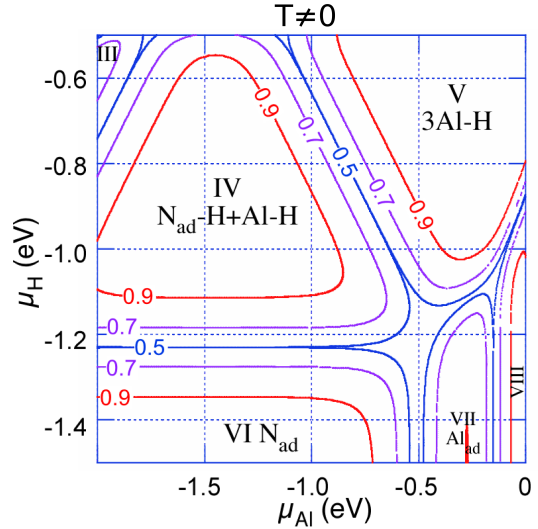
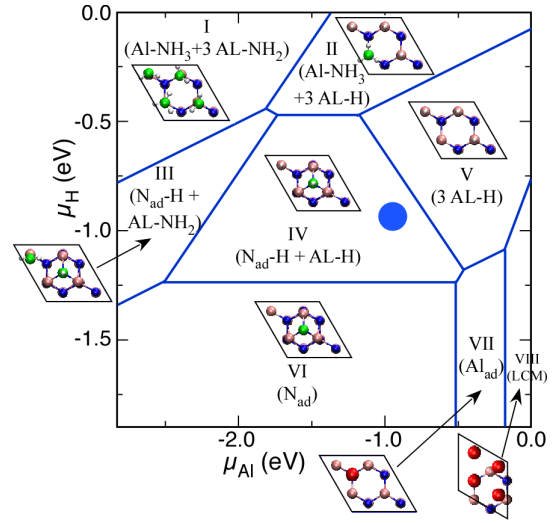
( $\mu_H \rightarrow \mu_H - \frac{\mu_{\text{NH}_3}}{3}$ ).  $\mu_{\text{Al}}$  peut varier dans l'intervalle des valeurs autorisées thermodynamiquement  $\mu_{\text{Al}}^{\text{vol}} + \Delta H_{\text{AlN}}^f < \mu_{\text{Al}} < \mu_{\text{Al}}^{\text{vol}}$  avec  $\mu_{\text{Al}}^{\text{vol}}$  le potentiel chimique de l'aluminium en volume et  $\Delta H_{\text{AlN}}^f$  l'enthalpie de formation de l'AlN en volume. Ici  $\mu_{\text{Al}} = 0$  correspond à une phase enrichie en aluminium. Ici  $\Delta H_{\text{AlN}}^f$  a été prise égale à 2,86 eV autorisant  $\mu_{\text{Al}}$  à varier de -2,86 eV (correspondant aux conditions appauvries en aluminium) à 0 eV (correspondant aux conditions enrichies en aluminium) [10].

Huit des reconstructions évaluées sont représentées sur le diagramme de phase de la surface d'AlN(0001) en présence de H et N donné ci-contre. Celui-ci est obtenu par sélection des énergies libres de Gibbs les plus basses pour des potentiels  $\mu_{\text{Al}}$  et  $\mu_{\text{H}}$  donnés et donc calculé à  $T = 0$  K. Les chiffres romains représentent les différentes reconstructions. La position du cercle bleu représente l'estimation du point de travail à  $T = 1200^\circ\text{C}$  et à pression partielle de  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr. Son rayon est de 0,1 eV et correspond à l'erreur due à nos approximations.

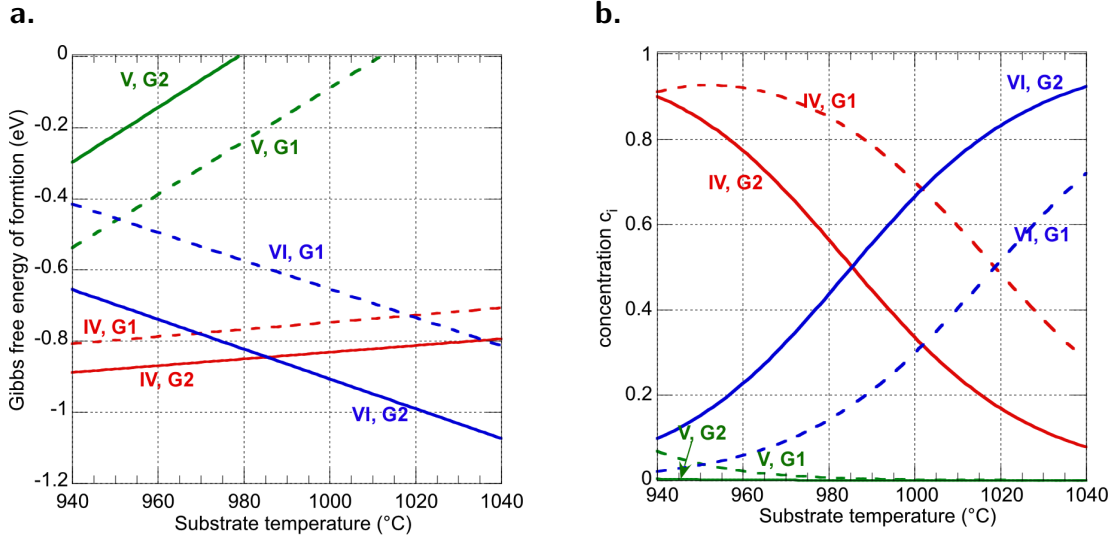
Comme l'AlN croît à haute température, nous avons calculé la concentration  $c_i$  dans chaque phase  $i$

$$c_i = \frac{\exp(-\Delta G_i^f / k_B T_{\text{substrate}})}{\sum_j \exp(-\Delta G_j^f / k_B T_{\text{substrate}})},$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann. La figure ci-contre montre les courbes iso-concentrations correspondant au diagramme de phase du dessus. Une phase est ordonnée pour  $c_i = 1$  et un mélange parfait de deux phases à lieu pour  $c_i = 0,5$ . Pour une température avoisinant les  $1000^\circ\text{C}$ , l'ordre proche des points de transition n'est pas assuré.



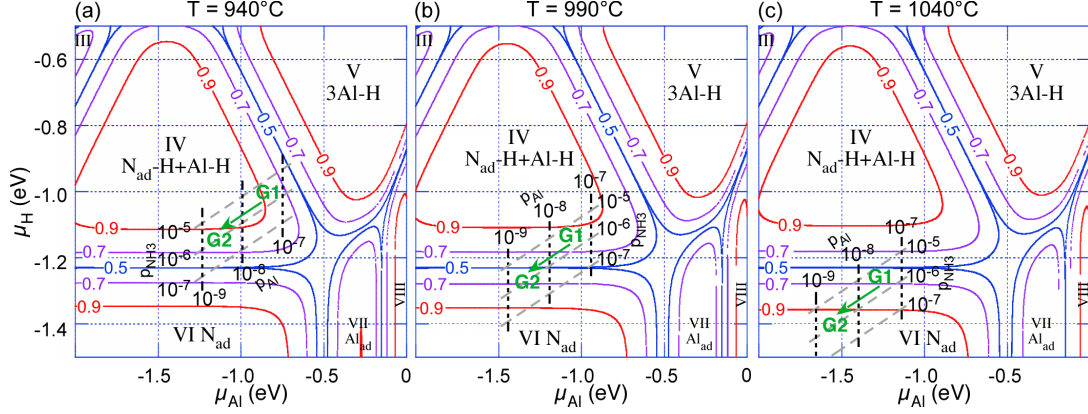
Expérimentalement, il est difficile de déterminer précisément la température du sub-



**Figure III.N.** a. Énergie libre de Gibbs de formation en fonction de la température du substrat pour les trois reconstructions (IV,V et VI) considérées correspondant au taux de croissance de G1 et G2. b. Taux d'occupation calculé par la distribution de Boltzmann pour les trois reconstructions et les deux taux G1 et G2.

strat. Par croisement de mesures réalisées avec un substrat de Si(111), on peut déterminer une fenêtre de température expérimentale située entre 960°C et 1020°C. La précision des calculs DFT est de l'ordre de 0,1 eV. L'erreur équivalente en température correspond à  $\pm 20^\circ\text{C}$ , la plage en température étudiée est alors élargie à 940-1040°C. La figure III.N.a. montre l'évolution de l'énergie libre de Gibbs pour les conditions G1 ( $p_{\text{Al}} = 3.10^{-8}$  Torr,  $p_{\text{NH}_3} = 2.10^{-6}$  Torr) et G2 ( $p_{\text{Al}} = 3.10^{-9}$  Torr,  $p_{\text{NH}_3} = 2.10^{-6}$  Torr) ainsi que les trois reconstructions. On remarque que les configurations de plus basse énergie sont réalisées dans les conditions G2. Une transition de la phase IV à la phase VI est prédite à 1018°C pour G1 et à 985°C pour G2. L'évolution de la concentration  $c_i$  des trois reconstructions et des deux modes de croissance G1 et G2 sont donnés Fig. III.N.b. À 985°C et dans les conditions G2, nous sommes en présence d'un mélange équiprobable des reconstructions IV et VI (traits pleins) tandis que deux phases distinctes existent dans les condition G1, et la phase ordonnée correspond à la reconstruction IV. Pour une température de 1018°C, à l'inverse, il existe une phase ordonnée principalement (plus de 80%) composée de la reconstruction ( $2 \times 2$ )-N<sub>ad</sub> (VI) dans les conditions G2 et une phase désordonnée dans les condition G1.

Un point de travail peut être placé sur un diagramme de phases en calculant le potentiel chimique associé à l'aluminium  $\mu_{\text{Al}}$  et à l'hydrogène  $\mu_{\text{H}}$  pour une température  $T$  donnée. Les changements de pressions partielles au sein des potentiels chimiques sont réalisés par la fonction de partition d'un gaz de molécules ayant plusieurs degrés de li-



**Figure III.O.** Diagramme de phase des reconstructions  $(2 \times 2)$  de l'AlN(0001).

berté [25]. Dans le cas de l'espèce X, le potentiel chimique s'écrit

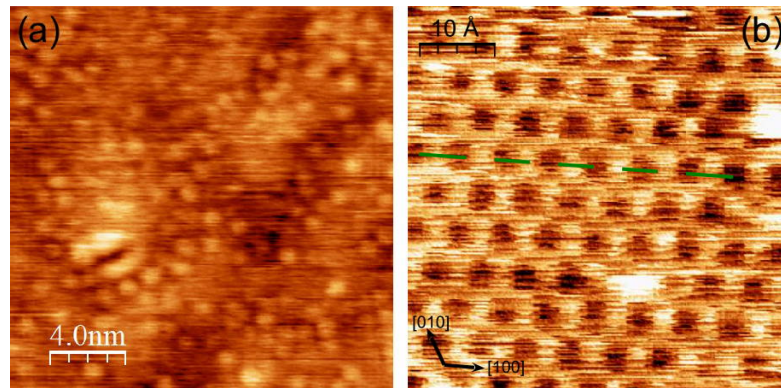
$$\mu_X = E_X - k_B T \ln \left( \frac{g k_B T}{Z_{\text{tr}}} \right).$$

$E_X$  est l'énergie d'un atome X en phase gazeuse évaluée de la même manière que chaque structure.  $g$  est le nombre d'électrons de valence et  $T$  est la température. La fonction de partition de translation d'un atome X en phase gazeuse  $Z_{\text{tr}}$  est donnée par

$$Z_{\text{tr}} = p_X \left( \frac{h^2}{2\pi m_X k_B T} \right)^{3/2}, \quad (\text{III.6})$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $m_X$  est la masse d'un atome X au repos. Les degrés de liberté de rotation et de vibration donnent une correction de l'ordre de 0,1 eV à la fonction de partition totale, ce qui correspond à la précision de nos calculs DFT. Nous avons donc pris  $Z_{\text{rot}} = 1$  et  $Z_{\text{vib}} = 1$ . Cette erreur est aussi convertie en erreur de température de substrat en prenant la plus grande différence en température correspondant à 0,1 eV de différence en terme de potentiel chimique de Al, H et  $\text{NH}_3$  et donne  $\pm 20^\circ\text{C}$ .

Nous avons placé les points G1 et G2 sur le diagramme de phases, en courbes iso-concentrations, des reconstructions pour différentes températures correspondant à la plage de température typique en croissance MBE (figure III.O.). La figure III.P.b) montre une image nc-AFM de la surface d'AlN présentant une phase bien ordonnée observée pour une vitesse de croissance de  $10 \text{ nm.h}^{-1}$ . La résolution atteinte est telle que la périodicité du réseau hexagonal a pu être mesurée à  $6 \pm 0,5 \text{ \AA}$  et confirme la présence d'une reconstruction  $(2 \times 2)$ . Pour une vitesse de croissance de  $100 \text{ nm.h}^{-1}$ , les images nc-AFM montrent une surface désordonnée comme sur la figure III.P.a). Bien que l'on ne sache pas avec précision la température du substrat, le diagramme de phase montre que la seule



**Figure III.P.** Images nc-AFM de la surface de l'AlN(0001) réalisées à 300 K pour différents flux d'aluminium. a)  $100 \text{ nm.h}^{-1}$ . b)  $10 \text{ nm.h}^{-1}$ .

possibilité pour qu'il y ait à la fois un ordre dans les conditions G2 et un désordre dans les conditions G1, est pour une température de  $1040^\circ\text{C}$ .

## Conclusion

Nous avons exposé les différents calculs préliminaires utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons pu mettre en évidence les états de la surface (0001) des reconstructions mais aussi les états de la surface (000 $\bar{1}$ ) dans laquelle nous avons passivé les atomes d'azote par des pseudo-atomes d'hydrogène.

La règle du comptage des électrons permet de sélectionner trois reconstructions satisfaisant à cette règle. Une étude thermodynamique ab-initio fut réalisée sur ces trois reconstructions. Les calculs des énergies libres extraites de la DFT ainsi que des concentrations par la distribution de Boltzmann furent réalisés pour les deux conditions de croissance dans lesquelles une surface ordonnée et une surface désordonnée sont respectivement observées en nc-AFM. La seule reconstruction en adéquation avec l'ordre observé en nc-AFM pour une croissance avec un flux d'aluminium de 10 nm.h<sup>-1</sup> est celle qui est ordonnée à haute température et qui correspond à la reconstruction (2 × 2)-N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001). Cette dernière possède des propriétés de surfaces remarquables comme un site accepteur dû à un atome d'aluminium en configuration sp<sup>2</sup> ou encore un atome d'azote donneur.

Ces propriétés sont intéressantes pour la réactivité de la surface notamment pour le dépôt de métaux exposé au prochain chapitre. De plus, son gap de surface situé entre le dernier état de l'azote donneur et le premier état de l'aluminium accepteur est de 3 eV, ce qui pourrait être suffisant pour éviter les courants de fuite de surface. Néanmoins, la réactivité des sites donneurs-accepteurs pourrait être un inconvénient car les réactions chimiques entre molécule et surface pourraient être fortes et les propriétés des molécules pourraient être affectées.





# Bibliographie

- [1] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, H. X. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier, and S.-H. Wei. Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :5163–5165, 2003.
- [2] O. Ambacher. Growth and applications of Group III-nitrides. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :2653, 1998.
- [3] I. H. Nwigboji, J. I. Ejembi, Y. Malozovsky, B. Khamala, L. Franklin, G. Zhao, C. E. Ekuma, and D. Bagayoko. Ab-initio computations of electronic and transport properties of wurtzite aluminum nitride (w-AlN). *Mater. Chem. Phys.*, 157 :80–86, 2015.
- [4] F. Chaumeton, R. Robles, M. Pruneda, N. Lorente, B. Eydoux, X. Bouju, S. Gauthier, and D. Martrou. Noncontact atomic force microscopy and density functional theory studies of the  $(2 \times 2)$  reconstructions of the polar AlN(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 94 :165305, 2016.
- [5] S. Lee. Surface potential measurements of  $(2 \times 1)$  reconstructed Si(001) using UHV Kelvin probe force microscopy. *Surf. Sci.*, 641 :16–22, 2015.
- [6] M. Bielecki, T. Hynninen, T. M. Soini, M. Pivetta, C. R. Henry, A. S. Foster, F. Esch, C. Barth, and U. Heiz. Topography and work function measurements of thin MgO(001) films on Ag(001) by nc-AFM and KPFM. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :3203–3209, 2010.
- [7] G. Cabailh, C. R. Henry, and C. Barth. Thin NaCl films on silver (001) : island growth and work function. *New J. Phys.*, 14 :103037, 2012.
- [8] F. Mechehoud and C. Barth. Morphology, Work Function, and Silver Ad-Structures of High-Temperature Grown Ultrathin MgO Films on Ag(001). *J. Phys. Chem. C*, 119 :23990–23995, 2015.
- [9] T. Akiyama, Y. Saito, K. Nakamura, and T. Ito. Reconstructions on AlN Nonpolar Surfaces in the Presence of Hydrogen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 :048002, 2012.

- [10] M. S. Miao, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Reconstructions and origin of surface states on AlN polar and nonpolar surfaces. *Phys. Rev. B*, 80 :155319, 2009.
- [11] T. Akiyama, T. Yamashita, K. Nakamura, and T. Ito. Stability of hydrogen on non-polar and semipolar nitride surfaces : Role of surface orientation. *J. Cryst. Growth*, 318 :79–83, 2011.
- [12] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki. First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN. *J. Appl. Phys.*, 84 :4951–4958, 1998.
- [13] A. Zoroddu, P. Bernardini, F. and Ruggerone, and V. Fiorentini. First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN : Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 64 :045208, 2001.
- [14] H. Schulz and K. H. Thiemann. Crystal structure refinement of AlN and GaN. *Solid State Commun.*, 23 :815–819, 1977.
- [15] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, pages 354–360, 2006.
- [16] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 2007.
- [17] V. Jindal and F. Shahedipour-Sandvik. Density functional theoretical study of surface structure and adatom kinetics for wurtzite AlN. *J. Appl. Phys.*, 105 :084902, 2009.
- [18] C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Deriving accurate work functions from thin-slab calculations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :2689, 1999.
- [19] J. Neugebauer and M. Scheffler. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B*, 46 :16067–16080, 1992.
- [20] P. Strak, P. Kempisty, K. Sakowski, and S. Krukowski. Ab initio determination of electron affinity of polar nitride surfaces, clean and under Cs coverage. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 35 :021406, 2017.
- [21] C. Noguera and J. Goniakowski. Polarity in oxide ultrathin films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :264003, 2008.
- [22] J. E. Northrup, R. Di Felice, and J. Neugebauer. Atomic structure and stability of AlN(0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces. *Phys. Rev. B*, 55 :13878–13883, 1997.
- [23] P. Strak, K. Sakowski, P. Kempisty, and Krukowski S. Structural and electronic properties of AlN(0001) surface under partial N coverage as determined by ab initio approach. *J. Appl. Phys.*, 118 :095705, 2015.

- [24] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer. Role of hydrogen in surface reconstructions and growth of GaN. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20 :1640–1646, 2002.
- [25] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi. A new theoretical approach to adsorption-desorption behavior of Ga on GaAs surfaces. *Surf. Sci.*, 493 :178–181, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

## Chapitre IV

# Dépôt de métaux sur la reconstruction $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$

Nous avons vu que la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  de l'AlN(0001) était privilégiée dans les conditions expérimentales correspondant à une vitesse de croissance de  $10 \text{ nm.h}^{-1}$ . Nous allons à présent tenter de comprendre la réactivité de cette surface avec des espèces telles qu'un métal alcalino-terreux comme le magnésium et des métaux de transition tels que l'argent et l'or. Durant la croissance de l'or et du magnésium sur l'AlN(0001), les clichés RHEED montrent que la reconstruction  $(2 \times 2)$  de l'AlN disparaît. Dans le cas de la croissance de l'argent, les raies de diffraction de la reconstruction  $(2 \times 2)$  subsistent. De plus, les images nc-AFM montrent que l'or et le magnésium croient couche par couche et l'argent forme des clusters tridimensionnels. Dans ce chapitre, nous allons tenter de comprendre à l'aide de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la manière dont la reconstruction  $(2 \times 2)$  disparaît dans le cas de l'or et du magnésium.

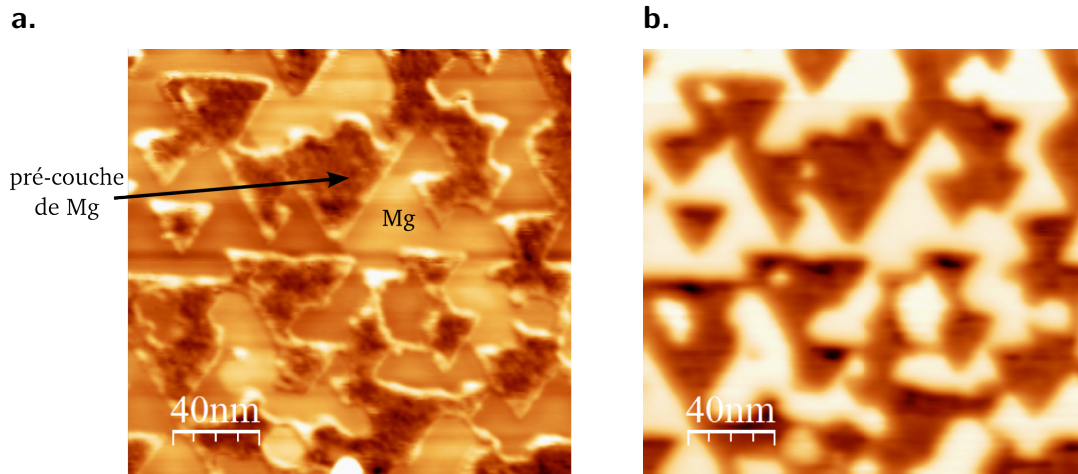
### IV.1 Dépôt de magnésium

#### IV.1.1 Observations expérimentales

Nous avons dans un premier temps déposé du magnésium sur l'AlN(0001) dont la croissance couche par couche a déjà été observée sur GaN(0001) [1].

Le dépôt de magnésium a lieu juste après la croissance d'AlN. Après un certain temps de dépôt, les images nc-AFM obtenues à température ambiante montrent que le magnésium est déposé selon une géométrie bi-dimensionnelle. L'image en topographie de la surface obtenue est présentée figure IV.A.a. Le contraste observé en KPFM (figure IV.A.b.) montre la nature différente des îlots triangulaires et des zones situées entre ces îlots, ceci permet de confirmer que les îlots sont composés de magnésium. De plus, l'aspect de la

zone entre îlots est différent de celui de l'AlN présenté au chapitre III ainsi que le potentiel de Kelvin sur ces zones (-2,5 V pour l'AlN contre -3,22 V pour la pré-couche). Il s'agirait d'une pré-couche de mouillage par les atomes de magnésium. Ceci est en accord avec la disparition totale des raies appartenant à la reconstruction  $(2 \times 2)$  de l'AlN(0001) sur les clichés RHEED.



**Figure IV.A.** Images  $200 \times 200 \text{ nm}$  par nc-AFM. a. Topographie b. Potentiel Kelvin.

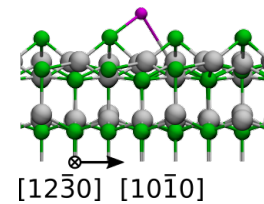
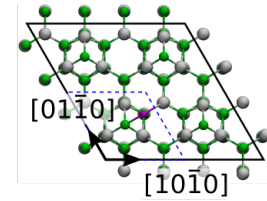
Plusieurs mécanismes impliquant les atomes de magnésium bien connus en épitaxie par jet moléculaire peuvent en être la cause comme des diffusions, des substitutions avec les atomes de surface ou encore des nucléations des atomes de magnésium. Aucune image nc-AFM n'a révélé à ce jour de structure ordonnée des atomes de magnésium sur la surface d'AlN(0001).

#### IV.1.2 Structures atomiques

Nous nous sommes intéressés à la réactivité du magnésium avec la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001), le but étant de mieux interpréter la structure de la première monocouche (ML) observée expérimentalement. Nous avons réalisé une étude systématique du comportement atomique de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001) en fonction du nombre d'atomes de magnésium adsorbés sur la surface.

#### Adsorption d'un atome de magnésium

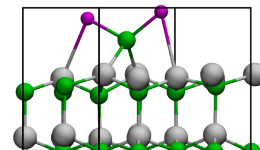
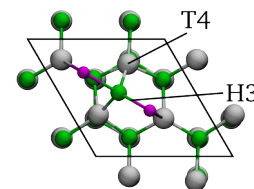
Nous avons commencé par nous intéresser à l'adsorption d'un seul atome de magnésium sur quatre mailles contenant la reconstruction. L'optimisation des positions atomiques a été effectuée jusqu'à ce que les forces entre atomes demeurent en dessous de  $10^{-3}$  eV. Plusieurs configurations initiales pour l'atome de magnésium ont été testées et toutes convergent vers le même site après relaxation *i.e.* sur un site "top" du sous-réseau d'azote. Ce site est représenté sur la figure ci-contre, les atomes d'aluminium sont en gris, les atomes d'azote en vert et de magnésium en violet. En haut, la projection selon la direction  $[000\bar{1}]$  et en bas selon la direction  $[12\bar{3}0]$ . On constate que l'atome *b*-Al d'aluminium le plus proche de l'atome de magnésium s'est relaxé vers le haut de  $0,433$  Å par rapport aux autres atomes *b*-Al qui, eux, sont restés dans leur position initiale. Les charges de Bader des atomes dans la maille représentée sur la figure (M) repérée par des pointillés bleus ainsi que dans la maille voisine (V) sont données dans le tableau ci-contre (en  $|e|$ ). La relaxation de l'atome *b*-Al s'accompagne d'un gain de  $-0,56|e|$ . L'atome de magnésium connecte l'azote  $N_{ad}$  à l'aluminium *b*-Al en se plaçant sur un site de substitution de la maille et en donnant  $-0,81|e|$  partagés entre les deux sites. L'atome d'azote  $N_{ad}$  gagne alors  $-0,12|e|$  du fait de la faible électronégativité de l'atome de magnésium.



	Mg	<i>b</i> -Al	$N_{ad}$
M	0,81	1,77	-2,315
V	-	2,33	-2,20

### Adsorption de deux atomes de magnésium

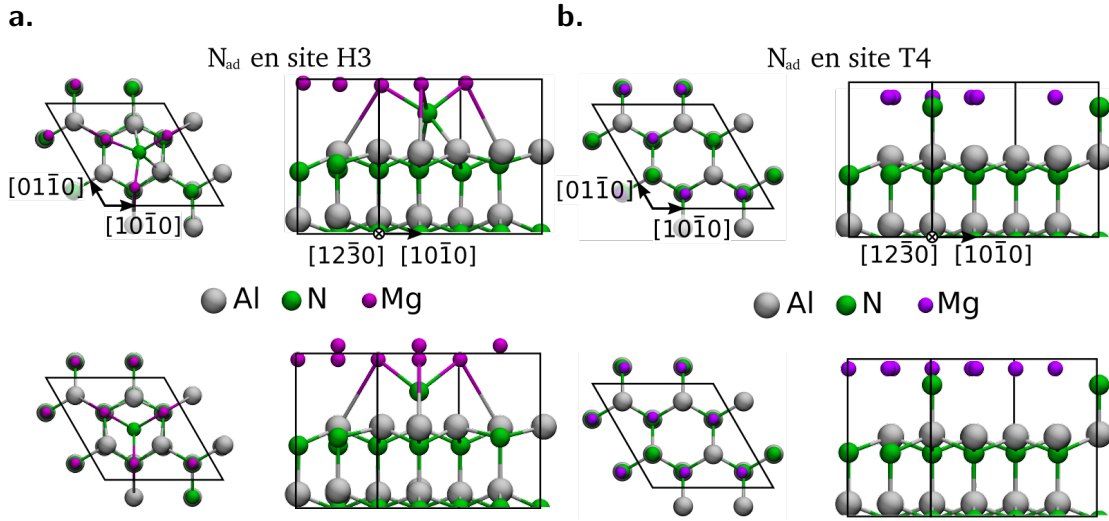
Lorsque deux atomes de magnésium sont inclus dans la maille, le système peut être vu comme une reconstruction au taux de couverture en magnésium  $\Theta_{Mg} = 0,5$ . Nous avons testé deux positions différentes pour l'atome d'azote  $N_{ad}$ , la position T4 et la position H3. Toutes deux relaxent vers la maille ayant l'azote en position H3 comme indiqué ci-contre. L'atome d'aluminium *b*-Al relaxe de  $0,452$  Å vers le haut par rapport à sa position initiale pour adopter une conformation  $sp^3$ .



### Adsorption de trois et quatre atomes de magnésium



Nous avons optimisé les mailles correspondant aux taux de couverture  $\Theta_{Mg} = 0,75$  et  $\Theta_{Mg} = 1$  ayant respectivement trois et quatre atomes de magnésium par maille  $(2 \times 2)$ . Comme le magnésium ici est fortement donneur d'électrons, sa réactivité vis-à-vis de la maille  $(2 \times 2) + N_{ad}$  peut changer la reconstruction. Afin de tenir compte de cet éventuel changement, nous avons relaxé la maille  $(2 \times 2)$  en présence de magnésium avec l'atome d'azote  $N_{ad}$  en site H3 comme présenté sur la figure IV.B.a. et en site T4 sur la figure IV.B.b.



**Figure IV.B.** a. Structure atomique de la maille relaxée de l' $AlN(0001)$  reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  en site H3 et en présence de 3 (en haut) et 4 (en bas) atomes de magnésium. b. Structure atomique de la maille relaxée de l' $AlN(0001)$  reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  en site T4 et en présence de 3 (en haut) et 4 (en bas) atomes de magnésium.

La stabilité de l'atome d'azote sur ces différents sites a déjà fait l'objet d'une étude numérique en l'absence d'adsorbat métallique [2]. De plus, les liaisons entre atomes de magnésium sont privilégiées à mesure qu'on augmente le taux de couverture, pour  $\Theta_{Mg} = 0,75$ , une compétition entre les interactions Mg-substrat et Mg-Mg est forte dans le cas de l'azote en site H3. Lorsque l'azote est en site T4, les liaisons chimiques entre atomes Mg-Mg sont plus fortes que dans le cas précédent et la monocouche de magnésium est parfaitement plane.

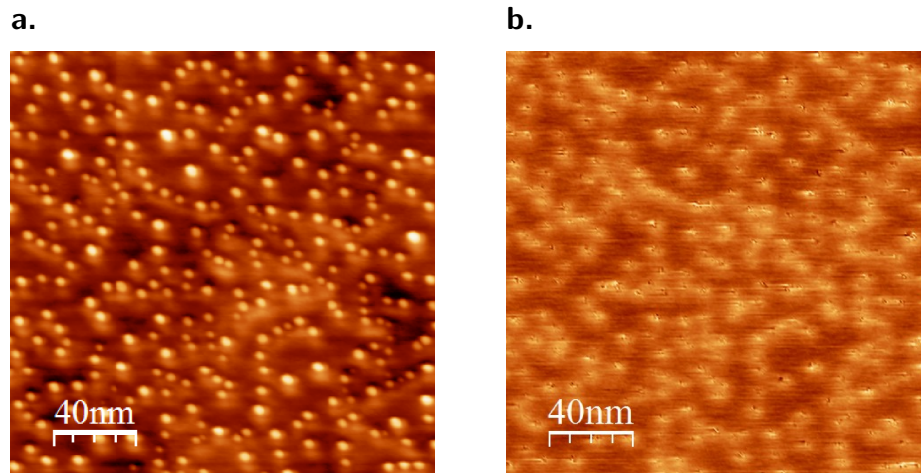
Pour avoir une référence, nous avons calculé la distance inter-atomique minimale  $d_{Mg}$  d'une couche de magnésium qui minimise l'énergie. Dans les mêmes conditions de calculs, nous trouvons  $d_{Mg} = 3,04 \text{ \AA}$  ce qui correspond à un accord paramétrique de 2,96 %. Pour un taux de couverture  $\Theta_{Mg} = 1$ , la couche de magnésium est adsorbée sur les sites hcp du sous-réseau d'aluminium de surface créant un réseau hexagonal parfait de paramètre

de maille  $a_{\text{Mg}} = 3,16 \text{ \AA}$ .

Cette étude peut être poursuivie par le calcul d'un diagramme de phase similaire à celui calculé au chapitre III afin de comprendre l'origine du désordre que présente la couche de mouillage.

## IV.2 Dépôt d'argent

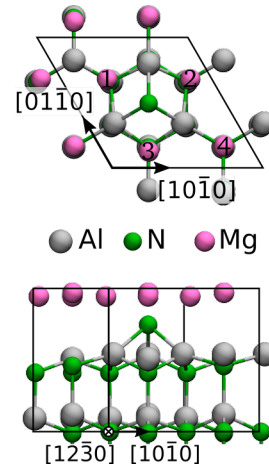
Le dépôt d'argent sur la surface d'AlN(0001) est réalisé, comme dans le cas du magnésium, juste après la croissance d'AlN. Les images nc-AFM en topographie (figure IV.C.a.) et en KPFM (figure IV.C.b.) montrent que la croissance du métal est sous forme de clusters tridimensionnels de 1 à 2 nm d'épaisseur et pouvant atteindre 5 à 8 nm de diamètre. Cette hauteur ne permet pas une bonne résolution de la zone située entre les clusters,



**Figure IV.C.** Images  $200 \times 200 \text{ nm}$  par nc-AFM. a. Topographie b. Potentiel Kelvin.

cependant, les raies caractéristiques de la reconstruction ( $2 \times 2$ ) subsistent lors du dépôt d'argent. Ces observations sont en faveur de l'absence d'une couche de mouillage par les atomes d'argent et d'une faible interaction entre le métal et l'AlN(0001).

Des calculs DFT ont été réalisés avec quatre atomes d'argent (1 ML) sur la reconstruction  $(2 \times 2)N_{ad}$  afin d'évaluer le transfert de charge entre le métal et l'AlN. La maille optimisée est présentée ci-contre avec les atomes d'argent en rose, les atomes d'aluminium et d'azote en gris et vert respectivement. Les atomes d'argent se stabilisent sur les sites hollow du sous-réseau d'aluminium et sur les sites top du sous-réseau d'azote. La mono-couche est très peu distordue et forme une couche quasi plane. Le tableau ci-contre montre les charges de Bader calculées pour chaque atome d'argent numérotés dans la maille ainsi que pour l'atome  $N_{ad}$  et les atomes d'aluminium. L'atome d'aluminium  $b$ -Al a relaxé de  $0,433 \text{ \AA}$  vers le haut par rapport à sa position initiale sans argent déposé. Cette relaxation s'accompagne d'un transfert de charge où l'atome d'azote  $N_{ad}$  perd  $-0,35 |e|$ , l'atome d'aluminium gagne alors  $-0,12 |e|$  et l'atome 4 d'argent gagne  $-0,27 |e|$ .



	1	2	3	4
Ag	0,0	0,0	0,0	-0,27
$b$ -Al	2,21	2,31	2,31	2,31
$N_{ad}$	-1,85	-	-	-

Ces résultats théoriques, bien que valables pour un recouvrement de 1 ML d'argent sur l'AlN(0001), montrent le faible transfert de charge et la faible réaction chimique entre l'argent et l'AlN. Ce manque de transfert de charge pourrait être à l'origine de la croissance tri-dimensionnelle de l'argent sur l'AlN.

### IV.3 Dépôt d'or

Les expériences de dépôt de magnésium et d'argent sur la surface d'AlN(0001) ne montrent pas d'îlots métalliques bi-dimensionnels bien distincts. Le dépôt de magnésium montre cependant une croissance couche par couche mais s'oxyde au bout de quelques jours sous ultra-vide ce qui n'est pas souhaitable. De plus, les îlots formés sont interconnectés, or nos exigences requièrent des îlots isolés.

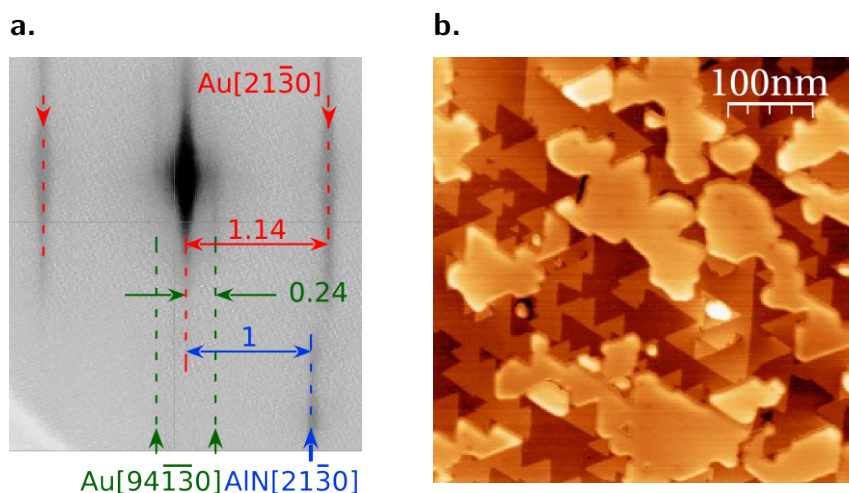
L'or croît 2d sur un substrat composé de quelques mono-couches de MgO ou de CaO dopé Mo sur Ag(001) en volume [3]. Dans le premier cas, les monocouches de MgO laissent passer les électrons par effet tunnel du substrat d'argent vers l'or ce qui a pour effet de charger négativement ce dernier. Dans le deuxième cas, les atomes de molybdène dans CaO fournissent un réservoir de charges mobiles qui transitent vers l'or à travers une faible

épaisseur d'oxyde. De même, ce mécanisme a pour effet de charger négativement les îlots ainsi formés. Ces derniers sont hexagonaux et composés que d'une seule monocouche d'or. Les auteurs affirment que la charge de l'or pourrait contribuer à la croissance 2d de ces îlots. Des calculs sur MgO(001) dopé aluminium ont montré que le dépôt chargé de l'or incite celui-ci à former des clusters bidimensionnels sur un isolant [4].

Ces résultats, bien que très similaires avec le système recherché *i.e.* des îlots métalliques 2d de quelques monocouches déposées sur un substrat isolant, ne remplissent pas la condition fondamentale de conservation de l'aspect isolant du substrat. Aussi, nous avons déposé de l'or sur la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001).

### IV.3.1 Observations expérimentales

Le dépôt d'or se fait immédiatement après la croissance de l'AlN(0001) à une température de 500 °C et une pression de  $5 \times 10^{-9}$  Torr pendant une à deux minutes. Pendant le dépôt, nous avons réalisé l'acquisition d'un cliché RHEED visible en figure IV.D.a. où on distingue la raie (bleue) dans la direction  $[21\bar{3}0]$  qui est caractéristique de la surface de l'AlN(0001). Les autres raies sont caractéristiques de l'or. Ce cliché a été pris lors un dépôt d'or de 0,5 ML et pour un autre angle, la raie de la reconstruction  $(2 \times 2)$  est toujours visible. Lors d'un dépôt de 1 ML, la raie de la reconstruction  $(2 \times 2)$  n'est plus visible au RHEED. Nous avons acquis des images à température ambiante, au moyen d'un microscope à force atomique en mode non contact muni d'une pointe type bras de levier (cantilever), dont l'une est présentée figure IV.D.b.

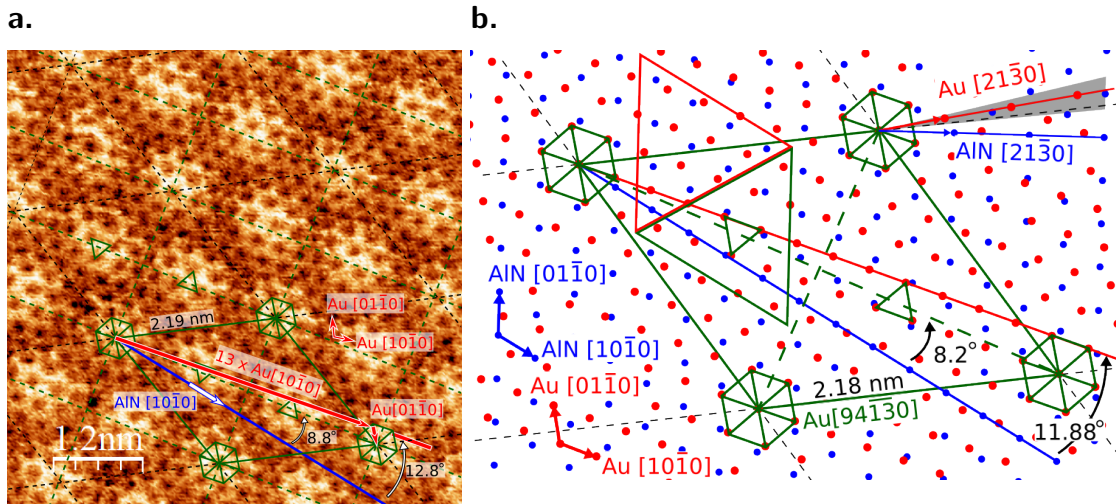


**Figure IV.D.** a. Diagramme RHEED reconstruit durant la croissance d'Au/AlN. b. Image nc-AFM obtenue à température ambiante.

L'AlN est caractérisé par ses terrasses triangulaires limitées par des bords le long des

directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . On distingue le dépôt d'or par de larges îlots isolés les uns des autres. La hauteur apparente des îlots est de  $3 \text{ \AA}$  correspondant à une monocouche d'or et leurs bords sont alignés avec les bords de marche de l' $\text{AlN}(0001)$ . Les îlots ne chevauchent pas les terrasses d' $\text{AlN}$ . En comparaison, le magnésium recouvre les bords de marche dû au fait qu'une couche de mouillage se forme dans les premiers instants de dépôt.

La résolution atomique sur ces îlots a été obtenue en transférant l'échantillon vers un microscope à force atomique en mode non contact (nc-AFM) et à basse température muni d'une pointe type qPlus. Nous pouvons observer sur la figure IV.E.a. un réseau quasi-hexagonal de points noirs espacés de  $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$  en moyenne. Cette distance est proche de la distance inter-atomique des atomes d'or dans le volume, il s'agit donc d'une mono-couche d'or. Aussi, l'espace entre ces taches n'est pas homogène et on observe une certaine relaxation dans le plan de ces atomes d'or.



**Figure IV.E.** a. Image nc-AFM obtenue à 5 K b. Modèle de la super-maille issu de deux réseaux hexagonaux superposés.

Nous pouvons observer une périodicité apparente des taches claires indiquée par les annotations en vert sur l'image nc-AFM. Ces maxima observés en topographie sont positionnés sur un réseau hexagonal de paramètre de maille  $12,6 \pm 0,5 \text{ \AA}$  tourné d'un angle de  $8,8 \pm 1^\circ$  par rapport à la direction  $[10\bar{1}0]$  de l' $\text{AlN}$ . Cette image montre aussi qu'une modulation périodique en hauteur de  $0,2 \text{ \AA}$  existe à plus grande échelle. Une observation plus fine de l'image à basse température permet de distinguer différents arrangements atomiques au sein des taches claires comme des triangles orientés de deux manières différentes et des hexagones comme illustré figure IV.E.a. en vert. Ceci nous a permis de déduire une périodicité plus grande par rapport à celle du réseau de taches claires. Le modèle exposé figure IV.E.b. a été construit comme suit :

1. La résolution atomique permet de tracer la diagonale de la maille verte avec  $13 \text{ Au}[10\bar{1}0] - 1 \text{ Au}[10\bar{1}0]$ . On constate alors que le sous-réseau d'or n'est pas commensurable avec le réseau de formes hexagonales.
2. Orientation de l'image en figure IV.E.a. selon les directions des marches de l'AlN orientées selon  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . L'angle  $\alpha_{\text{Au-AlN}}$  entre les directions  $\text{Au}[10\bar{1}0]$  (ligne rouge en figure IV.E.a.) et  $\text{AlN}[10\bar{1}0]$  (ligne bleue en figure IV.E.a.) est alors de  $12,8 \pm 1,5^\circ$  dans le sens anti-horaire.
3. Le réseau d'or est superposé au réseau d'AlN de sorte que l'atome central d'un hexagone vert coïncide avec un atome d'aluminium de la surface d'AlN.

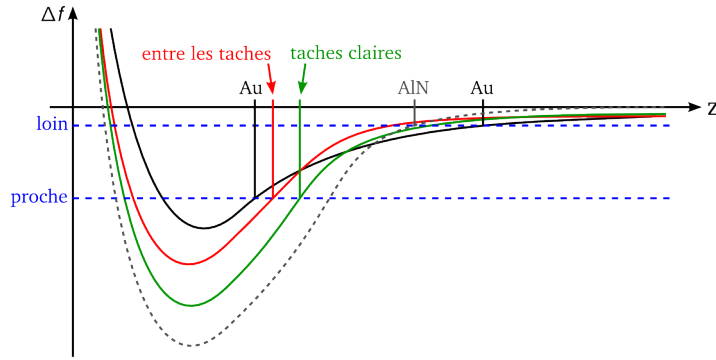
Nous avons établi une relation générale d'épitaxie pour un réseau hexagonal  $(m, n)$  d'or superposé à un réseau hexagonal  $(M, N)$  d'AlN tourné d'un angle  $\alpha_{\text{Au-AlN}}$ .

$$a_{SM} = b_{SM} = a_{\text{AlN}} \sqrt{M^2 + N^2 - MN} = d_{\text{Au}}^{xy} \sqrt{m^2 + n^2 - mn}, \quad (\text{IV.1})$$

$$\alpha_{\text{Au-AlN}} = \arcsin \left( \frac{N\sqrt{3}}{2\sqrt{M^2 + N^2 - MN}} \right) - \arcsin \left( \frac{n\sqrt{3}}{2\sqrt{m^2 + n^2 - mn}} \right), \quad (\text{IV.2})$$

où  $M(m)$  et  $N(n)$  sont respectivement les nombres de maille unité d'AlN(d'or) dans les directions  $[10\bar{1}0]([01\bar{1}0])$  et  $d_{\text{Au}}^{xy}$  est la distance entre atomes d'or projetée sur le plan  $(xOy)$ .  $a_{SM}$  est le paramètre de la super-maille obtenue. Ces relations permettent de trouver les paramètres de la structure non relaxée. En appliquant l'équation (IV.2), on déduit une relation d'épitaxie  $\text{Au}[M N i 0]//\text{AlN}[m n i 0]$  pour laquelle l'angle est le plus proche de  $12,8^\circ$ , on trouve  $\text{Au}[94\bar{1}\bar{3}0]//\text{AlN}[85\bar{1}\bar{3}0]$  avec un paramètre de super-maille de  $21,8 \text{ \AA}$  et un angle de  $11,8^\circ$  très proche des valeurs expérimentales de  $21,9 \text{ \AA}$  et  $12,8 \pm 1,5^\circ$ . Ce modèle est en accord avec le diagramme RHEED exposé figure IV.D.a. construit par sommation d'images dans le domaine angulaire représenté par la région grise sur la figure IV.E.b. Celui-ci inclut la direction  $[21\bar{3}0]$  du réseau de taches blanches (rouge) et la direction  $[94\bar{1}\bar{3}0]$  de la super-structure (vert). Si on considère que la distance à l'origine de la raie de l'AlN  $[21\bar{3}0]$  est inversement proportionnelle à  $a_{\text{AlN}}\sqrt{3}$ , la distance moyenne entre atomes d'or se calcule à partir de  $a_{\text{AlN}}/a_{\text{Au}} = 1,14 \pm 0,03$  ce qui donne  $a_{\text{Au}} = 2,73 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Le paramètre de maille de la super-structure  $d_{\text{Au}}$  à partir de  $a_{\text{AlN}}\sqrt{3}/d_{\text{Au}} = 0,24 \pm 0,01$  ce qui donne  $d_{\text{Au}} = 22,4 \pm 1 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs expérimentales et calculées précédemment.

D'autre part, on distingue une inversion de contraste globale sur l'image nc-AFM. Les taches noires, les atomes d'or, apparaissent plus bas que les espaces entre taches. Ceci est dû aux forces courte et longue portée entre la pointe et la surface qui engendrent des croisements entre courbes  $\Delta f(z)$  à des hauteurs dépendantes de la position de la pointe dans la maille unité comme illustré figure IV.F. Ce phénomène a été observé par ailleurs



**Figure IV.F.** Croisement des courbes du déplacement en fréquence en fonction des sites atomiques.

en nc-AFM et est déjà bien connu [5].

### IV.3.2 Structure atomique de Au/AlN(0001)

Nous nous sommes intéressés à l'origine de la stabilisation de la mono-couche d'or sur AlN(0001). Pour cela, nous avons calculé la structure atomique de la monocouche d'or sur l'AlN(0001) par la théorie de la fonctionnelle densité. Les raies observées au RHEED durant la croissance de l'or sur l'AlN fournissent de précieux renseignements.

1. Lors d'un dépôt d'or correspondant à un recouvrement de l'ordre de 0,5 ML, les raies caractéristiques d'une reconstruction  $(2 \times 2)$  sont présentes.
2. Lorsque l'on atteint un recouvrement de 1 ML, les raies caractéristiques d'une reconstruction  $(2 \times 2)$  disparaissent.

Ces résultats permettent d'affirmer que le dépôt d'or détruit la reconstruction  $(2 \times 2)$  et le calcul doit suivre cette tendance pour être fiable. Nous avons donc effectué des calculs sur une maille non-reconstruite et sur la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ .

nom		relation d'épitaxie	$a = b$ (Å)	$\alpha$ (°)	cellule unité d'AlN	atomes d'AlN	$d_{Au-inplane}$ (Å)
M1	super-maille	Au $[9\ 4\ \bar{1}\ \bar{3}\ 0]$ // AlN $[8\ 5\ \bar{1}\ \bar{3}\ 0]$	21,8	11,88	49	61	2,79
	moiré apparent	$1/3$ (Au $[13\ \bar{1}\ \bar{1}\ \bar{2}\ 0]$ ) // $1/3$ (AlN $[13\ 2\ \bar{1}\ \bar{5}\ 0]$ )	12,5	8,21	16,33	20,33	
dft1		Au $[4\ \bar{1}\ \bar{3}\ 0]$ // AlN $[4\ 0\ \bar{4}\ 0]$	12,52	10,89	16	21	2,73

**Table IV.1** Relations d'épitaxie et paramètres de mailles pour la superstructure M1.

Le tableau IV.1 rassemble les données extraites du modèle du moiré M1. On remarque

que 61 atomes d'or sont contenus dans la super-maille observée expérimentalement. La simulation par DFT de ce système mènerait à une maille contenant plus de 1000 atomes, ce qui n'est pas possible. Une maille plus petite conservant la symétrie d'ordre 3 de la super-maille a été déduite en divisant par trois cette dernière. La maille ainsi obtenue est appelée *moiré apparent* dans le tableau IV.1. Par application des relations d'épitaxie (IV.1) et (IV.2), la relation d'épitaxie la plus adaptée aux calculs DFT est  $\text{Au}[4\bar{1}\bar{3}0]//\text{AlN}[40\bar{4}0]$  qui donne un paramètre de maille de 12,52 Å et un angle de 10,89°. La maille ainsi nommée *dft1* impose un nombre raisonnable de 21 atomes d'or au-dessus de l'AlN. D'autre part cette maille impose une distance moyenne de 2,73 Å entre atomes d'or dans le plan contre une même distance de 2,79 Å pour M1. Le plan d'atomes d'or est comprimé de 2,2% par rapport au plan d'or donné par le modèle du moiré M1. Une couche de vide correspondant à 4 mailles unité est ajoutée selon la direction perpendiculaire à la surface. Le maillage de points  $k$  est de  $3 \times 3 \times 1$ , la coupure du développement des ondes planes a été fixée à 500 eV et le paramètre  $\sigma$  a été gardé à une valeur de 0,05.

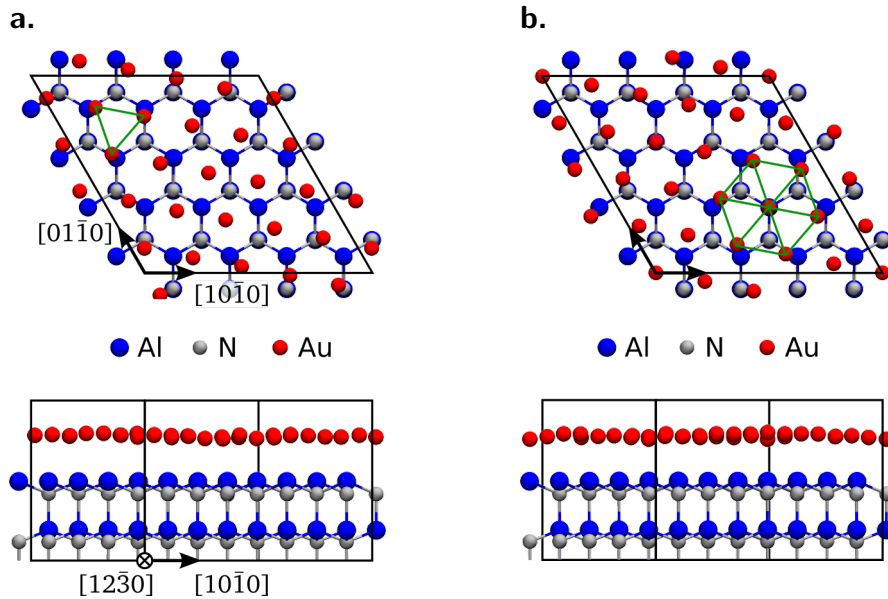
### Calcul sur la surface non-reconstruite

Le système de base contient 233 atomes arrangés en six bi-couches de  $4 \times 4$  mailles unité d'AlN wurtzite et correspond à la maille non-reconstruite notée U. Les pseudo-atomes d'hydrogène passivent les atomes d'azote de terminaison du côté opposé à l'or. Les structures atomiques sont optimisées par la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces demeurent en dessous de  $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$ . Nous avons rigoureusement utilisé le même nombre de bi-couches d'AlN ainsi que les mêmes paramètres de calcul pour toutes les mailles. Nous avons commencé par optimiser la géométrie de deux mailles non-reconstruites en présence de la monocouche d'or. Ces deux mailles sont telles que les coïncidences verticales entre atomes d'or et d'aluminium correspondent à l'hexagone ( $U_h$ ) et au triangle ( $U_t$ ) de la figure IV.E.b. séparément. Les mailles optimisées  $U_t$  et  $U_h$  sont présentées sur les figures IV.G.a. et IV.G.b. respectivement. Sur ces deux mailles, quasiment aucune déformation du réseau d'or n'est constatée tant dans le plan parallèle à la surface que dans la direction normale à la surface.

### Calculs sur la reconstruction $(2 \times 2) + N_{ad}$

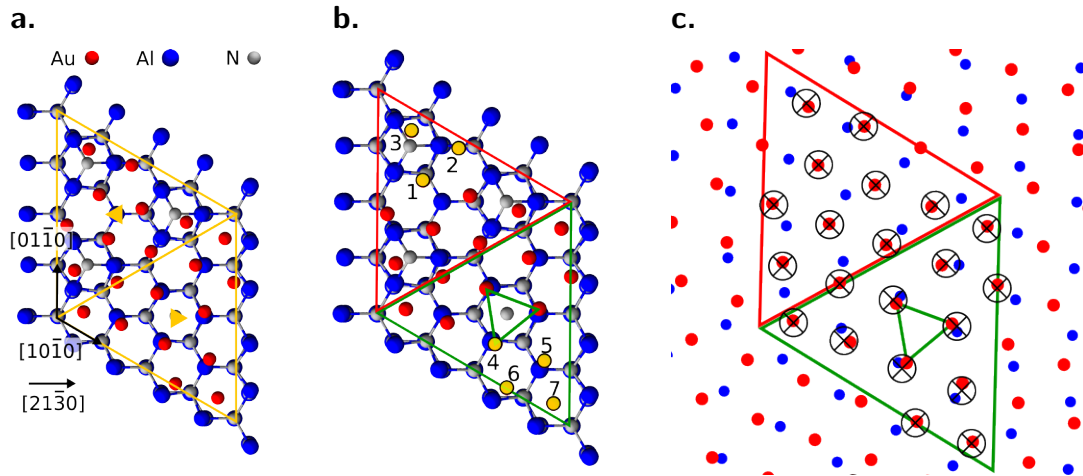
La structure présentant 21 atomes d'or sur la reconstruction  $2 \times 2 + N_{ad}$  fut relaxée de manière à faire apparaître les motifs triangulaire et hexagonal comme décrits sur la figure IV.E.b.. La maille relaxée  $M1_t$  est présentée figure IV.H.a. Le groupe d'espace initialement  $p3m1$  se transforme en symétrie  $p3$  comprenant seulement deux axes de symétrie





**Figure IV.G.** Structure atomique de Au/AlN(0001) après optimisation, les atomes d'or sont en rouge, les atomes d'azote en gris et les atomes d'aluminium en bleu. a. Maille  $U_t$  : les coïncidences entre les atomes d'or et d'aluminium forment un triangle (vert). b. Maille  $U_h$  : les coïncidences forment un hexagone.

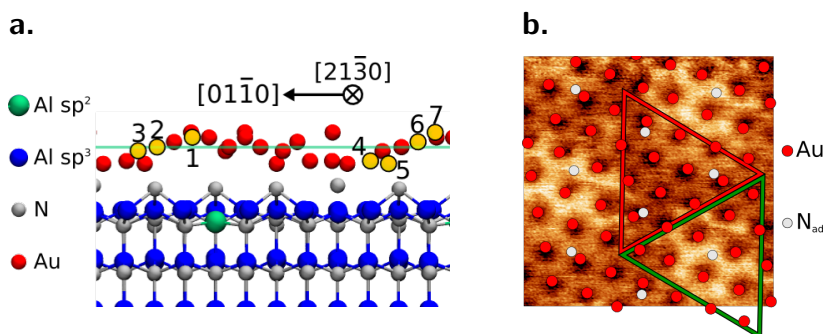
d'ordre trois.



**Figure IV.H.** Structure atomique de Au/AlN(0001) ( $M1_t$ ) après optimisation. a. Symétrie  $p3$  en notation de Hermann Mauguin b. Numérotation des atomes d'or en sept groupes distincts. c. Comparaison du modèle relaxé (croix noires) avec le modèle non-relaxé. Seuls les atomes d'or (rouge) et le sous réseau d'aluminium (bleu) sont représentés.

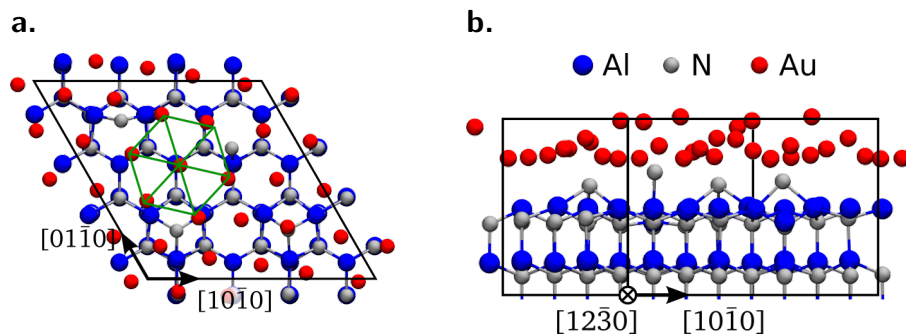
Les vingt-et-un atomes d'or peuvent être réduits en sept groupes d'atomes comme

numérotés figure IV.H.b. Chaque atome se transforme en un autre par rotation de  $120^\circ$  autour des axes 3 (triangles pleins jaune sur la figure IV.H.a.). Cette brisure de symétrie divise aussi cette maille en deux grands triangles, rouge et vert. La projection selon la direction  $[21\bar{3}0]$  en figure IV.I.a. indique que la monocouche d'or est très déformée et suppose une forte interaction avec le substrat. La comparaison du modèle relaxé avec le modèle non relaxé confirme que la déformation se fait aussi dans le plan et majoritairement au sein du triangle vert.



**Figure IV.I.** a. Projection de la maille DFT selon la direction  $[21\bar{3}0]$  b. Comparaison de la maille DFT relaxée avec l'image nc-AFM à résolution atomique.

Nous avons ensuite repéré la position du centre des taches noires sur l'image nc-AFM présentée figure IV.I.b. et écrit un programme informatique qui maximise le nombre de positions des atomes d'or calculés coïncidant avec les centres des taches noires dans un rayon de  $0,13 \text{ \AA}$ . Nous avons testé différentes orientations de la maille et trouvé une position de la maille DFT pour laquelle 38 atomes calculés sur 57 taches noires sur l'image expérimentale coïncident dans un rayon de  $0,13 \text{ \AA}$ . Cette position de la maille DFT qui maximise les coïncidences indique que les taches claires sur l'image nc-AFM se trouvent dans le triangle vert. La maille  $M1_h$  fut optimisée avec les mêmes paramètres



**Figure IV.J.** a. Maille  $M1_h$ . b. Projection de  $M1_h$  selon la direction  $[12\bar{3}0]$ .

que les autres mailles. Ici, la périodicité ( $2 \times 2$ ) est clairement détruite par d'une part,

la transition d'un atome d'azote  $N_{ad}$  sur quatre d'un site hollow du réseau d'aluminium et présentant trois liaisons avec les aluminium (H3) vers un site top de ce même réseau (T4). La structure atomique de  $M1_h$  est présentée sur les figures IV.J.a. et IV.J.b.

### Conclusion

Les deux motifs ont aussi été retrouvés sur les surfaces reconstruites  $(2 \times 2)+3Al-H$  et  $(2 \times 2)+N_{ad}$ . Nous avons comparé les énergies provenant des deux calculs qui l'un, décrit l'or déposé sur une surface non-reconstruite et présumerait une désorption totale des atomes d'azote  $N_{ad}$  issus de la reconstruction. L'autre décrit la conservation des atomes d'azote  $N_{ad}$  entre l'AlN et l'or. La maille reconstruite  $(2 \times 2)+N_{ad}$  relaxée en présence d'or et décrivant un triangle est nommée  $M1_t$ , celle en présence d'un hexagone est nommée  $M1_h$ .

	E (eV)
U <sub>h</sub>	-1772,862
U <sub>t</sub>	-1772,864
N	-0,032
M1 <sub>t</sub>	-1797,589
M1 <sub>h</sub>	-1797,626

Les énergies des structures atomiques relaxées sont rassemblées dans le tableau ci-contre.

Le calcul des énergies libres de formation de U et M1 est effectué avec

$$\Delta G_{M1} = E[M1] - E[U] - 4E[N]. \quad (IV.3)$$

Ce calcul montre un gain en énergie de 1,17 eV par atome d'or sur les mailles décrivant l'or déposé sur la reconstruction  $(2 \times 2)+N_{ad}$  par rapport à la maille non-reconstruite. Il n'y a donc pas une franche désorption des atomes d'azote  $N_{ad}$ . D'autre part, trois atomes d'aluminium  $b-Al$  changent de conformation et brisent la périodicité  $(2 \times 2)$  tant sur  $M1_h$  que sur  $M1_t$ . Ceci explique la disparition des raies caractéristiques de la reconstruction  $(2 \times 2)$  sur les clichés RHEED. Enfin, une comparaison des positions des atomes d'or relaxées sur M1 et de celles sur U avec les images nc-AFM à basse température montre qu'une relaxation des atomes d'or dans le plan est similaire à celle calculée dans la maille M1. La présence d'azote entre l'or et la couche d'aluminium de terminaison de l'AlN est donc indispensable à l'adhésion. Nous avons identifié la structure de la mono-couche d'or sur l'AlN(0001) et à partir de celle-ci, nous pouvons traiter la densité électronique de ce système pour tenter de comprendre le mécanisme d'adhésion de cette mono-couche.

### IV.3.3 Adhésion de Au/AlN(0001)

La symétrie  $p3$  a pour conséquence un nombre plus important de sites accepteurs de la surface d'AlN dans un triangle que dans l'autre. Le triangle vert contient trois atomes d'aluminium accepteurs pour un atome d'azote donneur. Le triangle rouge contient trois atomes d'azote donneurs pour un atome d'aluminium accepteur. Ce dernier est le seul atome accepteur à rester dans sa conformation  $sp^2$  après relaxation (atome bleu clair sur la figure IV.I.a.). Tous les autres atomes d'aluminium accepteurs se retrouvent dans un état d'hybridation  $sp^3$  en interagissant avec des atomes d'or.

	Au <sup>(i)</sup>	$\Delta z$ (Å)	$q$ ( $ e $ )	longueur de liaison (Å)
rouge	1	0,53	-0,03	—
	2	0,04	-0,09	—
	3	-0,17	0,1	2,13 (N <sub>ad</sub> )
vert	4	-0,68	-0,13	2,58 (Al), 2,2 (N <sub>ad</sub> )
	5	-0,82	-0,48	2,61 ( <i>b</i> -Al)
	6	0,30	-0,05	—
	7	0,79	-0,08	—

**Table IV.2** Différence de hauteur au plan moyen de la monocouche d'or  $\Delta z$  et charges de Bader  $q$  parmi les sept classes d'atomes d'or notées Au<sup>(i)</sup>,  $i = 1, \dots, 7$ .

Les sept groupes d'atomes d'or équivalents dans la maille sont notés Au<sup>(i)</sup> avec  $i = 1, \dots, 7$ . Les plus courtes distances inter-atomiques sont présentées sur le tableau IV.2 et résultent de la formation de liaisons entre atomes d'or et atomes d'aluminium (*b*-Al) dans la maille verte et azote N<sub>ad</sub> dans la maille rouge. La longueur de liaison Au-Al est d'environ 2,6 Å et correspond bien aux écarts les plus élevés au plan moyen d'atomes d'or.

Les charges de Bader calculées dans le volume des atomes d'or montrent que la monocouche d'or initialement neutre, se charge négativement lorsqu'elle est adsorbée par l'AlN. En effet le tableau IV.2 montre que les atomes d'or Au<sup>(4)</sup> et Au<sup>(5)</sup> se chargent d'autant plus négativement qu'ils sont proches des atomes d'aluminium dans la maille verte. Quant à la maille rouge, les atomes d'or Au<sup>(3)</sup>, plus proches des atomes d'azote N<sub>ad</sub>, se chargent positivement.

Au regard de ces observations, nous avons évalué ce que devenait le critère de stabilité électrostatique de l'AlN(0001) polaire en présence de la monocouche d'or. Le tableau IV.3 compare les charges de Bader et l'évaluation du critère électrostatique de stabilité entre la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN et celui de la même surface relaxée en présence de la mono-couche.

Une charge de  $-0,11 |e|$  par atome d'or a été transférée de l'AlN vers l'or. Le critère

	AlN (2)-N <sub>ad</sub>			Au / AlN		
	$\tilde{q}_B$	$\sigma_S$	$\sigma_S/\sigma_S^{th}$	$\tilde{q}_B$	$\sigma_S$	$\sigma_S/\sigma_S^{th}$
Au	—	—	—	-0,11	-0,144	24,4%
N <sub>ad</sub>	-2,18	-0,545	92,1%	-1,73	-0,577	97,4%
Al <sub>1</sub>	2,31	—	—	2,33	—	—
N <sub>1</sub>	-2,35	-0,582	98,3%	-2,34	-0,588	99,3%
Al <sub>2</sub>	2,36	—	—	2,37	—	—
N <sub>2</sub>	-2,37	-0,589	99,5%	-2,37	-0,590	99,6%

**Table IV.3** Moyenne de la charge de Bader dans un plan  $\tilde{q}_B$ , charge par unité de surface  $\sigma_S$  en  $|e|/S$  et son rapport à la valeur théorique  $\sigma_S/\sigma_S^{th}$

électrostatique initialement satisfait à 92,1% par l'atome N<sub>ad</sub> seul, l'est à 97,4% par la monocouche d'or et l'atome N<sub>ad</sub>. La monocouche d'or a pour effet de satisfaire le critère électrostatique pour une épaisseur de couche dipolaire plus petite que dans la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001).

Nous avons décrit le transfert de charge local  $\delta n(\mathbf{r})$  entre l'or et l'AlN par soustraction de la densité de charge de valence du système relaxé  $n(\mathbf{r})$  par la monocouche d'or séparée du substrat d'AlN  $n_{Au}(\mathbf{r})$  et le substrat d'AlN  $n_{AlN}(\mathbf{r})$ , tous deux gelés dans leurs position relaxées.

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_{Au}(\mathbf{r}) - n_{AlN}(\mathbf{r}). \quad (\text{IV.4})$$

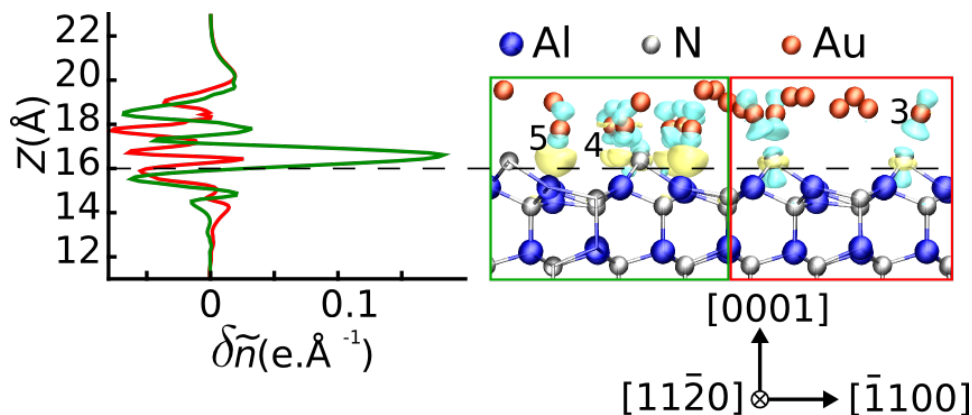
Ceci peut aussi être réalisé avec la densité de charge totale (contribution électronique de cœur et de valence). Nous avons séparé le transfert de charge vertical du transfert de charge horizontal. Le transfert de charge vertical peut être quantifié par la différence des moyennes latérales  $\bar{n}(z)$  de la densité de charge

$$\bar{n}(z) = \frac{1}{S} \int_0^{z_{vac}} n(\mathbf{r}) dS, \quad \delta \bar{n}(z) = \bar{n}(z) - \bar{n}_{Au}(z) - \bar{n}_{AlN}(z),$$

où  $S$  est la surface de la maille unité et les bornes de l'intégrale sont telles que  $\bar{n}(z_{vac}) = \bar{n}(0) = 0$

La figure IV.K. montre le transfert de charge vertical calculé dans la maille rouge et verte. Comme le montre les différences de moyennes latérales, une accumulation de charges électroniques est présente à l'interface entre l'or et les atomes d'aluminium, dans le plan des azotes N<sub>ad</sub>. L'intégrale selon la direction polaire  $z$  des moyennes latérales montre une différence de  $-3|e|$  dans la maille verte et  $+3|e|$  dans la maille rouge.

La figure IV.L. est une carte des différences de densités de charges  $\Delta n(x, y)$  intégrées en  $z$  à partir de  $z = 16 \text{ \AA}$  qui correspond au trait en pointillés sur la figure IV.L. jusqu'au



**Figure IV.K.** Différence de densité de charge. À gauche, des moyennes latérales totales (cœur et valence). À droite, une vue selon la direction  $[11\bar{2}0]$  des iso-densités à  $\pm 0,05 |e|$ . Les valeurs négatives des différences illustrent les déplétions de charges négatives. En jaune, les accumulations de charge négatives.

vide

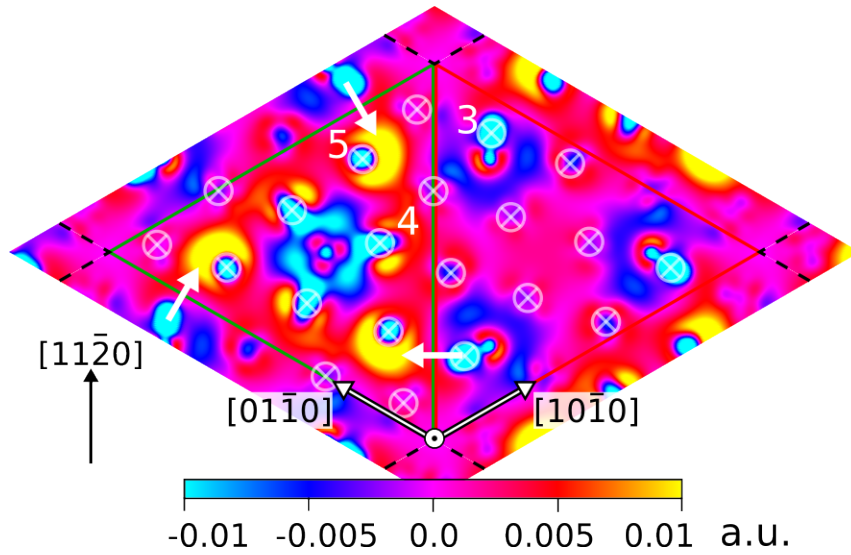
$$\Delta n(x, y) = \int_{z=16\text{\AA}}^{z_{\text{vac}}} \delta n(\mathbf{r}) dz.$$

Les déplétions de charges négatives apparaissent en bleu et sont principalement localisées sur les atomes d'or (repérés par des croix blanches) et sur les atomes d'azote  $N_{\text{ad}}$ . Les accumulations d'électrons (en jaune) sont, quant à elles, localisées à hauteur des atomes d'aluminium avec une plus forte contribution sur les atomes d'aluminium accepteurs dans la maille verte. L'excès d'électrons entre les atomes d'aluminium et d'or a deux contributions :

- l'une provenant de la polarisation verticale des atomes d'or qui engendre une délocalisation de leur charge vers les atomes d'aluminium
- l'autre provenant d'un transfert de charge dans le plan qui apporte un excès d'environ trois électrons dans le triangle vert et contribue à la charge des atomes d'or.

Des conclusions similaires de la première contribution ont déjà été observées expérimentalement et par le calcul sur des clusters d'or sur  $\text{MgO}(111)$  polaire [6]. Ceci fut généralisé au mécanisme d'adhésion de métaux de transition sur  $\text{MgO}(111)$  polaire [7, 8]. La seconde contribution est d'ordre monopolaire, où l'or participe faiblement à l'établissement du critère de stabilisation électrostatique en accumulant une densité électronique supplémentaire à l'interface isolant/métal.

Cependant, la symétrie et la réactivité particulière de la reconstruction non-stoechiométrique  $(2 \times 2)\text{-}N_{\text{ad}}$  provoque une répartition inhomogène du critère de stabilité. Dans le triangle vert, le passage de tous les atomes  $b\text{-Al}$   $sp^2$  vers l'hybridation  $sp^3$  est un phénomène qui a lieu simultanément avec la polarisation des atomes d'or situés au dessus. Cette relaxa-



**Figure IV.L.** Carte des différences de densité de charge

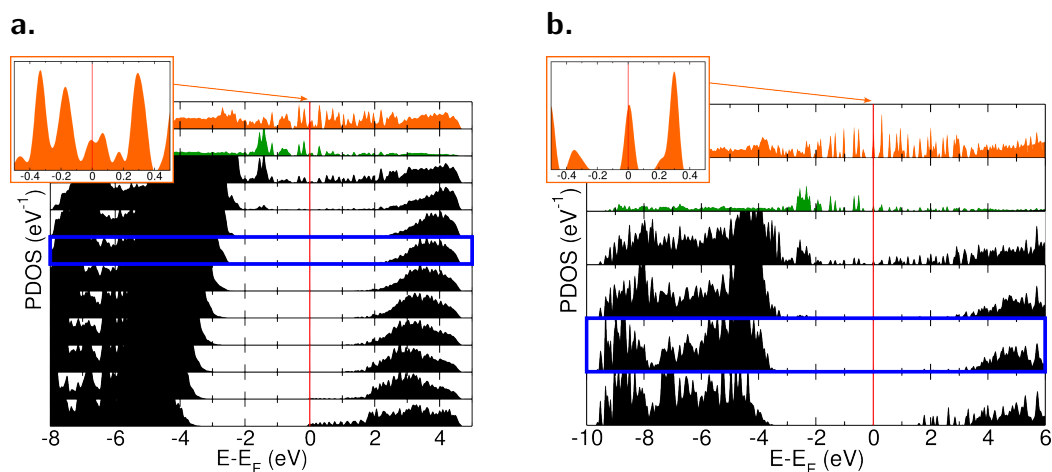
tion verticale des atomes engendre le déplacement vertical du critère de stabilité. Dans le triangle rouge, ce n'est plus le cas et l'or ne participe pas au critère de stabilité (charge nulle en moyenne des atomes d'or dans le tableau IV.2), celui-ci reste le même que celui de la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  seule et l'atome  $b$ -Al reste dans sa configuration  $sp^2$ .

#### IV.3.4 Structure électronique

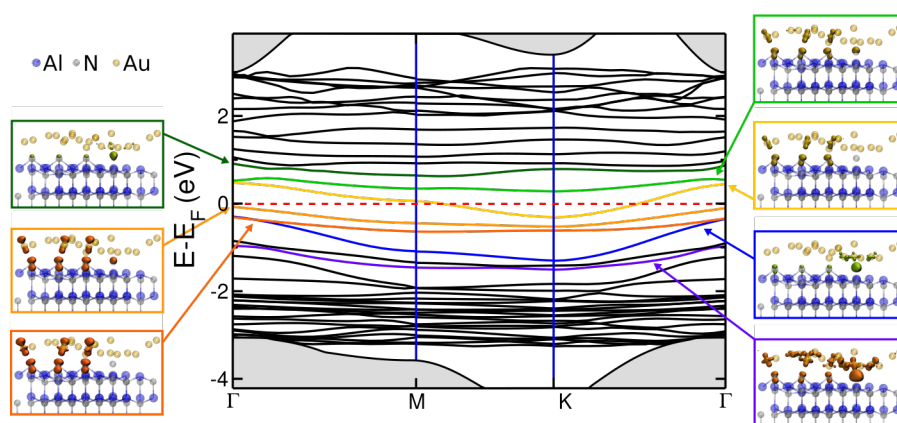
Nous avons calculé la densité d'états projetée sur les bi-couches d'AlN avec la fonctionnelle PBE pour dix bi-couches. Celle-ci est présentée sur la figure IV.M.a.

D'après la position de la maille en volume (rectangle bleu), le niveau de Fermi se trouve proche du milieu du gap de l'AlN. Les états projetés sur l'or semblent former un quasi-continuum et le niveau de Fermi croise un état de surface. Nous avons comparé ce calcul avec un autre où nous avons utilisé la fonctionnelle HSE06 pour mieux décrire les propriétés électroniques et plus précisément, les états de l'or dans le gap de l'AlN. Afin de réduire l'important coût en ressource numérique dû à cette fonctionnelle hybride, nous avons réduit le nombre de couches d'AlN à cinq. Le calcul de la densité d'états projetée sur les bi-couches associé à la fonctionnelle HSE06 est présenté figure IV.M.b.. La maille en volume identifiée est moins précise du fait de la réduction du nombre de couches d'AlN. On peut voir que les états de l'or dans le gap ne forment plus un continuum mais sont localisés. Le niveau de Fermi se trouve proche du milieu du gap et est fixé sur un état de l'or.

La structure de bandes et la densité de charge projetée sur les bandes sont exposées sur les figures IV.N. et IV.M.b. Les états qui apparaissent dans le gap sont provoqués



**Figure IV.M.** PDOS par bi-couches. En vert, la densité d'états projetée sur les atomes d'azote  $N_{ad}$ . En orange, la densité d'états projetée sur les atomes d'or a. Fonctionnelle PBE b. Fonctionnelle HSE06.



**Figure IV.N.** Structure de bande et densité de charge projetée sur les bandes indiquées en couleur. Calcul effectué avec la fonctionnelle HSE06.

par les liaisons entre les atomes d'or et d'azote  $N_{ad}$ . On remarque qu'il ne s'agit pas d'un continuum mais d'une succession d'états localisés et très proches les uns des autres. Le niveau de Fermi croise une bande dont la densité de charge se situe dans la demi-maille rouge (en jaune). Celles situées dans la demi-maille verte sont plus basses en énergie (en bleu et violet). Les états de l'or peuplent le haut de la bande de valence mais sont peu dispersifs.

La figure IV.M.b. montre les densités d'états projetées sur les bi-couches d'AlN en noir sur la couche d'azote  $N_{ad}$  ainsi que sur l'or. La densité d'atomes d'or observée sur les images nc-AFM est légèrement supérieure à celle correspondant à la maille DFT. La

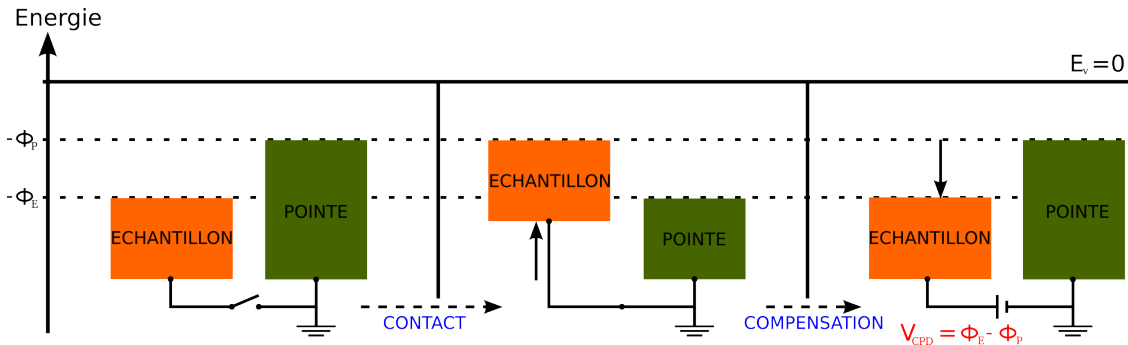


quantité de charge transférée de l'AIN vers l'or correspond au déplacement du niveau de Fermi initialement libre (voir chapitre III) vers un état partiellement rempli de l'or. Cette mono-couche d'or est donc métallique de par les états de surfaces qu'elle génère, mais n'est pas un bon métal car la bande qui croise le niveau de Fermi est peu dispersive.

## IV.4 Liens avec l'expérience

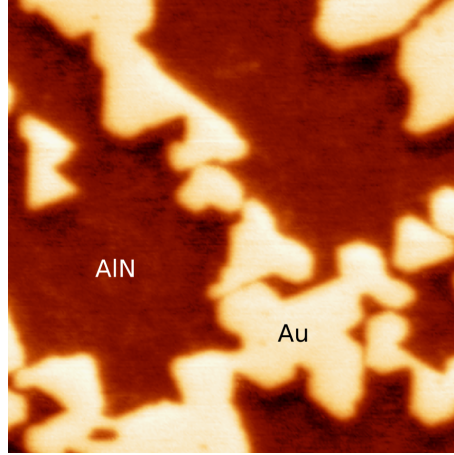
Les expérimentateurs du CEMES conduisent des expériences d'imagerie par microscope à force atomique en mode non-contact couplé au mode de sonde de Kelvin (KPFM). Une pointe dont l'apex est idéalement terminé par un seul atome est reliée à un bras de levier, qui lui-même est excité par un matériau piezoélectrique. Cette excitation est telle que la pointe vibre à sa fréquence de résonance. Il est alors possible d'approcher la pointe de la surface à une distance telle que l'on peut mesurer les forces locales entre la pointe et la surface. Un jeu de boucles de régulation permet de réaliser des images topographiques ainsi que des images de la force pointe-surface.

Le principe de la boucle KPFM dérive de la méthode de la sonde de Kelvin introduite par Lord Kelvin en 1898 [9]. Celle-ci consiste à mesurer la différence de potentiel de contact (CPD) entre deux métaux. Les niveaux de Fermi de deux métaux de nature différente s'alignent lorsqu'ils sont connectés électriquement, ceci induit alors une différence de potentiel de contact  $V_{CPD}$  comme illustré figure IV.O. En appliquant une tension  $U_{DC} = V_{CPD}$ , on compense le potentiel de contact. Lorsque que la boucle KPFM est activée,



**Figure IV.O.** *Fonctionnement de la sonde de Kelvin. Le potentiel de contact  $V_{CPD}$ , issu du contact électrique entre deux matériaux différents, est compensé en appliquant une tension  $U_{DC}$  de même amplitude.  $E_V$  est l'énergie du vide.  $\Phi_P$  et  $\Phi_E$  sont les niveaux de Fermi de l'échantillon et de la pointe.*

la compensation se fait en temps réel et on enregistre la valeur du  $U_{DC}$  appliquée pour chaque pixel de l'image. Une image typique de notre système est présentée figure IV.P. Sur celle-ci, on remarque le contraste prononcé entre les îlots d'or et celui de l'AIN.



**Figure IV.P.** Image nc-KPFM à température ambiante typique des îlots d'or sur AlN(0001). Le potentiel de Kelvin sur les îlots d'or est  $-0,95$  V tandis que celui sur l'AlN est de  $-2,44$  V.

Dans cette partie, nous avons tenté d'interpréter qualitativement les résultats expérimentaux concernant les valeurs du potentiel de Kelvin mesurées en KPFM sur les îlots d'or et entre les îlots où se trouve l'AlN.

#### IV.4.1 Travail de sortie

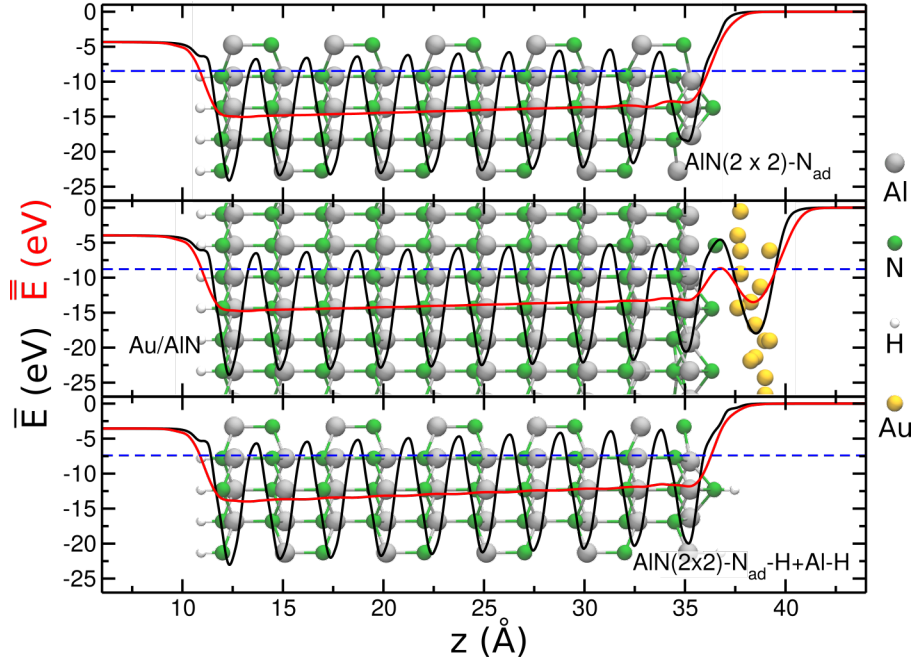
Dans le cadre du KPFM, le travail de sortie d'un matériau sous la pointe peut être déduit du potentiel Kelvin [10]. Le travail de sortie peut être évalué selon l'approche développée par le groupe de Baldereschi [11, 12, 13]. C'est l'énergie minimum qu'il faut fournir à un électron pour l'extraire de la surface vers une distance infinie dans le vide. Comme énoncé au chapitre I, cette énergie est prise comme la différence entre l'énergie potentielle locale prise dans le vide proche de la surface et l'énergie de Fermi  $E_F$

$$\phi = E_{\text{el}}(z_v) - E_F.$$

Cette dernière est obtenue par le calcul DFT tandis que l'énergie du vide est déterminée pour  $E_{\text{el}}(z_v)$  avec  $z_v$  tel que  $\partial \bar{E}_{\text{el}}(z)/\partial z = 0$ . Nous avons calculé les travaux de sortie de Au/AlN(0001) ainsi que celui de la reconstruction  $(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}$  et de la reconstruction hydrogénée  $(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$ . La figure IV.Q. montre la moyenne latérale  $\bar{E}_{\text{el}}(z)$  et macroscopique  $\bar{\bar{E}}_{\text{el}}(z)$  pour les trois systèmes.

Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Bien que ces valeurs soient qualitatives, on peut néanmoins obtenir les positions re-



**Figure IV.Q.** Calcul des travaux de sortie. Le niveau du vide a été ramené à 0. En haut, la reconstruction  $(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}$ . Au milieu, Au/AlN. En bas, la reconstruction  $(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$ . En noir, la moyenne latérale de l'énergie potentielle électrostatique  $\bar{E}_{\text{el}}(z)$ . En rouge, la moyenne macroscopique de l'énergie potentielle électrostatique  $\bar{\bar{E}}_{\text{el}}(z)$ .

	$(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}$	Au/AlN	$(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$
$\bar{\bar{E}}_{\text{el}}(z_v)$	8,471	8,787	7,4
$E_{\text{F}}$	2,878	3,539	1,373
$\phi$	5,593	5,248	6,027

**Table IV.4** Valeurs de l'énergie du vide  $\bar{\bar{E}}_{\text{el}}(z_v)$  et du niveau de Fermi pour chaque système.

latives des travaux de sorties des deux reconstructions de l'AlN par rapport au système Au/AlN. Nous pouvons comparer les différences de travaux de sortie de nos calculs avec la différence de potentiel Kelvin mesurée expérimentalement  $\Delta V_{\text{CPD}} = V_{\text{CPD}}^{\text{Au}} - V_{\text{CPD}}^{\text{AlN}} = 1,49$  V. Ces différences peuvent être comparées aux différences de travaux de sortie calculés puisque la contribution de la pointe s'annule. On remarque que le travail de sortie calculé pour la reconstruction  $(2 \times 2)\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$  est bien supérieur à celui de Au/AlN avec  $\Delta V_{\text{CPD}} = -0.779$  V. Comme discuté au chapitre III, le niveau de Fermi de cette reconstruction est fixé sur le haut de la bande de valence. De plus, le signe de la différence des

travaux de sortie est opposé à celui trouvé expérimentalement. Le travail de sortie de cette reconstruction est donc en complète contradiction avec les valeurs expérimentales, il est peu probable qu'une phase hydrogénée existe entre les îlots d'or.

Dans le cas de la reconstruction  $(2 \times 2)N_{ad}$ , la différence des travaux de sortie donne  $\Delta V_{CPD} = -0.345$  V. Cette valeur est encore une fois opposée à celle trouvée expérimentalement. En revanche, nous avons vu que le niveau de Fermi de cette reconstruction était libre et sa position est sensible au dopage. Un taux de défauts ou d'impuretés jouant le rôle de dopants de type  $n$  tel que le niveau de Fermi se déplace de 1,835 V vers la bande de conduction permettrait de corroborer les résultats expérimentaux.

## IV.5 Conclusion

Ce chapitre constitue la finalité de cette thèse concernant la réactivité de la reconstruction  $(2 \times 2)-N_{ad}$  vis-à-vis du dépôt d'espèces métalliques comme le magnésium, l'argent et l'or. Les deux premiers métaux ne correspondent pas aux attentes du projet PAMS dans lequel s'inscrit cette thèse. En revanche, l'or permet la croissance 2d d'îlots métalliques isolés d'une mono-couche d'épaisseur nécessaire à la connexion électrique avec le monde macroscopique et correspond parfaitement à nos attentes technologiques.

Les dépôts de magnésium ou d'or induisent tous deux un transfert de charges significatif entre le métal et l'AlN(0001), cela a une conséquence sur la position des atomes en surface et détruit la périodicité  $(2 \times 2)$  de l'AlN(0001) du fait des interactions chimiques. La charge disponible sur la reconstruction  $(2 \times 2)-N_{ad}$  provient de la compensation de la composante macroscopique du moment dipolaire de l'AlN(0001) et est donc intrinsèquement liée au caractère polaire du matériau. En effet, cette surface possède une charge  $\sigma_s = -\frac{\sigma}{4}$  (cf. chapitre I). Dans le cas de l'or, l'adhésion d'une telle mono-couche métallique se fait principalement par des liaisons chimiques entre atomes d'or et d'aluminium ainsi qu'entre atomes d'or et d'azote  $N_{ad}$ . Ceci a pour effet de charger la mono-couche d'or négativement de  $-0,11 |e|$  par atome. Une brisure de symétrie s'accompagnant d'un transfert d'électrons horizontal a lieu, des atomes d'azote  $N_{ad}$  vers les sites  $b-Al$  où ceux-ci forment des liaisons avec les atomes d'or.

Le point commun entre les trois métaux réside dans le passage d'un atome d'aluminium  $b-Al$  qui se trouve en conformation  $sp^2$  vers une conformation  $sp^3$ . Ce changement de conformation s'accompagne d'un transfert d'électrons plus ou moins grand vers le voisinage de cet atome. Les électrons transférés proviennent en partie des atomes d'azote  $N_{ad}$  voisins qui eux-même voient leur charge de Bader augmenter positivement, mais ce phénomène aussi dépend de l'électronégativité de l'espèce déposée. Il s'agit donc d'un mécanisme principalement d'origine chimique mais qui ne pourrait avoir lieu sans les élec-

trons disponibles qu'offre la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> et donc sans le caractère polaire du matériau.

Les diagrammes de bandes de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> et celui présenté dans ce chapitre constituent les situations extrêmes, sans or et complètement recouvert d'or. Dans le premier cas, le niveau de Fermi est libre et celui-ci dépend de la quantité de défaut (dopage) dans le matériau. Le cas d'un recouvrement total conduit à l'épinglage du niveau de Fermi sur une bande de l'or se trouvant au milieu du gap. Enfin, les calculs des différences de travail de sortie  $\Delta\phi = \phi^{\text{Au}} - \phi^{\text{AlN}}$  ont été comparés avec les différences expérimentales. Le travail de sortie de Au/AlN est inférieur au travail de sortie de l'AlN. Ce résultat serait en contradiction avec la différence de travaux de sortie mesurée en KPFM. Cependant, la prise en compte du dopage dans les calculs pourrait permettre une meilleure comparaison avec l'expérience.

# Bibliographie

- [1] S. Pezzagna, S. Vézian, J. Braulf, and J. Massies. Layer-by-layer epitaxial growth of Mg on GaN(0001). *Appl. Phys. Lett.*, 92 :233111, 2008.
- [2] J. E. Northrup, R. Di Felice, and Jörg Neugebauer. Atomic structure and stability of AlN(0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces. *Phys. Rev. B*, 55 :13878–13883, 1997.
- [3] Y. Cui, C. Stiehler, N. Nilius, and H. J. Freund. Probing the electronic properties and charge state of gold nanoparticles on ultrathin MgO versus thick doped CaO films. *Phys. Rev. B*, 92 :075444, 2015.
- [4] N. Mammen, S. Narasimhan, and S. de Gironcoli. Tuning the morphology of gold clusters by substrate doping. *J. Am. Chem. Soc.*, 133 :2801–2803, 2011.
- [5] M. Ondráček, C. González, and P. Jelínek. Reversal of atomic contrast in scanning probe microscopy on (111) metal surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 :084003, 2012.
- [6] Z. Li, C. V. Ciobanu, J. Hu, J.-P. Palomares-Báez, J.-L. Rodríguez-López, and R. Richards. Experimental and DFT studies of gold nanoparticles supported on MgO(111) nano-sheets and their catalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :2582–2589, 2011.
- [7] J. Goniakowski and C. Noguera. Microscopic mechanisms of stabilization of polar oxide surfaces : Transition metals on the MgO(111) surface. *Phys. Rev. B*, 66 :085417, 2002.
- [8] J. Goniakowski. Characteristics of Pd deposition on the MgO(111) surface. *Phys. Rev. B*, 60 :16120–16128, 1999.
- [9] L. Kelvin. Contact electricity of metals. *Philos. Mag.*, 46 :82–120, 1898.
- [10] E. Palacios-Lidón, C. R. Henry, and C. Barth. Kelvin Probe Force Microscopy in Surface Chemistry : Reactivity of Pd Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *ACS Catal.*, 4 :1838–1844, 2014.
- [11] C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Deriving accurate work functions from thin-slab calculations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :2689, 1999.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [12] C. Sgiarovello, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Influence of surface morphology on the Si(100) and (111) ionization potentials. *Phys. Rev. B*, 64 :195305, 2001.
- [13] I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, G. Iadonisi, M. Cossi, and V. Barone. Ab initio study of electron affinity variation induced by organic molecule adsorption on the silicon (001) surface. *Phys. Rev. B*, 76 :035430, 2007.

# Conclusion générale

Cette thèse a eu pour objectif initial l'étude de la réactivité de la surface d'AlN(0001) au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien que la question de la compréhension de l'adhésion de métaux sur un isolant tel que l'AlN soit un des objectifs du projet PAMS, la réactivité de cette surface n'a donc été testée, dans le cas de cette thèse, que par trois métaux dont nous rappelons les résultats importants

- L'argent forme des clusters tri-dimensionnels et réagit peu avec la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> de l'AlN(0001) car un très faible transfert de charge entre le métal et l'isolant a lieu. Il s'agit d'un mode de croissance de Volmer-Weber où l'interaction Ag-Ag domine l'interaction Ag-AlN.
- Le magnésium forme une pré-couche dont la structure est désordonnée et difficile à caractériser tant en DFT qu'expérimentalement. Le composé qui pourrait être formé durant le dépôt est le nitrure de magnésium Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Les couches situées au dessus de la pré-couche sont constituées de magnésium pur. C'est un mode de croissance réactif où l'interaction chimique Mg-AlN domine l'interaction Mg-Mg.
- Le cas de l'or peut être considéré comme une situation intermédiaire des deux premiers cas. En effet, l'interaction Au-AlN est en compétition avec l'interaction Au-Au ce qui permet d'éviter le mouillage de l'or sur la surface de l'échantillon et d'obtenir des îlots isolés.

La croissance de métaux sur isolant épais est principalement tri-dimensionnelle. Nous avons obtenu des îlots bi-dimensionnels d'or sur l'AlN(0001) et conclu que le mécanisme d'adhésion était d'origine chimique. Il est à noter que l'aspect polaire de l'AlN contribue à la formation de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> qui, elle-même fournit une charge de surface  $-\sigma/4$  ainsi qu'à la présence de sites donneurs et accepteurs. Ces conséquences de la polarité de l'AlN donnent les ingrédients chimiques, la réactivité nécessaire à la croissance bi-dimensionnelle de métaux.

Cette thèse a permis de créer un lien fort entre les expériences de croissance par épitaxie par jet moléculaire et les calculs DFT. En effet, ces derniers ont permis l'établissement du



diagramme de phase qui a permis de trouver les conditions de dépôt permettant la formation d'une surface ordonnée. Ces conditions étant un flux d'aluminium de  $10 \text{ nm.h}^{-1}$ . D'autre part, les observations expérimentales reproductibles montrent que la croissance de l'or lorsque le dépôt a lieu juste après la croissance de l'AlN est bi-dimensionnelle et que la croissance de l'or après un certains temps d'exposition au vide du dispositif expérimental est tri-dimensionnelle. Ces observations ainsi que le fait de trouver une maille DFT de l'or sur l'AlN réaliste uniquement sur la reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{\text{ad}}$  indiquent que cette reconstruction n'est accessible qu'un certain temps après la croissance de l'AlN. Ceci montre encore une fois sa forte réactivité.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le nitrure d'aluminium est un matériau pour lequel peu d'études ont été réalisées contrairement au nitrure de gallium. Il est vrai que ce dernier a connu d'importants débouchés de par ses propriétés opto-électroniques, et a permis le développement de diodes électroluminescentes sur tout le spectre visible. L'AlN présente également des propriétés électroniques intéressantes dont certaines ont été étudiées durant cette thèse. Il faut relever l'intérêt que l'AlN suscite auprès des laboratoires de recherche (CRHEA, CEA,...) et des industriels (OMMIC, III-V lab,...) des semi-conducteurs III-V, pour la réalisation de jonctions de type AlN/GaN/AlN à destination de transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor) [1, 2, 3, 4]. Il reste néanmoins beaucoup à entreprendre avec ce matériau. En effet, la réactivité chimique des surfaces d'AlN est très peu connue et nous pouvons entrevoir de possibles sources d'intérêt. Ces surfaces étant particulièrement réactives, en particulier la reconstruction de surface  $(2 \times 2)\text{-N}_{\text{ad}}$ , il serait intéressant d'envisager le dépôt de molécules afin de former des films moléculaires minces et ainsi de fonctionnaliser la surface. Cela permettrait par exemple de moduler le gap de surface. Nous avons d'ores et déjà procédé à quelques tentatives de calculs DFT en regardant la réactivité chimique de quelques groupes chimiques. Ces calculs encore très préliminaires tendent à montrer que l'azote  $\text{N}_{\text{ad}}$  permet des réactions de type attaque nucléophile. Des efforts restent à poursuivre pour envisager l'adsorption de molécules de plus grande taille qui présenteraient des caractéristiques de symétrie avec la structure de la reconstruction de surface  $(2 \times 2)\text{-N}_{\text{ad}}$  en particulier.

On a vu que l'argent forme des agrégats, mais en continuant le dépôt on s'attend à la formation d'une couche qui pourrait être favorable à l'auto-assemblage de molécules, comme pour le cas d'une surface d'argent (111) [5]. L'influence d'un substrat comme l'AlN devrait apporter des interactions longue portée de type van der Waals ou électrostatique qui devraient modifier les propriétés d'assemblage par rapport à une surface standard. Par ailleurs, la présence d'îlots d'or sur la surface d'AlN permet également d'envisager

---

l'adsorption de molécules sur ces îlots. Pour aller au delà du seul auto-assemblage élaboré sur une surface d'or [6], nous pourrions avantageusement tirer profit du caractère métallique de cette interface pour utiliser une réaction de type Ullmann. Cette réaction produit des composés originaux après la rupture d'une ou de liaisons C-halogène engendrée par le caractère catalytique de l'or [7]. De cette façon des nano-rubans conducteurs pourraient être synthétisés [8] par exemple, pouvant jouer le rôle de nano-fils pour venir connecter une molécule fonctionnelle. Le champ des molécules possibles est bien entendu vaste puisque de telles molécules peuvent présenter des propriétés de spin intéressantes [9] ou de type porte-logique [10].

Les expérimentateurs du CEMES ont pu conduire des expériences de charge des îlots d'Au/AlN. À une certaine distance d'un îlot d'or, la pointe de l'AFM soumise à un pulse en tension réalise un transfert de charge par effet tunnel vers l'îlot. Celui-ci peut être chargé positivement ou négativement et cette charge reste localisée sur un îlot pendant plusieurs heures. Ce travail de thèse a pu décrire la situation d'équilibre de ces îlots et peut être utilisé pour simuler la situation hors équilibre en présence de charge.

Les perspectives de ce travail de thèse sont donc nombreuses et nous pouvons raisonnablement penser que le nitrure d'aluminium, associé à d'autres matériaux ou avec des systèmes moléculaires, permettra l'ouverture de voies de recherche importantes en vue de nouveaux dispositifs électroniques.



# Bibliographie

- [1] P. Sohi, D. Martin, and N. Grandjean. Critical thickness of GaN on AlN : impact of growth temperature and dislocation density. *Semicond. Sci. Technol.*, 32 :075010, 2017.
- [2] M. Qi, G. Li, S. Ganguly, P. Zhao, X. Yan, J. Verma, B. Song, M. Zhu, K. Nomoto, H. Xing, and D. Jena. Strained GaN quantum-well FETs on single crystal bulk AlN substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 110 :063501, 2017.
- [3] G. Li, B. Song, S. Ganguly, M. Zhu, R. Wang, X. Yan, J. Verma, V. Protasenko, H. Grace Xing, and D. Jena. Two-dimensional electron gases in strained quantum wells for AlN/GaN/AlN double heterostructure field-effect transistors on AlN. *Appl. Phys. Lett.*, 104 :193506, 2014.
- [4] H. Sánchez-Martín, Ó García-Pérez, S. Pérez, P. Altuntas, V. Hoel, S. Rennesson, Y. Cordier, T. González, J Mateos, and I. Íñiguez-de-la Torre. Anomalous DC and RF behavior of virgin AlGaIn/AlN/GaN HEMTs. *Semicond. Sci. Technol.*, 32 :035011, 2017.
- [5] P. S. Deimel, R. M. Bababrik, B. Wang, P. J. Blowey, L. A. Rochford, P. K. Thakur, T.-L. Lee, M.-L. Bocquet, J. V. Barth, D. P. Woodruff, D. A. Duncan, and F. Allegretti. Direct quantitative identification of the "surface trans-effect". *Chem. Sci.*, 7 :5647–5656, 2016.
- [6] X. Bouju, C. Mattioli, G. Franc, A. Pujol, and A. Gourdon. Bicomponent Supramolecular Architectures at the Vacuum-Solid Interface. *Chem. Rev.*, 117 :1407–1444, 2017.
- [7] G. Franc and A. Gourdon. Covalent networks through on-surface chemistry in ultra-high vacuum : state-of-the-art and recent developments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :14283–14292, 2011.
- [8] L. Talirz, P. Ruffieux, and R. Fasel. On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons. *Adv. Mater.*, 28 :6222–6231, 2016.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [9] M. Ormaza, N. Bachellier, M. N. Faraggi, B. Verlhac, P. Abufager, P. Ohresser, L. Joly, M. Romeo, F. Scheurer, M.-L. Bocquet, N. Lorente, and L. Limot. Efficient Spin-Flip Excitation of a Nickelocene Molecule. *Nano Lett.*, 17 :1877–1882, 2017.
- [10] N. Lorente and C. Joachim, editors. *Architecture and Design of Molecule Logic Gates and Atom Circuits*. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.

## Annexe A

# Calcul de la constante de Madelung

La maille wurtzite étant bien définie, nous pouvons nous servir de l'expression des normes afin de calculer l'énergie électrostatique d'un cristal de structure wurtzite définie par

$$E_{MN} = \mathcal{M}^{MN} \frac{q_{M^{3+}}^2}{4\pi\epsilon_0 d_{M^{3+}N^{3-}}}, \quad (\text{A.1})$$

où  $q_{M^{3+}}$  est la charge d'origine (celle du cation)  $d_{M^{3+}N^{3-}}$  est la distance cation-anion plus proche voisin et

$$\mathcal{M}^{MN} = \sum'_{u,v,w \in \mathbb{Z}} \frac{(-1)^{u+v+w}}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}, \quad (\text{A.2})$$

où  $(u, v, w)$  est un vecteur du réseau direct et  $\sum'$  signifie que le terme  $(0,0,0)$  n'est pas considéré. Le problème bien connu réside en l'évaluation d'une somme de la forme (A.2) qui n'est pas absolument convergente du fait de l'alternance de signes opposés dans les cristaux ioniques. La méthode d'Ewald fait intervenir des sommes de fonctions erreur à convergence rapide mais reste difficile à implémenter dans des géométries complexes. Nous avons choisi la méthode multidimensionnelle applicable à tous types de cristaux de Crandall et Buhler pour calculer cette somme [1, 2].  $\mathcal{M}$  représente la constante de Madelung et ne dépend que de la géométrie du réseau. Cette somme d'inverse de racines carrées peut subir certaines transformations pour obtenir des fonctions zêta multidimensionnelles sur lesquelles elles sont absolument convergentes et une grande précision peut être atteinte. Cette généralisation mène à une expression de la constante de Madelung comme une somme de termes  $J$  (comme jellium)

$$J = P + \sum_F + \sum_G, \quad (\text{A.3})$$

où  $P$  sont les termes polaires et les sommes  $\sum_F$  et  $\sum_G$  sont similaires à celles de  $\mathcal{M}$  évoquant des fonctions  $F$  et  $G$  qui garantissent une convergence rapide.

Un cristal de charges ponctuelles est défini par

- une matrice  $(3 \times 3)$   $\mathbf{A}$  telle qu'un site  $p$  du réseau est donné par  $p = \mathbf{A}\mathbf{v}$  où  $\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3$  est un vecteur du réseau direct. Le volume de la maille est  $\det \mathbf{A}$  et la matrice du réseau réciproque est  $\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-T}$ .
- un motif de  $m$  charges ponctuelles contenu dans chaque nœud du réseau. Ceux-ci sont repérés par un ensemble de vecteurs  $\mathbf{d}_0, \dots, \mathbf{d}_j, \dots, \mathbf{d}_{m-1}$  tels que la position d'une charge ponctuelle est donnée par  $\mathbf{p} + \mathbf{d}_j$  pour  $j = 0, 1, \dots, m-1$ .
- un ensemble de charges  $q_0, \dots, q_j, \dots, q_{m-1}$  soumises à la condition de neutralité du cristal ( $\sum q_j = 0$ ), ce qui mène à des sommes de Madelung finies.

Dans cette notation, l'énergie de Coulomb s'écrit

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \sum_{j,k} q_j q_k \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{A}\mathbf{v} + \mathbf{d}_k - \mathbf{d}_j|}, \quad (\text{A.4})$$

dont la somme peut être physiquement interprétée comme la densité d'énergie potentielle électrostatique dans le cristal. Le potentiel électrostatique au vecteur  $\mathbf{x}$  est

$$V(\mathbf{x}) = \sum_k q_k \sum_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{A}\mathbf{v} + \mathbf{d}_k - \mathbf{x}|}. \quad (\text{A.5})$$

Cette définition de  $\mathcal{M}$  peut être soumise à un prolongement analytique dont la technique consiste à transformer la quantité

$$J_A(\mathbf{x}) = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{x}|}, \quad (\text{A.6})$$

pour  $\mathbf{x} \neq \mathbf{d}_k$ . Elle décrit le potentiel d'une charge  $+1$  à chaque site  $\mathbf{A}\mathbf{v}$  qui n'est pas convergente. En revanche la somme

$$\sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{x}|^s}, \quad (\text{A.7})$$

converge pour des nombres complexes  $s$  dont la partie réelle est supérieure à 3 et a un prolongement analytique pour tout nombre complexe  $s \neq 3$ . La fonction

$$J_A(\mathbf{x}) = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} |\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{x}|^{-s} \Big|_{s=1}, \quad (\text{A.8})$$

où  $|$  dénote le prolongement analytique, a une signification physique. Crandall et Buhler

---

ont généralisé cette expression en fonctions zêta multidimensionnelles

$$Z_A(s; \mathbf{c}, \mathbf{d}) = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{A}\mathbf{v}) |\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|^{-s}, \quad (\text{A.9})$$

$s$  étant une variable complexe et  $\mathbf{A}$  une matrice  $n \times n$ .  $Z_A$  converge vers une fonction analytique pour  $\text{Re}(s) > n$ . Le cas unidimensionnel  $n = 1$  se trouve être la fonction zêta de Riemann  $\zeta(s) = \frac{1}{2}Z(s; 0, 0)$ . L'idée centrale de Crandall et Buhler fut de trouver une fonction zêta comme la transformée de Mellin d'une fonction thêta de la forme

$$\Theta_A(t) = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{A}\mathbf{v}) f(t|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|),$$

puis d'appliquer la sommation de Poisson à cette fonction thêta où  $t$  est un nombre réel positif et  $f$  est une fonction à décroissance exponentielle telle que la somme converge pour tout  $t$ . Dans ce contexte les fonctions  $f$  sont de type gaussien  $f(t) = \exp(-\pi t^2)$ . La transformée de Mellin partielle est définie comme

$$F(s, \mathbf{x}) = \int_x^\infty f(t)t^{s-1}dt,$$

avec  $x \geq 0$  qui assure la convergence et l'existence de  $F$ . La transformée de Mellin de la fonction thêta est essentiellement une fonction zêta

$$\int_0^\infty \Theta_A(t)t^{s-1}dt = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{A}\mathbf{v}) |\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|^{-s} \int_0^\infty f(t)t^{s-1}dt = F(s, 0)Z_A(s).$$

Une étape importante consiste à introduire un paramètre  $\lambda$  positif afin d'écrire l'intégrale comme

$$\int_0^\lambda \Theta_A(t)t^{s-1}dt + \int_\lambda^\infty \Theta_A(t)t^{s-1}dt.$$

Le deuxième membre s'intègre facilement tandis que le premier nécessite un changement de variable  $t$  en  $t^{-1}$  et une sommation de Poisson sur  $\Theta_A$  afin d'obtenir une expression équivalente. La seconde intégrale donne

$$\int_\lambda^\infty \Theta_A(t)t^{s-1}dt = \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{A}\mathbf{v}) |\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|^{-s} F(s, \lambda|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|).$$

La première donne

$$\begin{aligned} \int_0^\lambda \Theta_A(t)t^{s-1}dt &= -f(0) \exp(\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \delta_1 \frac{\lambda^s}{s} + g(0) \det \mathbf{B} \delta_2 \frac{\lambda^{s-n}}{s-n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \\ &\quad + \det \mathbf{B} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^n} \exp(-2\pi i \mathbf{B}\mathbf{w} \cdot \mathbf{d}) \int_{\lambda^{-1}}^x g(t|\mathbf{B}\mathbf{w} - \mathbf{c}|) t^{n-s-1} dt, \end{aligned}$$



où la fonction  $g(|u|) = \int_{\mathbb{R}}^n f(|v|) \exp(2\pi i \mathbf{v} \cdot \mathbf{u})$  a été introduite pour alléger la notation.

- $\delta_1 = 1$  si  $\mathbf{d} \in \mathbf{AZ}^n$  et 0 sinon,
- $\delta_2 = 1$  si  $\mathbf{c} \in \mathbf{BZ}^n$  et 0 sinon,

interviennent dans les termes polaires où les intégrales ont été évaluées en utilisant  $\int_a^\infty t^{-s-1} dt = a^{-s}/s$ . Si  $G$  est la transformée de Mellin de  $g$  alors la formule générale s'écrit

$$\begin{aligned}
 F(s, 0)Z_A(s) &= -f(0) \exp(\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \delta_1 \frac{\lambda^s}{s} - g(0) \det \mathbf{B} \delta_2 \frac{\lambda^{s-n}}{s-n} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \\
 &+ \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^n} \exp(2\pi i \mathbf{A} \mathbf{v} \cdot \mathbf{d}) |\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|^{-s} F(s, \lambda |\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|) \\
 &+ \det \mathbf{B} \exp(2\pi i \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^n} \exp(-2\pi i \mathbf{B} \mathbf{w} \cdot \mathbf{d}) |\mathbf{B} \mathbf{w} - \mathbf{c}|^{-(n-s)} \\
 &\times G(n-s, \lambda^{-1} |\mathbf{B} \mathbf{w} - \mathbf{c}|). \tag{A.10}
 \end{aligned}$$

### Application à une maille 3D

En vertu de l'équation (A.8), le cas physique est donné en prenant dans l'équation (A.10),  $n = 3$ ,  $\mathbf{c} = 0$  et  $s = 1$ .  $s$  étant fixé, pour simplifier, on prend  $F(1, x) = F(x)$  et  $G(2, x) = G(x)$ .

$$\begin{aligned}
 F(0)J_A(\mathbf{d}) &= -\lambda f(0) \delta_1 - \frac{1}{2} \lambda^{-2} \det \mathbf{B} g(0) + \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{F(\lambda |\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|)}{|\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|} \\
 &+ \det \mathbf{B} \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{d} \cdot \mathbf{B} \mathbf{w}) G(\lambda^{-1} |\mathbf{B} \mathbf{w}|)}{|\mathbf{B} \mathbf{w}|}.
 \end{aligned}$$

L'idée de Crandall et Buhler fut de choisir  $f$  telles que  $F$  et  $G$  soient évaluées explicitement en terme de fonctions élémentaires. Si  $f(x) = \operatorname{sech}^2(x)$ , alors on obtient  $F(x) = 1 - \tanh(x)$  et  $G(x) = \pi x \operatorname{cosech}(\pi^2 x)$ .

La formule finale dans le cas tridimensionnel s'écrit

$$\begin{aligned}
 J_A(\mathbf{d}) &= -\lambda \delta_1 - \frac{\pi^3}{6\lambda^2} \det \mathbf{B} + \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1 - \tanh(\lambda |\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|)}{|\mathbf{A} \mathbf{v} - \mathbf{d}|} \\
 &+ \frac{\pi}{\lambda} \det \mathbf{B} \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{d} \cdot \mathbf{B} \mathbf{w}) \operatorname{cosech}(\lambda^{-1} |\mathbf{B} \mathbf{w}| \pi^2)}{|\mathbf{B} \mathbf{w}|}.
 \end{aligned}$$

Cette dernière formule ne dépend que des paramètres cristallins  $\mathbf{A}$  en entrée. Cela signifie que la constante de Madelung dépend de la norme dans le cristal. Pour la structure wurtzite, la norme dépend du paramètre interne  $u$ , la constante de Madelung dépend alors elle aussi de  $u$ . Le paramètre  $\lambda$  est lié à la vitesse de convergence des sommes.

---

Empiriquement, ce paramètre est optimal pour

$$\lambda \approx (\det \mathbf{A})^{-1/3}$$

Pour la maille wurtzite, le moment dipolaire non nul subsistant dans la maille unité dégrade la convergence. Une étude plus précise de  $\lambda$  en fonction de  $v$  et  $w$  doit être faite pour atteindre une certaine précision.

Cette formule appliquée à la maille NaCl, donne

$$\mathcal{M}_{\text{NaCl}} = -1.7475645946332461$$

à 12 décimales près pour  $\mathbf{v} = \mathbf{w} = (10, 10, 10)$  et  $\lambda = (\det \mathbf{A})^{-1/3}$ . Cette formule appliquée à la maille wurtzite parfaite  $u = 3/8$ , donne

$$\mathcal{M}_{3/8} = -1.6413216273539122$$

précise à 10 décimales près pour  $\mathbf{v} = (40, 40, 40)$  et  $\mathbf{w} = (10, 10, 10)$ .  $u$  n'influençant pas la convergence on en déduit les constantes de Madelung des semi-conducteurs III-V cristallisant dans le système wurtzite.

	$u$	$c/a$	$\mathcal{M}_u$
AlN	0.3821	1.601	-1.6854627686
GaN	0.3771	1.627	-1.6495359709
InN	0.380	1.612	-1.6701672807

**Table A.1** Paramètres de maille expérimentaux pour AlN, GaN et InN wurtzite [3] et constante de Madelung.

### Application à un plan infini d'épaisseur finie

Le cas  $n = 2$ ,  $\mathbf{c} = 0$  correspond à une géométrie plane infinie d'épaisseur finie dans laquelle les sommes peuvent converger dans le plan perpendiculaire à la direction polaire. Une étude peut donc être réalisée en fonction de l'épaisseur du système. Cette géométrie peut être vue comme un film mince dont on fait varier l'épaisseur.

$$F(0)J_A(\mathbf{d}) = -\lambda f(0)\delta_1 - \frac{1}{\lambda}\delta_2 \det \mathbf{B}g(0) + \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^2} \frac{F(\lambda|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|)}{|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|} + \det \mathbf{B} \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^2} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{d} \cdot \mathbf{B}\mathbf{w})G(\lambda^{-1}|\mathbf{B}\mathbf{w}|)}{|\mathbf{B}\mathbf{w}|}.$$

Si on choisit  $f(t) = g(t) = \exp(-\pi t^2)$ , les fonctions  $F$  et  $G$  sont égales à

$$F(x) = G(x) = \int_x^\infty \exp(-\pi t^2) dt = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}x),$$

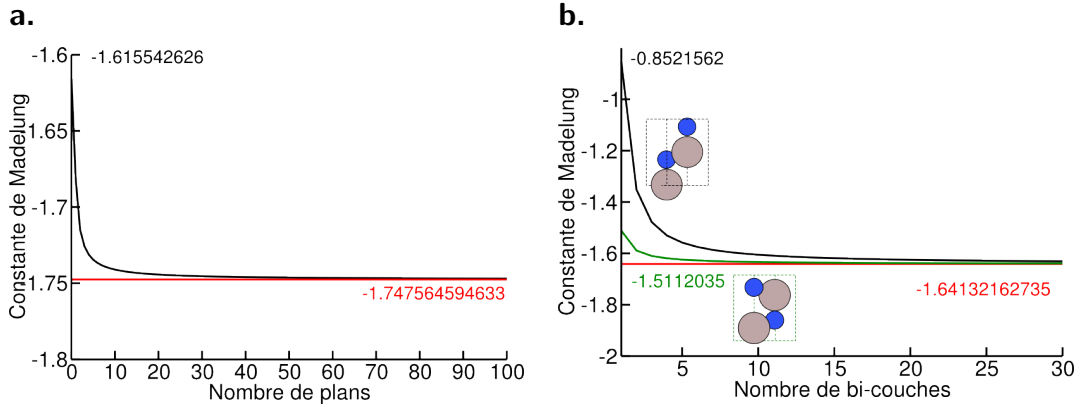
il vient

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} J_A(\mathbf{d}) = & -\lambda \delta_1 - \frac{1}{\lambda} \delta_2 \det \mathbf{B} + \sum'_{\mathbf{v} \in \mathbb{Z}^2} \frac{\operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{\pi} |\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|)}{2|\mathbf{A}\mathbf{v} - \mathbf{d}|} \\ & + \det \mathbf{B} \sum'_{\mathbf{w} \in \mathbb{Z}^2} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{d} \cdot \mathbf{B}\mathbf{w}) \operatorname{erfc}(\lambda^{-1} \sqrt{\pi} |\mathbf{B}\mathbf{w}|)}{2|\mathbf{B}\mathbf{w}|}. \end{aligned}$$

Dans la structure NaCl, l'évolution de la constante de Madelung en fonction du nombre de couches atteint 98% de sa valeur en volume pour une épaisseur de 20 couches environ. La convergence des sommes est atteinte pour un paramètre  $\lambda = (\det \mathbf{A})^{-1}$  constant. La figure A.A.a. montre l'évolution de la constante de Madelung 2D vers la constante de Madelung 3D de la structure rocksalt. La constante de Madelung 2D pour un système polaire ayant la structure wurtzite n'est pas bien définie puisqu'elle dépend du nombre de plans mis en jeu. Dans cette méthode de sommation, une renormalisation du paramètre  $\lambda$  est nécessaire en fonction du nombre de plans pris en compte pour que la somme converge en chaque plan. Nous avons déterminé empiriquement une loi pour  $\lambda$

$$\lambda = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \frac{N}{(N+1)}.$$

Cette renormalisation a pour effet d'augmenter la contribution liée à l'espace direct dans le calcul, nous avons donc fixé un grand nombre de mailles élémentaires pour la somme dans l'espace direct  $150 \times 150$ .



**Figure A.A.** a. Maille NaCl. b. Maille wurtzite  $c/a = \sqrt{8/3}$ ,  $u = 3/8$

---

Deux mailles équivalentes représentées figure A.A.b. ont été testées pour le calcul. L'une possède un dipôle correspondant à  $5qc/8$  (en noir) et l'autre à  $qc/8$  (en vert) avec  $q$  la charge ionique dans le cristal. La convergence vers 98% de la valeur 3D est atteinte pour une vingtaine de bi-couches pour la première et pour cinq bi-couches pour la seconde. La constante de Madelung 2D  $\mathcal{M}_w^{2D}$  dépend du choix de la maille et n'a donc aucun sens ici. Néanmoins, il semble que s'il existe une maille polaire telle qu'il soit possible d'obtenir une maille dépourvue de moment dipolaire dans le bulk, les sommes convergent vers une valeur réaliste de la constante de Madelung 2D. Comme la maille wurtzite n'est pas centro-symétrique, il n'existe pas de découpage de la maille tel qu'elle soit neutre et ait un moment dipolaire nul.



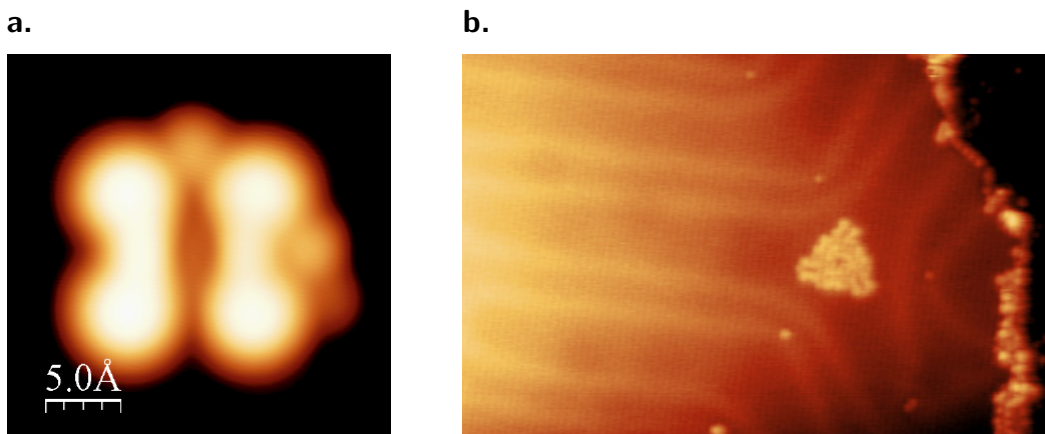
## Annexe B

# Étude d'un complexe de Ru(dbm)<sub>2</sub> sur Au(111)

### B.1 Introduction

Si beaucoup de molécules organiques ayant une structure plane existent, très peu de complexes de coordination plans ou organométalliques plans ont vu le jour. Les complexes les plus couramment étudiés sont les porphyrines et les phtalocyanines avec un journal associé à leurs synthèses : *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines*. Ces molécules sont souvent complexées avec un métal de transition et sont étudiées pour leur propriétés magnétiques. En effet, les chercheurs utilisent ces molécules sur des surfaces métalliques en particulier pour tenter de trouver des signatures de l'effet Kondo causé par une impureté magnétique. Les résultats présentés dans cette annexe ouvrent de nouvelles perspectives vers l'électronique moléculaire où la synthèse de fils moléculaires et d'auto-assemblages moléculaires sont des domaines de recherche importants.

Des expériences de microscopie à effet tunnel (STM) combinées à la microscopie à force atomique (AFM) révèlent l'existence d'un complexe de ruthénium acquérant une géométrie plane une fois stabilisée sur Au(111). La surface Au(111) est reconstruite  $22 \times \sqrt{3}$ , reconstruction connue sous le nom de *herringbone* [4]. Les complexes de ruthénium synthétisés en solution ont une structure octaédrique, le complexe de ruthénium plan étudié dans cette annexe n'existe pas à l'état gazeux ou en solution. Le complexe de départ est formé par un atome de ruthénium, de deux ligands dibenzoyléméthanates (dbm) et d'un ligand acétylacétonate bromé (acac-Br). Comme chaque ligand porte une charge  $-1$ , la molécule neutre est Ru(dbm)<sub>2</sub>-acac-Br. Elle est déposée à température ambiante et lors de l'interaction avec la surface, le ligand acac-Br se détache de la molécule pour donner Ru(dbm)<sub>2</sub>+acac+Br. La figure B.A.a. est une image STM d'une molécule de Ru(dbm)<sub>2</sub>



**Figure B.A.** *Images STM. a. Molécule unique en présence de deux bromes. b. Îlot formé sur un croisement de la reconstruction de l'or (111) et plusieurs espèces sur un bord de marche.*

plane. Des espèces identifiées comme des atomes de brome sont présentes autour de cette molécule. La figure B.A.b. montre un auto-assemblage de ces molécules et d'atomes de brome sous forme d'un îlot. Un bord de marche situé à droite de l'image STM présente des espèces de natures différentes parmi lesquelles les ligands acac issus de la molécule initiale peuvent se trouver.

Ce travail répond à une demande en calculs afin d'interpréter les résultats expérimentaux puisque ce complexe de ruthénium plan n'a jamais été observé auparavant. La principale motivation est la compréhension du comportement de cette molécule sur la surface de référence qu'est  $\text{Au}(111)$ . Par la suite, cette molécule peut être bromée et être déposée sur le système  $\text{Au}/\text{AlN}$  afin d'envisager la réalisation de la réaction de Ullmann sur un métal tel que l'or. De plus, les atomes de brome sont souvent présents sur des surfaces métalliques sur lesquelles la réaction de Ullmann a été effectuée. Nous allons tenter d'explicitier le rôle qu'ils peuvent jouer dans la stabilisation de ces molécules.

## B.2 Étude préliminaire : $\text{Ru}(\text{dbm})_3$

### L'or

Pour cette étude, le choix de la fonctionnelle s'est porté sur la prise en compte des interactions de van der Waals entre la molécule et l'or. Nous avons utilisé la fonctionnelle optB86b-vdw [5, 6] qui contient un terme non-local et rend compte des effets de dispersion. Il est important de prendre en compte l'interaction de van der Waals pour décrire correctement les distances entre la molécule et la surface d'or. Cependant, cette fonction-

nelle présente une importante limitation, elle ne peut pas être utilisée pour des calculs polarisés en spin. Les calculs ont été effectués avec VASP 5. Le paramètre de maille de l'or en volume a été fixé à 4,121 Å selon la méthode décrite dans le chapitre I, ce qui représente 1% d'écart avec la valeur expérimentale qui est 4,08 Å.

La surface d'or contient quatre plans atomiques de 56 atomes orientés selon la direction (111) du réseau cubique à faces centrées (fcc), et sur lesquels les deux plans inférieurs ont été gelés dans leurs positions en volume. La coupure en énergie cinétique est fixée à  $E_{\text{cut}} = 400$  eV et  $2 \times 1 \times 1$  points  $k$  sont utilisés. Lors de l'optimisation des coordonnées, seuls les deux plans supérieurs ainsi que la molécule sont autorisés à relaxer, le critère de convergence pour les relaxations est fixé à  $10^{-2}$  eV.Å<sup>-1</sup>.

### **Ru(dbm)<sub>3</sub> et Ru(dbm)<sub>2</sub>**

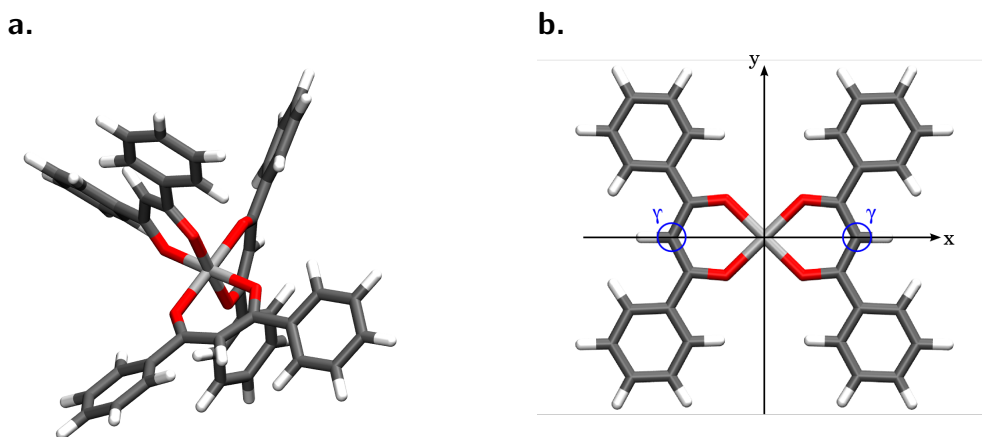
Étant donné que Ru(dbm)<sub>2</sub> n'existe pas en solution, nous avons effectué des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité sur la molécule Ru(dbm)<sub>3</sub> qui, elle, a été caractérisée expérimentalement. Elle est formée par un atome de ruthénium et de trois ligands dibenzoyléméthanates. Le gap entre la plus haute orbitale occupée (HOMO) et la plus basse orbitale inoccupée (LUMO) est  $E_g = 1,615$  eV et ses paramètres cristallographiques sont connus [7]. Le but de cette étude préliminaire est de trouver les meilleurs paramètres pour décrire l'atome de ruthénium. Le gap HOMO-LUMO est grandement influencé par le ruthénium, or les fonctionnelles comme la fonctionnelle PBE sous-estiment ce gap en DFT. Afin de retrouver ce gap, nous avons donc introduit une correction de Hubbard [8] à la fonctionnelle et agissant sur les orbitales  $d$  du ruthénium. Cette méthode, bien que principalement utilisée dans des oxydes isolants comme l'oxyde de nickel (NiO), donne de bons résultats sur les molécules sur surface [9]. Cette correction est fixée à  $U - J = 6,5$  eV empiriquement pour atteindre un gap HOMO-LUMO de 1,593 eV en bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement. Nous avons comparé les fonctionnelles optB86b-vdw et optB86b-vdw+U aux données expérimentales. La coupure en énergie cinétique est volontairement fixée à 400 eV pour être en accord avec les calculs sur surface qui auront cette valeur de  $E_{\text{cut}}$ . Pour tous les calculs, le paramètre  $\sigma$  est fixé à 0,05.

### **Géométries**

Les molécules Ru(dbm)<sub>3</sub> et Ru(dbm)<sub>2</sub> sont centrées dans une boîte cubique de paramètre  $a = 30$  Å. Dans le cas de Ru(dbm)<sub>3</sub>, l'atome de ruthénium est en conformation octaédrique  $O_h$  (figure B.B.a.). Pour Ru(dbm)<sub>2</sub>, le ruthénium est en conformation plane



$D_{2h}$ <sup>1</sup>. La molécule  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  présente deux plans de symétrie confondus avec les axes  $x$



**Figure B.B.** a.  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  en symétrie octaédrique  $O_h$ . b.  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  en symétrie  $D_{2h}$ . Les cercles bleus dénotent les atomes de carbone en position  $\gamma$  dits méthynes.

et  $y$ .

En toute rigueur, le calcul de  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  doit être polarisé en spin, car le spin de la molécule est  $S = 1/2$ . Nous n'en avons pas tenu compte pour ce calcul préliminaire. Le tableau B.1 compare les gaps HOMO-LUMO, les longueurs de liaisons Ru-O ainsi que les angles dans la sphère de coordination de l'atome de ruthénium pour les fonctionnelles optB86b-vdw et optB86b-vdw+U, aux valeurs expérimentales.

### B.2.1 PDOS

Dans cette partie, nous comparons les densités d'états projetées sur les orbitales  $d$  de l'atome de ruthénium et sur les orbitales  $p$  du ligand. L'un des objectifs est de retrouver qualitativement les niveaux d'énergies correspondant à la théorie du champ cristallin pour un atome de ruthénium en conformation  $O_h$  pour  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  et  $D_{2h}$  pour  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$ .

#### $\text{Ru}(\text{dbm})_3$

Avec la fonctionnelle optB86b-vdw seule, le niveau  $t_{2g}$  constitue la HOMO et se divise en deux orbitales avec des contributions  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  majoritaires car la conformation n'est pas parfaitement octaédrique. La LUMO est caractéristique du ligand et plus précisément des orbitales  $p$ . Le niveau  $e_g$  est lui aussi divisé en des contributions  $d_{xy}$  et  $d_{z^2}$ . Le groupe

1. L'appellation *plan carré* pour cette molécule est un abus de langage. La conformation plan carré possède une symétrie  $D_{4h}$ .

	exp [7]	optB86b-vdw	optB86b-vdw+U
$E_g$ (eV)	1,615	1,478	1,593
Ru – O <sub>1</sub>	1,995	1,984	1,994
Ru – O <sub>2</sub>	2,005	2,005	2,046
Ru – O <sub>3</sub>	2,019	1,997	2,026
Ru – O <sub>4</sub>	2,029	1,982	2,007
Ru – O <sub>5</sub>	2,010	1,982	2,030
Ru – O <sub>6</sub>	2,008	1,986	2,009
$\langle$ Ru – O $\rangle$	2,006	1,989	2,018
O <sub>1</sub> – Ru – O <sub>2</sub>	92,9	92,4	91,7
O <sub>1</sub> – Ru – O <sub>3</sub>	89,0	89,3	89,3
O <sub>1</sub> – Ru – O <sub>4</sub>	177,7	176,8	178,3
O <sub>1</sub> – Ru – O <sub>5</sub>	86,6	89,4	90,1
O <sub>1</sub> – Ru – O <sub>6</sub>	88,9	91,4	91,9
O <sub>2</sub> – Ru – O <sub>3</sub>	91,1	90,9	90,3
O <sub>2</sub> – Ru – O <sub>4</sub>	89,3	90,4	89,8
O <sub>2</sub> – Ru – O <sub>5</sub>	177,8	176,9	177,6
O <sub>2</sub> – Ru – O <sub>6</sub>	90,1	87,9	88,1
O <sub>3</sub> – Ru – O <sub>4</sub>	91,5	92,2	90,0
O <sub>3</sub> – Ru – O <sub>5</sub>	86,7	86,6	88,2
O <sub>3</sub> – Ru – O <sub>6</sub>	177,5	178,6	177,9
O <sub>4</sub> – Ru – O <sub>5</sub>	91,2	87,8	88,3
O <sub>4</sub> – Ru – O <sub>6</sub>	90,6	87,2	88,8
O <sub>5</sub> – Ru – O <sub>6</sub>	92,0	94,6	93,5

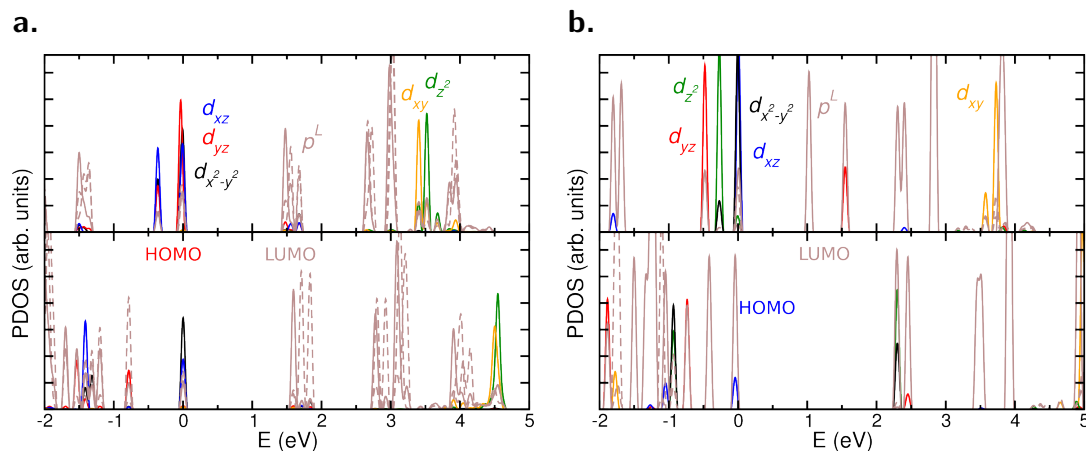
**Table B.1** Comparaison des longueurs de liaisons Ru-O et des angles O-Ru-O calculés avec *optB86b-vdw* et *optB86b-vdw+U* avec l'expérience.

de symétrie est donc bien reproduit, cependant le gap HOMO-LUMO est sous-estimé et vaut 1,478 eV.

Lorsque l'on ajoute une correction de Hubbard correspondant à  $U - J = 6,5$  eV, le gap HOMO-LUMO de 1,593 eV est plus proche de l'expérience. Le niveau  $t_{2g}$  est alors dominé par les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et la contribution des orbitales  $d_{yz}$  est déplacée plus loin en énergie.

### Ru(dbm)<sub>2</sub>

Lorsqu'il n'y a pas de correction de Hubbard, l'orbitale HOMO est centrée sur le métal. Les orbitales  $b_{3g}$  et  $b_{1g}$  sont divisées conformément au groupe de symétrie, la  $b_{1g}$  étant la plus haute car elle est orientée selon  $x$  ( $d_{xz}$ ) qui est du côté du ligand. Il en est de même pour  $d_{x^2-y^2}$ . La LUMO est encore constituée des orbitales  $p_z$  du ligand. En



**Figure B.C.** Densités d'états projetées sur les orbitales  $d$  de l'atome de ruthénium et sur les orbitales  $p$  du ligand ( $p^L$ ). En haut, le calcul est effectué sans correction de Hubbard. En bas, la correction est activée. a. Symétrie  $O_h$ . b. Symétrie  $D_{2h}$ . Les orbitales  $p_z$  sont en traits pleins, les  $p_x$  et  $p_y$  en pointillés.

revanche, la correction de Hubbard implique que les orbitales frontières présentent des contributions du métal dans la HOMO et dans la LUMO, ce qui n'est pas le cas en sans correction où la LUMO est purement  $p$ .

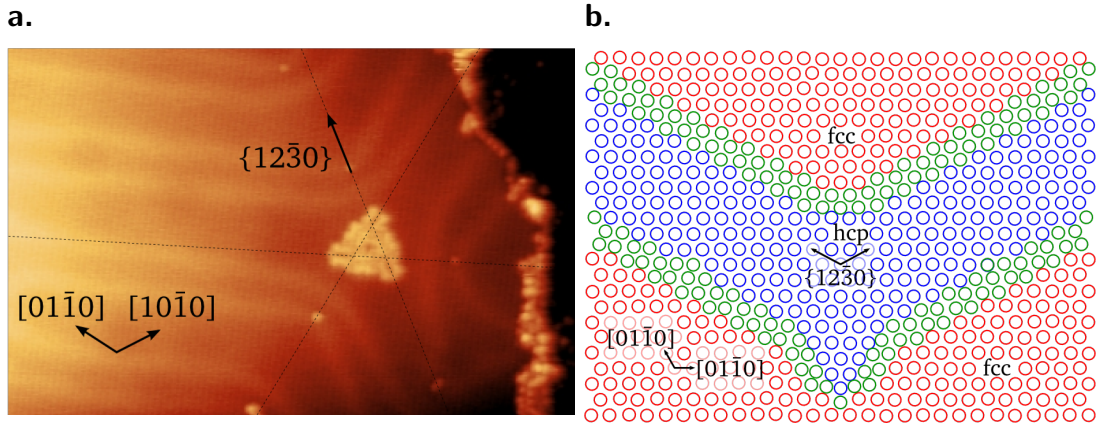
En conclusion, la correction de Hubbard est nécessaire pour décrire la molécule  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$  dans sa conformation octaédrique. En l'absence de données expérimentales pour la molécule  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$ , nous conserverons, dans ce qui suit, la même valeur  $U - J = 6,5$  eV trouvée pour la molécule  $\text{Ru}(\text{dbm})_3$ . Aussi, nous présenterons systématiquement la fonctionnelle optB86b-vdw avec et sans correction de Hubbard.

### B.3 Ru(dbm)<sub>2</sub> sur Au(111)

Cette section présente les données expérimentales qui ont servi à orienter les calculs. Aussi, nous nous sommes intéressés au rôle des atomes de brome dans la formation de l'îlot. Des expériences menées par STM portant sur le dépôt d'atomes de brome sur la surface d'Au(111) ( $22 \times \sqrt{3}$ ) ont montré que les atomes de brome s'auto-assemblent pour former une structure organisée qui détruit la reconstruction de l'or à partir d'un taux de recouvrement de  $\sim 1/3$  ML<sup>2</sup> [10]. Ce résultat indique une forte interaction entre atomes de bromes et Au(111).

Pour commencer, l'image grand champ présentée figure B.D.a. nous a permis de déterminer l'orientation préférentielle d'une molécule par rapport à la surface de l'or. L'îlot,

2. ML : mono-couche



**Figure B.D.** *a. Tracé de l'orientation des molécules par rapport à la reconstruction herringbone de l'or(111). b. Structure de la reconstruction herringbone de l'or (111).*

composé de 6 molécules et de 22 atomes de brome, est localisé sur une région majoritairement fcc au croisement de trois zones de la reconstruction herringbone respectant la symétrie 3 de l'or (111) (figure B.D.a.). L'orientation de la herringbone est montrée figure B.D.b. De cette dernière, on en déduit que les molécules sont orientées selon les directions  $\{12\bar{3}0\}$ . Cette première observation sert de point de départ pour les calculs.

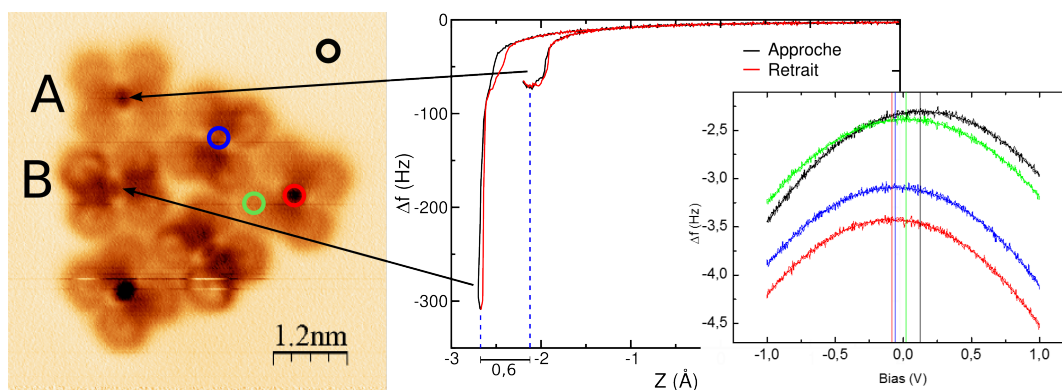
### B.3.1 Interprétation des images

Nous présentons à présent les principaux résultats expérimentaux qui vont permettre d'identifier les sites d'adsorption préférentiels des molécules de Ru(dbm)<sub>2</sub> dans l'îlot.

#### Résultats en nc-AFM

Les mesures nc-AFM couplées au STM sont réalisées à basse température (4K) et dans le mode hauteur constante. Les courbes  $\Delta f(V)$  présentées figure B.E. forment des paraboles inversées dont le sommet correspond à la tension pour laquelle les forces électrostatiques entre la pointe et l'échantillon sont minimisées. La tension correspondant au maximum de la courbe noire mesurée sur l'or sert de référence pour l'imagerie ainsi que pour les courbes  $\Delta f(z)$ . Les mesures prises sur le ligand (parabole verte) et sur les atomes de ruthénium (paraboles rouge et bleue), montrent un décalage des sommets des paraboles vers les tensions plus basses. Cela signifie que les centres des molécules sont globalement chargés positivement. En revanche, les maxima des paraboles pris aux centres des molécules (cercles bleu et rouge) sont très peu décalés les uns par rapport aux autres. Cela signifie qu'elles ont le même état de charge. La figure B.E. montre une image nc-AFM de la force entre la pointe et les objets situés en dessous. On peut voir que les trois molécules

situées aux sommets de l'îlot (A) ont une réponse différente des molécules intermédiaires (B). Les molécules (A) présentent une plus forte interaction entre la pointe et l'atome de ruthénium. On peut voir sur les courbes  $\Delta f(z)$  mesurées sur les centres des molécules (A)

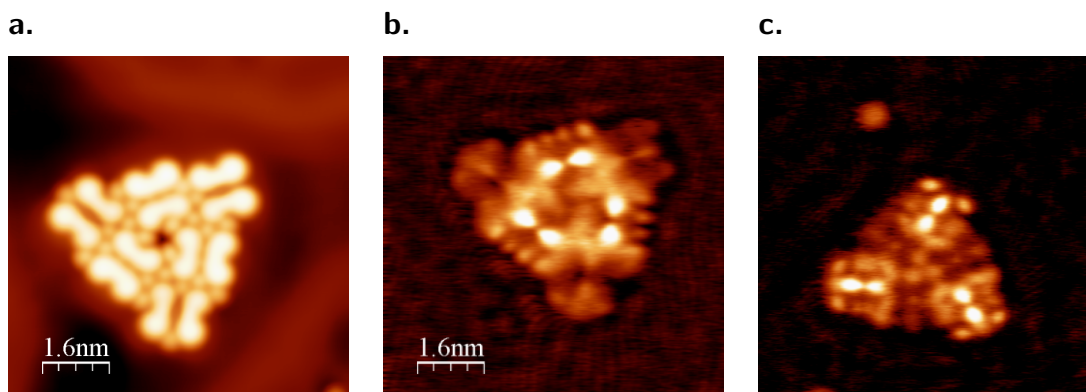


**Figure B.E.** Image nc-AFM à hauteur constante à gauche. Au centre, courbes du décalage en fréquence  $\Delta f(z)$  mesurées en dessous des centres des molécules A et B. À droite, spectres  $\Delta f(V)$  pris aux points indiqués sur l'image nc-AFM.

qu'il s'agit d'une interaction dominée par les forces de van der Waals. Pour les molécules intermédiaires (B), seules les contributions électrostatiques et éventuellement de van der Waals longue portée sont présentes ce qui montre que le centre des molécules aux sommets (A) se trouve environ  $0,6 \text{ \AA}$  plus haut que le centre des molécules intermédiaires (B). Il est à noter que la mesure de cet écart est sujet à une erreur due à la correction de plan inhérente à la méthode utilisée (hauteur constante).

## Résultats en STM

En STM, il est possible de voir des atomes de brome situés entre les molécules. Ceux-ci



**Figure B.F.** a. Image STM. b. Cartographie  $dI/dV$  à 1,5 V. c. Cartographie  $dI/dV$  à 2 V.

respectent une symétrie d'ordre trois, tout comme les molécules. Une image STM de l'îlot est donnée figure B.F.a. Nous avons aussi réalisé des cartes de  $dI/dV$  à plusieurs tensions. Nous avons remarqué que dans les états vides *i.e.* les tensions positives, la même signature spectrale est présente à deux tensions différentes et sur des molécules différentes. L'une à 1,5 V est portée par les molécules intermédiaires (figure B.F.b.), l'autre à 2 V est portée par les molécules sommets (figure B.F.c.). Dans la suite, nous nommons cette signature *bi-lobe*.

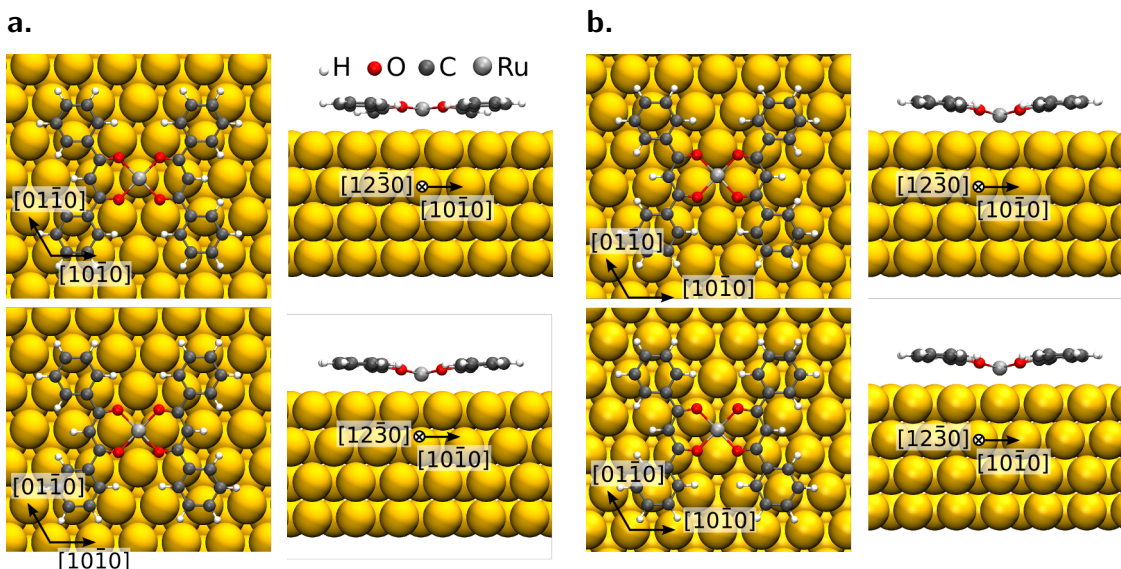
### B.3.2 Calculs sur surface

Grâce aux informations apportées par les résultats expérimentaux, nous avons tenté de trouver le site d'adsorption qui donne la plus basse énergie. Nous avons optimisé les géométries de la molécule telles que l'atome de ruthénium soit placé sur quatre types de sites : top, bridge, hcp et fcc de Au(111). La molécule Ru(dbm)<sub>2</sub> relaxe sans contrainte vers le site bridge lorsqu'elle est initialement placée en site hollow. En revanche, lorsqu'elle est placée en top, celle-ci y reste après optimisation. Pour calculer l'énergie de la molécule en site hcp et fcc, une contrainte selon  $x$  et  $y$  a été nécessaire. D'après le tableau B.2, la

site	optB86b-vdw+U		optB86b-vdw	
	$\Delta E$ (eV)	$d_{\text{Ru-Au}}$ (Å)	$\Delta E$ (eV)	$d_{\text{Ru-Au}}$ (Å)
top	0,000	2,771 (2,851)	0,000	2,657 (2,785)
hcp	0,295	2,588 (2,591)	0,235	2,397 (2,404)
fcc	0,205	2,576 (2,578)	0,188	2,359 (2,368)
bridge	0,156	2,615 (2,610)	0,071	2,450 (2,467)

**Table B.2** Écarts sur l'énergie totale par rapport au site le plus stable (top) à différents sites d'adsorption de Ru(dbm)<sub>2</sub> et distances entre l'atome de ruthénium et l'(les) atome(s) d'or le(s) plus proche(s). La valeur entre parenthèses est la distance entre le ruthénium et le plan moyen d'atomes d'or.

molécule est la plus stable lorsque l'atome de ruthénium est situé en site top. L'énergie du site bridge est plus basse que celle trouvée sur les sites hollow. Nous avons représenté l'adsorption de Ru(dbm)<sub>2</sub> sur ces deux sites en figure B.G.a. Pour tous les sites d'adsorption, l'alignement de l'axe  $y$  de la molécule selon la direction  $[1\ 2\ \bar{3}\ 0]$  de la surface diminue la symétrie du système total au seul plan  $(10\bar{1}0)$  commun à la molécule et à la surface. Dans le cas du site top, la distance entre l'or et les atomes de carbone en position  $\gamma$  est 2,545 Å. Celle-ci est inférieure à la distance Ru-Au de 0,112 Å. La molécule reste dans une conformation quasi-plane à l'exception de deux atomes de carbone dont la position sur la surface coïncide de même avec un site top. En plus de l'interaction des phényles et de l'atome de ruthénium, cette contribution supplémentaire pourrait expliquer l'énergie



**Figure B.G.** *Calculs effectués avec la fonctionnelle optB86b-vdw. a.  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  en site top en haut et en site bridge en bas. b. Densités d'états projetées sur les orbitales d de l'atome de ruthénium et sur les orbitales p des atomes d'oxygène. Les  $p_z$  sont en traits pleins, les  $p_x$  et  $p_y$  en pointillés.*

plus basse sur le site top.

En bas de la figure B.G.a. se trouve  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  adsorbée en site bridge. On remarque que la conformation plan carrée initiale du complexe  $\text{Ru}-\text{O}_4$  est détruite pour une conformation proche de la pyramide à base carrée. Ce changement de conformation peut être dû aux interactions de van der Waals entre le ruthénium et la surface. Les atomes de carbone en position  $\gamma$  ne coïncident plus avec des sites top de l'or et se retrouvent dans le même plan que les groupes phényles.

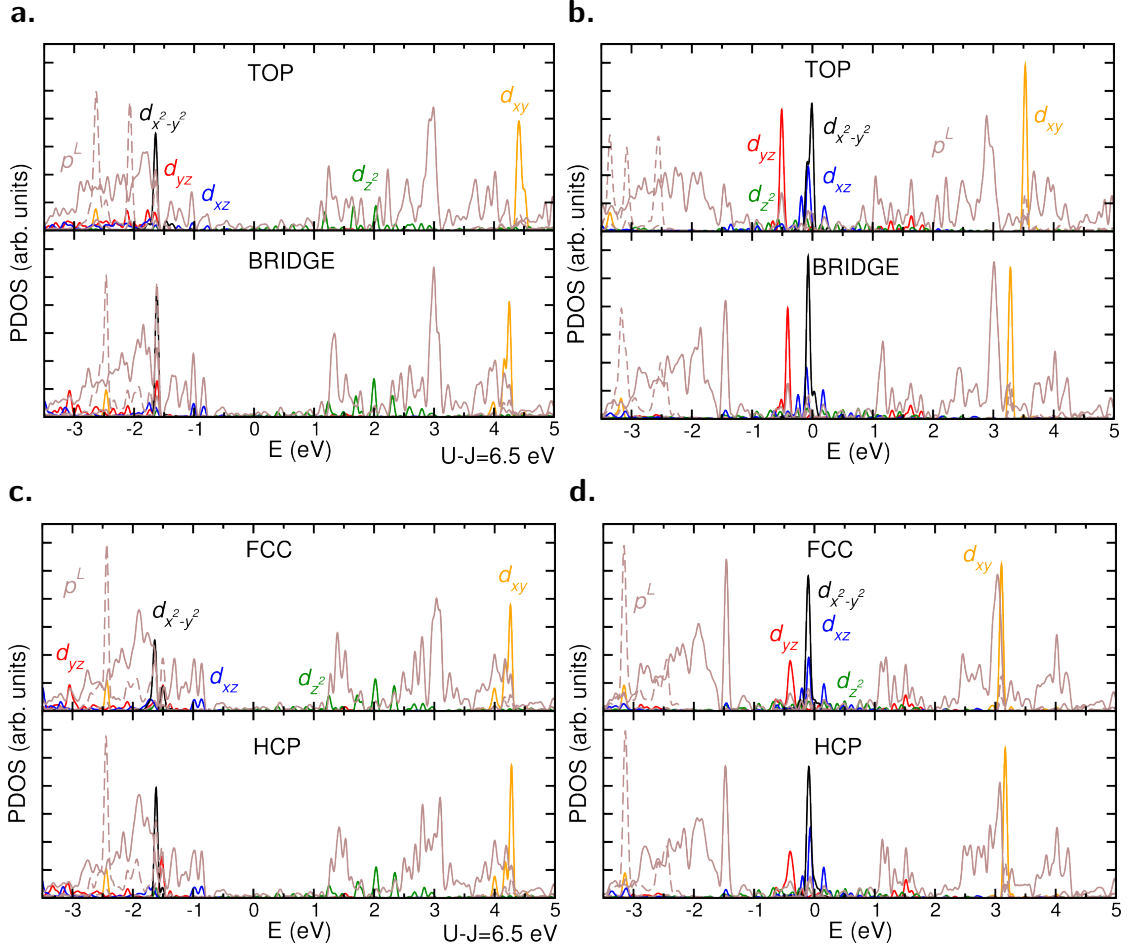
La figure B.G.b. présente  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  en position fcc en haut et hcp en bas. Même si le site fcc est préférentiel, la conformation du complexe  $\text{Ru}-\text{O}_4$  reste différente de celle d'une molécule en site top. L'écart maximal trouvé entre les hauteurs des atomes de ruthénium issus des molécules en site top et les autres est de  $0,273 \text{ \AA}$  avec correction de Hubbard et de  $0,426 \text{ \AA}^3$  sans correction. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des mesures expérimentales prises avec la correction de plan ( $0,6\text{-}0,8 \text{ \AA}$ ).

## PDOS

Nous nous sommes intéressés aux différentes contributions du ligand et de l'atome de ruthénium dans le spectre en énergie pour la molécule  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  adsorbée en différents

3. Mesures prises entre les sites top et fcc.

sites. Le calcul des densités d'états projetées sur les atomes du ligand et sur l'atome de ruthénium sont présentés figures B.H.b. et B.H.d. sans correction de Hubbard et figures B.H.a. et B.H.c. avec correction de Hubbard.



**Figure B.H.** Densités d'états projetées sur les orbitales  $d$  de l'atome de ruthénium et sur les orbitales  $p$  des atomes d'oxygène. Les projections sur les orbitales  $p_z$  sont en traits pleins, les  $p_x$  et  $p_y$  en pointillés. a. et c. Avec Hubbard b. et d. Sans Hubbard.

En l'absence de correction de Hubbard, le dernier état occupé est de nature métal. Toutes les projections sur les orbitales  $d$  ont une densité d'états piquée à l'exception de l'orbitale  $d_{z^2}$ . En présence de la correction de Hubbard, les orbitales  $d$  du ruthénium ayant une composante selon  $z$  sont étalées dans le spectre. Ceci reflète l'interaction de la molécule avec les états électroniques de l'or, essentiellement les états  $6s$ . Seules les orbitales planes  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  sont bien localisées en énergie.

Les densités d'états pour le site top montrent un décalage de l'orbitale  $d_{xy}$  vers les



énergies positives par rapport à la même orbitale en site bridge, fcc ou hcp. Ce décalage vaut 0,16 eV entre les sites top et bridge lorsque la correction de Hubbard est appliquée, et 0,25 eV en l'absence de correction de Hubbard. On peut qualitativement comparer ces observations avec les décalages spectraux observés en STM et en déduire que les molécules situées aux sommets de l'îlot sont placées sur des sites top (voir figure B.F.c.) et que celles aux positions intermédiaires qui ont une signature spectrale plus basse en énergie (voir figure B.F.b.) sont soit en site bridge, soit en site fcc ou soit en site hcp. Ce décalage est observé pour les deux fonctionnelles, c'est donc un phénomène qui dépend fortement, mais pas nécessairement seulement, du site d'adsorption. La valeur du décalage spectral est supérieure en STM, ceci peut être un effet dû à la présence d'atomes de brome ainsi que des autres molécules.

### B.3.3 Effet des atomes de bromes

Pour connaître l'effet des atomes de brome sur les molécules, nous avons commencé par calculer les écarts sur l'énergie totale des atomes de brome au dessus des sites de la surface Au(111). Ces calculs ont été effectués avec la même fonctionnelle optB86b-vdw. Le tableau B.3 montre que le site énergétiquement le plus favorable est le site hollow fcc dont l'écart en énergie avec le site hcp est négligeable. Ils correspondent de même avec les plus courtes distances Br-Au. Le site le moins stable est le site top. Nous allons à présent

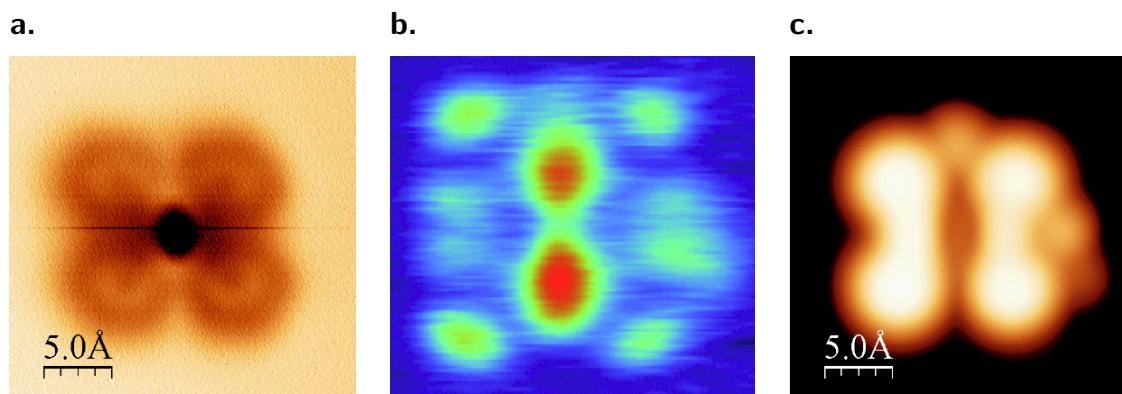
site	$\Delta E$ (eV)	$d_{\text{Br-Au}}$ (Å)	$q$ ( $ e $ )
top	0,219	2,50	-0,3
hcp	0,002	2,15	-0,28
fcc	0,000	2,12	-0,27
bridge	0,037	2,21	-0,27

**Table B.3** Écarts en énergie totale à différents sites d'adsorption d'un atome de brome sur Au(111), distances Au-Br et charge de Bader sur l'atome de brome.

choisir un système Ru(dbm)<sub>2</sub>+nBr avec  $n$  le nombre d'atomes de brome situés au plus proche des observations expérimentales.

### Observations expérimentales

Nous avons vu que les molécules adsorbées sur un site top du réseau de Au(111) étaient plus basses en énergie que si elles étaient adsorbées sur les autres sites. L'image AFM enregistrée sur une molécule unique est présentée figure B.I.a. Cette molécule présente une signature en  $\Delta f$  similaire à celle observée sur les molécules aux sommets de l'îlot (figure B.E.). De même, la signature spectroscopique bi-lobe montrée figure B.I.b. est



**Figure B.I.** *a. Image nc-AFM d'une molécule unique. b. Cartographie  $dI/dV$  d'une molécule unique à  $V = 2,1$  V. c. Image STM d'une molécule unique.*

mesurée à 2,1 V, ce qui est très proche de celle observée pour les molécules situées aux sommets de l'îlot figure B.F.c. Nous avons montré par le calcul que ce bi-lobé, aux environs de 2 V, correspond à une molécule en site top. La molécule unique pourrait donc elle aussi se trouver en site top.

Enfin, la signature en STM des molécules aux sommets de l'îlot est similaire à celle de la molécule unique, elles présentent une tâche sombre plus prononcée (figures B.I.c. et B.F.c.). De par ces observations, nous pouvons effectuer des calculs sur une molécule en site top en présence de  $n$  atomes de brome et dont l'axe principal est orienté selon la direction  $[1\ 2\ \bar{3}\ 0]$ .

### Modèle de l'îlot

De manière générale, la hauteur des atomes de brome est inférieure à celle des molécules, ces dernières sont alors positionnées plus hautes que les atomes de brome. Ceci explique partiellement le fait qu'on ne voit pas les atomes de brome en nc-AFM. En revanche, on peut voir les atomes de ruthénium en nc-AFM qui sont, comme les ligands, positionnés plus haut que les atomes de brome. Nous avons reconstitué un îlot théorique composé de six molécules de  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  et de vingt-deux atomes de brome. Nous sommes partis de l'observation précédente, à savoir que les molécules en sommet d'îlot sont en site top. Nous avons aussi mesuré les positions relatives des centres des molécules et des atomes de brome sur les images STM. Nous nous sommes servis de ces distances pour positionner les molécules internes ainsi que les atomes de brome entre eux. Le positionnement le plus cohérent avec l'expérience montre que les molécules intermédiaires sont en site bridge. Ceci est arbitraire car la précision de la mesure est de l'ordre de grandeur de la plus petite distance entre un site bridge et fcc ou hcp à savoir 0,83 Å.

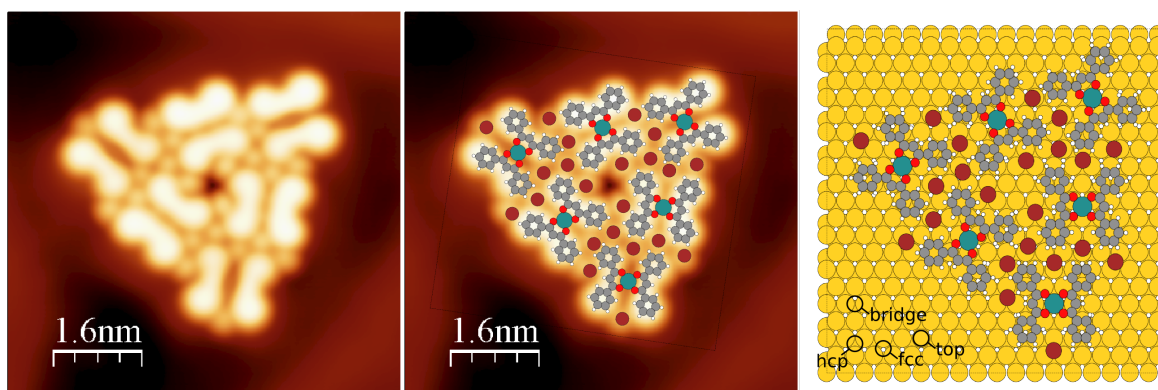


Figure B.J.

Sur le modèle de l'îlot présenté figure B.J., on remarque que très peu d'atomes de brome sont en site top qui est le site le moins énergétiquement favorable, certains proches de ces sites peuvent être fortement contraints par trois molécules et trois atomes de brome. L'accord entre les molécules et l'image est correct pour les atomes de brome et les molécules placées au centre de l'îlot, il devient moins bon pour les molécules externes. Ceci est dû à l'écart existant entre la position d'un site donné sur une surface d'or (111) non reconstruite et sur la reconstruction herringbone de l'or [4].

### Calculs

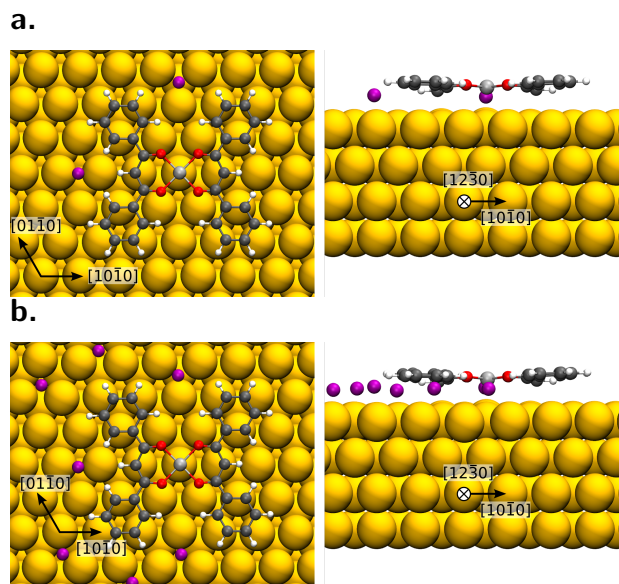
L'image STM en figure B.I.c. suggère que deux atomes de brome issus du ligand acac sont adsorbés au voisinage de la molécule. L'un selon l'axe  $x$  de la molécule, l'autre selon son axe  $y$ . Nous avons ajouté deux atomes de brome au précédent calcul en site top, le résultat de l'optimisation des positions atomiques est donné figure B.K.a.

Pour avoir une comparaison, nous avons augmenté le nombre d'atomes de brome à sept d'un côté de la molécule afin de voir leur influence. Le résultat de l'optimisation est présenté figure B.K.b.

$n$ (Br)	optB86b-vdw+U (Å)	optB86b-vdw (Å)	$q$ ( $ e $ )
0	2,771 (2,851)	2,657 (2,785)	+0,382 (+1,011)
2	2,770 (2,855)	2,664 (2,816)	+0,422 (+1,015)
7	2,778 (2,888)	2,663 (2,841)	+0.450 (+1,019)

**Table B.4** Distances minimales entre Ru et Au et distances au plan moyen d'or entre parenthèses avec et sans correction de Hubbard. Charges de Bader  $q$  sur la molécule et sur le ruthénium entre parenthèses.

Le tableau B.4 montre les distances Ru-Au lorsque le système est en présence et en



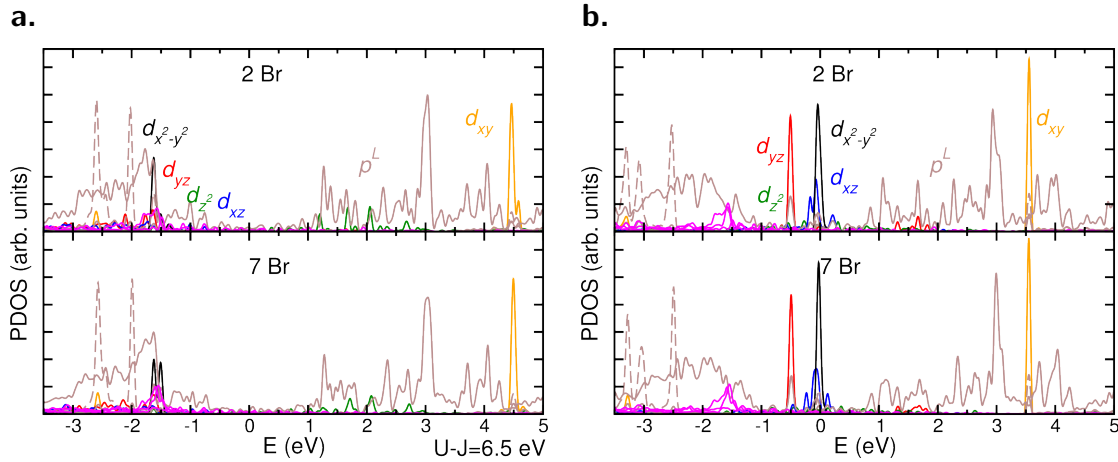
**Figure B.K.** Vues du dessus (à gauche) et selon la direction  $[1\ 2\ \bar{3}\ 0]$  (à droite) de la maille DFT. a. Ru(dbm)<sub>2</sub>/Au en présence de deux atomes de brome. b. Ru(dbm)<sub>2</sub>/Au en présence de sept atomes de brome.

l'absence d'atomes de brome. On remarque que la présence d'atomes de brome n'influe pas sur la distance Ru-Au. En revanche, la molécule voit sa charge augmenter positivement avec le nombre d'atomes de brome adjacents. Cette augmentation se ressent faiblement sur le centre de la molécule, la présence d'atomes de brome induit une déplétion en électrons sur les ligands. Les densités d'états projetées sur les atomes du ligand, l'atome de ruthénium et les atomes de brome des molécules en présence de deux atomes de brome et de sept atomes de brome sont présentées figures B.L.a. et B.L.b. Les projections sur les orbitales  $p$  des atomes de brome (traits pleins magenta) sont similaires avec et sans correction de Hubbard. Elles apparaissent majoritairement dans les états occupés et sont étalées sur un grand domaine en énergie.

L'influence de ces atomes est donc négligeable sur une molécule unique. On ne peut pas émettre d'autres conclusions par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, l'influence des autres molécules pourrait aussi jouer un rôle mais la simulation de ces dernières nécessiterait des ressources trop importantes en calcul.

### B.3.4 Conclusion

L'analyse des images STM, des cartographies  $dI/dV$  ainsi que des mesures en nc-AFM d'une molécule unique de Ru(dbm)<sub>2</sub> et d'un îlot de six de ces molécules ont permis la réalisation de structures atomiques d'entrées correctes pour mener des calculs DFT. Ces



**Figure B.L.** Densités d'états projetées selon l'atome de ruthénium, les atomes du ligand et les orbitales  $p$  des atomes de brome (magenta). a. Avec correction de Hubbard b. Sans correction de Hubbard.

calculs répondent à un besoin de compréhension de la structure atypique plan carré pour un complexe de ruthénium et de sa structure électronique.

Nous avons considéré que les molécules sont orientées selon la direction  $[1\ 2\ \bar{3}\ 0]$  d'un réseau d'or non reconstruit fcc. Nous avons vu que le site d'adsorption préférentiel de  $\text{Ru}(\text{dbm})_2$  sur une surface d'or  $\text{Au}(111)$  est le site top. Les calculs sur les autres sites révèlent un décalage des orbitales  $d_{xy}$  de l'atome de ruthénium aussi observé sur les cartographies  $dI/dV$ . Les structures atomiques des molécules relaxées sur la surface d'or montrent que l'atome de ruthénium est en coordination plan carré si la molécule est en site top et en une coordination plus proche de la pyramide base carrée lorsqu'elle est en site bridge, fcc ou hcp. Ce décalage structural à la conformation plan carré s'accompagne alors d'un décalage spectral des orbitales ayant une composante planaire et dans les états vides.

Les molécules dans l'îlot subissent l'environnement des autres molécules mais aussi l'influence des atomes de brome. En effet, ces derniers sont fortement adsorbés et chargés négativement sur la surface [10]. De plus, aucune molécule sans atomes de brome adjacents n'a été observée, ce qui indique que leur présence pourrait être nécessaire à la stabilisation des complexes chargée. Comme les molécules déposées sont chargées positivement, les atomes de brome pourraient jouer le rôle de contre-ion pour les complexes de ruthénium et rétablir la neutralité d'un tel îlot. La structure du complexe  $\text{Ru}-\text{O}_4$  est très sensible au site d'adsorption. Ces derniers pourraient être imposés par les atomes de brome et par les molécules voisines.

Un calcul classique du champ électrique prenant en compte les charges images dues au

métal montre que la résultante de ce champ est inéquivalente sur les centres des molécules aux sommets par rapport aux centres des molécules intermédiaires. La résultante sur les centre des molécules sommets est deux fois plus faible que la résultante aux centres des molécules intermédiaires. L'effet de ce champ pourrait contribuer au décalage en énergie entre les deux types de molécules dans l'îlot. Ce travail d'analyse est en cours de réalisation.



# Bibliographie

- [1] R. E. Crandall and J. P. Buhler. Elementary function expansions for Madelung constants. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 20 :5497, 1987.
- [2] R. E. Crandall and J. F. Delord. The potential within a crystal lattice. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 20 :2279, 1987.
- [3] P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler. Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 77 :075202, 2008.
- [4] N. Takeuchi, C. T. Chan, and K. M. Ho. Au(111) : A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure. *Phys. Rev. B*, 43 :13899–13906, 1991.
- [5] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :022201, 2010.
- [6] J. Klimeš, David R., and A. Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, 83 :195131, 2011.
- [7] S. Munery, N. Ratel-Ramond, Y. Benjalal, L. Vernisse, O. Guillermet, X. Bouju, R. Coratger, and J. Bonvoisin. Synthesis and Characterization of a Series of Ruthenium Tris( $\beta$ -diketonato) Complexes by an UHV-STM Investigation and Numerical Calculations. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011 :2698–2705, 2011.
- [8] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 57 :1505–1509, 1998.
- [9] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella. Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces : Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100). *Phys. Rev. B*, 85 :155437, 2012.
- [10] S. Gottardi. *Designing molecular nano architectures on metals and on graphene*. PhD thesis, University of Groningen, 2015.





### Étude théorique de la réactivité de la reconstruction $(2 \times 2)$ de l'AlN(0001)

L'utilisation de systèmes moléculaires individuels pouvant jouer le rôle de composants avec des fonctions électroniques ou logiques requiert des interfaces parfaitement contrôlées. Plus précisément, le support sur lequel ces systèmes sont déposés et les électrodes métalliques qui permettent de contacter une molécule individuelle, sont des interfaces qui nécessitent un soin d'élaboration particulier. La croissance d'îlots bidimensionnels (2d) de métaux sur un isolant monocristallin permet de générer des nano-plots 2d pouvant servir de réservoirs d'électrons en minimisant les courants de fuite en surface. Ainsi, il apparaît capital de bien comprendre les modes de croissance des systèmes métal/isolant qui sont à l'heure actuelle mal connus. Ce travail de thèse s'attache à décrire et à expliquer la croissance de différents métaux sur la surface de l'AlN(0001) polaire, qui est un composé nitrure à grand gap, par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans un premier temps, une description approfondie des différentes surfaces du nitrure d'aluminium est présentée. Des calculs DFT ont permis de rationaliser les reconstructions en fonction des conditions expérimentales. La reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> est discutée, puisqu'elle a été observée en microscopie à force atomique. Dans un deuxième temps, le cas du dépôt d'atomes d'or est abordé en connexion avec des résultats expérimentaux. Les calculs DFT donnent un aperçu des mécanismes qui conduisent à la stabilisation d'îlots 2d sur l'AlN. L'adsorption d'or s'accompagne, d'une part, d'un transfert de charge vertical provenant du substrat d'AlN, ce qui satisfait au critère de stabilité électrostatique pour un matériau polaire et, deuxièmement, par des transferts de charges horizontaux reliés aux propriétés acido-basiques locales de la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>. Enfin, des calculs effectués sur deux autres métaux, le magnésium et l'argent, sont exposés. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles stratégies utilisant des substrats polaires pour développer des monocouches métalliques sur des substrats isolants.

Mots-clés : électronique moléculaire, DFT, nitrure, AlN, matériau polaire, interface métal/isolant, Bader.

### Theoretical study of the reactivity of the $(2 \times 2)$ reconstruction of AlN(0001)

The use of individual molecular systems that can act as components with electronic or logical functions requires perfectly controlled interfaces. More precisely, the support on which these systems are deposited and the metal electrodes that allow to contact an individual molecule, are interfaces that require special care in preparation. The growth of two-dimensional (2d) islands of metals on a monocrystalline insulator allows to generate 2d nano-pads that can be used as electron reservoirs by minimizing surface leakage currents. Thus, it is essential to understand the growth modes of metal/insulating systems which are at present poorly known. This work aims at describing and explaining the growth of different metals on the surface of the polar AlN (0001), which is a large gap nitride compound, by calculations based on density functional theory (DFT). In a first step, a detailed description of the various surfaces of the aluminum nitride is presented. DFT calculations permit to rationalize the reconstructions according to the experimental conditions. The  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> reconstruction is discussed, since it was observed by atomic force microscopy. In a second step, the case of the deposit of gold atoms is tackled in connection with experimental results. DFT calculations give an overview of the mechanisms that lead to the stabilization of 2d islands on AlN. The adsorption of gold is accompanied, on the one hand, by a vertical charge transfer from the AlN substrate, which satisfies the electrostatic stability criterion for a polar material and, on the other hand, by horizontal charge transfers related to the local acid-base properties of the  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> reconstruction. Finally, calculations made on two other metals, magnesium and silver, are exposed. These results open the way to new strategies using polar substrates to develop metallic monolayers on insulating substrates.

Keywords: molecular electronics, DFT, nitride, AlN, polar material, metal/insulator interface, Bader.